



HAL
open science

Design de briques moléculaires photo-actives : de la molécule aux matériaux

Nicolas Durand

► **To cite this version:**

Nicolas Durand. Design de briques moléculaires photo-actives : de la molécule aux matériaux. Matériaux. Université Rennes 1, 2021. Français. NNT : 2021REN1S049 . tel-03509381

HAL Id: tel-03509381

<https://theses.hal.science/tel-03509381>

Submitted on 4 Jan 2022

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 de doctorat de

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

Ecole Doctorale n° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

Par

Nicolas DURAND

Design de briques moléculaires photo-actives : de la molécule aux matériaux

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 14 Juin 2021

Unité de recherche : Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), UMR 6226

Rapporteurs avant soutenance :

Philippe GROS
Gilles LEMERCIER

Directeur de recherche, CNRS, L2CM, Université de Lorraine
Professeur, ICMR, Université de Reims

Composition du Jury :

Président : Gilles LEMERCIER

Professeur, IMCR, Université de Reims

Examineurs : Abdou BOUCEKKINE
Philippe GROS
Jean-Pierre MALVAL

Professeur émérite, ISCR, Université de Rennes 1
Directeur de recherche, CNRS, L2CM, Université de Lorraine
Maître de conférences, IS2M, Université de Haute-Alsace

Dir. de thèse : Jean-Luc FILLAUT
Co-dir. de thèse : Huriye AKDAS-KILIÇ

Directeur de recherche, CNRS, ISCR, Université de Rennes 1
Maître de conférences, ISCR, Université de Rennes 1 (Détachée à l'Université Technique d'Yildiz, Istanbul, Turquie)

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, je tiens donc à remercier à remercier Marc FOURMIGUE pour m'avoir accueilli au sein de son établissement. J'adresse mes remerciements à Philippe GROS de l'université de Lorraine et Gilles LEMERCIER de l'université de Reims pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail ainsi que Abdou BOUCEKKINE de l'université de Rennes 1 et Jean-Pierre MALVAL de l'université de Haute-Alsace pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et de nouveau Gilles Lemercier pour l'avoir présidé.

Je tiens à remercier Jean-Luc FILLAUT, Directeur de Recherche et directeur de cette thèse, et Huriye AKDAS-KILIC, maître de conférences et co-directrice de cette thèse, dont l'encadrement d'une qualité aussi bien scientifique et professionnelle qu'humaine a énormément contribué au bon déroulement de cette thèse pendant ces 3 (voir 4) années. Vous avez su me faire confiance malgré mon profil atypique pour ce sujet de thèse et je vous en remercie. Je ne serai jamais assez reconnaissant pour tout le temps passé avec moi et le support apporté, autant au laboratoire qu'en rédaction et enseignement, dans les bons et mauvais moments ainsi que pour tout ce partage de connaissance en matière de synthèse et surtout méthode de purification. Cette amour de la chimie que vous avez su transmettre ainsi que d'autres qualités personnelles font de vous des modèles en tant que chercheur, personne et enseignant.

Je remercie également toutes les personnes sans qui ces travaux ne se seraient pas déroulés. En premier lieu, Jean-Pierre MALVAL (IS2M, Mulhouse) pour la participation aux analyses photophysiques à un et deux-photons, ainsi que pour les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir. Merci à Abdou BOUCEKKINE (ISCR, Rennes) pour les calculs théoriques, qui ont été difficiles à interpréter au départ mais qui nous ont permis une meilleure compréhension des différentes transitions impliquées au sein de nos séries. Merci à Sylvia M. DRAPER (SNIAM, Dublin) pour m'avoir permis d'effectuer un séjour durant ma thèse au sein de votre laboratoire, ce séjour m'a énormément appris au niveau synthèse et mécanismes photophysiques.

Merci à tous mes compagnons de bureau et d'étage. En premier temps, Clément et Lucie (ainsi qu'Etienne qui monopolisait nos sièges) pour votre soutien, ces bons moments, soirée jeux, soirée... Ce fut un plaisir de passer ces trois années à vos côtés. Une pensée pour Churchill (Deborah accessoirement) pour ces moments passés à parler, sorti et à se soutenir, tu es arrivée en dernière année et a su te rendre indispensable au labo autant pour ta joie/bonne humeur que pour ton sens de l'organisation. Un merci particulier au bureau des vieux (Ludo, Manu et Solène) pour ces discussions et moment à blaguer sur tout et n'importe quoi, et promis Ludo je vais m'améliorer aux mots fléchés. Merci à Fabienne et Patrick pour vos anecdotes et moments passés ensemble. Merci à Sozic pour toute ton aide en termes d'enseignement, tu m'as beaucoup fais mûrir à ce niveau et donner envie de continuer sur cette voie (merci pour les bières aussi). Et merci à Anna, Anne-Lise, Barbara, Clément (le grand), Elsa, Jean-Pierre, Pauline et Nicolas, vu comment tu ça a commencé tu feras une excellente thèse, courage.

Je tiens à remercier les personnes qui m'ont supporté pendant cette thèse en commençant par le trio d'acolyte Marie, Marine et Quentin avec qui j'ai passé deux superbes années à parler et faire

la fête (parfois trop). Je remercie aussi mes mentors d'escalade (Tiph et Fabien) pour m'avoir fait découvrir ce sport et donné envie de continuer ainsi que pour nos soirées. Je remercie aussi Coco pour tous ces moments passés depuis l'IUT et surtout en thèse avec des hauts et des bas. Je remercie aussi les doctorants d'ACiD, les fondateurs Medhi, Thomas et particulièrement Barth. J'adresse également mes remerciements aux doctorants qui se sont investis, Lucie, Quentin, Vincent, Simon, Youenn et Tim ainsi que le nouveau bureau, Claire, Marie, Louis, Déborah et Jeanne.

Je tiens également à remercier les personnes que j'ai rencontrées à Dublin. Merci à Robert et Justo, votre sagesse et enseignement m'a permis de mieux comprendre la synthèse de complexes et surtout merci pour votre merveilleux accueil et pour m'avoir fait découvrir la ville (Lunch par exemple). Un grand merci à Lukas pour nos échanges, j'espère que ton séjour en France ne t'a pas trop dépité et que tu as su rebondir. Merci Claire pour les « piggy candies », ton aide, ta bonne humeur, ton accent et surtout pour avoir retrouvé mes produits. Merci Martha, Colin et Xiaoneng pour vos tips et discussion scientifique et autres.

Je tiens finalement à remercier mes amis d'enfance et plus récents : Nathan, Maxime, Sandrine, Marion, Emilie, Emma, Bastien, Quentin, Lena, Corentin, Clément, Juliette, Jeanne, Célestin et Aurélie. Ce travail n'aurait pu être surmonté sans l'aide de ma famille et mes proches. Merci à tous pour votre confiance. Enfin une personne inattendue a su me reconforter à la fin de cette thèse, merci Salomé pour ta positivité et inspiration.

Listes des abréviations

4AP : 4-aminopyridine	LMCT : Transfert de charge du ligand vers le métal
A1P : absorption à un-photon	λ : longueur d'onde
A2P : absorption à deux-photons	λ_{abs} : longueur d'onde maximale d'absorption
A : accepteur	λ_{em} : longueur d'onde d'émission LLCT : transfert de charge de ligand à ligand
bpy : 2,2'-bipyridine	λ_{ex} : longueur d'onde d'excitation
D : donneur	LUMO : Plus basse orbitale moléculaire inoccupée
dcb : acide 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique	MC : centré sur le métal
DCE : 1,2-dichloroéthane	MeCN ou CH ₃ CN : acétonitrile
DCM : dichlorométhane	MeOH : Méthanol
Dmbpy : 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine	MLCT : Transfert de charge du métal vers le ligand
DMF : diméthylformamide	OL : optique linéaire
DMSO : diméthylsulfoxyde	ONL : optique non linéaire
dpp : 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline	OPEF : fluorescence par excitation à un-photon
ϵ : coefficient d'extinction molaire	PeT : transfert d'électrons photo-induit
EtOH : éthanol	PDT : photothérapie dynamique
FRET : transfert d'énergie de type Förster	PF ₆ ⁻ : ion hexafluorophosphate
fs : femtoseconde	Phen : 1,10-Phénanthroline
GM : Goeppert-Mayer	ϕ_{em} : rendement quantique d'émission
HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée	qpy : 4,4' : 2,2'' : 4'', 4'''-quaterpyridine
ICT : transfert de charge intramoléculaire	RMN : Résonance magnétique nucléaire
ILCT : transfert de charge intra-ligand	ROS : espèces réactives de l'oxygène
<i>i</i> Pr ₂ NH : diisopropylamine	Ru : ruthénium
IR : infrarouge	
LDA : diisopropylamidure de lithium	

σ : section efficace d'absorption à deux-photons

σ_{EN} : section efficace intrinsèque

TD-DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

THF : tétrahydrofurane

TPE : excitation à deux-photons

TPEF : fluorescence par excitation à deux-photons

TPIP: photopolymérisation induite à deux-photons

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

w% : pourcentage massique

Table des matières

Table des Figures	7
Table des tableaux.....	13
Introduction générale.....	14
1. Chapitre 1 : Etat de l'art	16
Introduction.....	17
Mesure de la section efficace d'absorption à deux-photons (σ_2).....	18
Design moléculaire	20
Complexes métalliques pour l'optique non-linéaire	21
Design des complexes polypyridyl de Ru(II) pour l'absorption à deux-photons.....	22
Complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme outils pour la fabrication de matériaux	33
Micro-fabrication induite à deux-photons	33
Relargage photo-induit à deux-photons	35
Matériaux polymères actifs à deux-photons.....	37
Activation à deux-photons de complexes polypyridyles de Ru(II) : applications potentielles dans le domaine biomédicale.....	38
Photodéclencheurs à deux-photons pour des composés biologiquement actifs	38
Complexes polypyridyles de Ru(II) pour la bio-imagerie et « sensing » induite à deux-photons .	39
Complexes polypyridyles de Ru(II) comme agents thérapeutiques photo-activables à deux-photons.....	46
Conclusion	55
2. Complexes de ruthénium à ligands bidentes étendus	56
Introduction.....	57
Synthèse des complexes homoleptiques de ruthénium	57
Synthèse des complexes hétéroleptiques de ruthénium.....	58
Synthèse des ligands	61
Synthèse de l'aldéhyde 1	62
Synthèse de l'aldéhyde 2	62
Synthèse de l'aldéhyde 3	65
Couplage de l'aldéhyde à la 2,2'-diméthylbipyridine par une réaction de type Knoevenagel	65
Couplage de l'aldéhyde à la 2,2-diméthylbipyridine par une réaction de type Wadsworth-Emmons	66
Synthèse des complexes de Ruthénium (II)	67
Composé $[\text{RuL}_3]^{2+}$	69

Composé $[\text{RuL}(\text{bpy})_2]^{2+}$	69
Composé $[\text{RuL}_2(\text{bpy})]^{2+}$	70
Caractérisation RMN des ligands.....	70
Caractérisation RMN des complexes.....	72
Conclusion	75
3. Étude des propriétés photophysiques des ligands (L^C , L^D , L^F) et des complexes de ruthénium(II) correspondants.	76
Introduction.....	77
Spectroscopie d'absorption à un-photon.....	77
Ligand bipyridyl disubstitué.....	77
Complexes de ruthénium	84
Spectroscopie d'émission	95
Ligands.....	95
Complexes	96
Conclusion partie monophotonique	100
Spectroscopie d'absorption à deux-photons	100
Ligands.....	101
Complexes	102
Conclusion	108
4. Chapitre 4 : Complexe de ruthénium(II) porteur d'un ligand Bodipy pour la photothérapie dynamique.....	110
Introduction.....	111
Synthèse du complexe de ruthénium (II) ponté à une BODIPY.....	114
Synthèse des BODIPY A-2 et A-3	114
Synthèse des ligands L1 et L2	115
Synthèse du complexe $\text{Ru}(L^C)_2(\mathbf{L1})(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(L^C)_2(\mathbf{L2})(\text{PF}_6)_2$	116
Caractérisation RMN	119
Caractérisations photophysiques	121
Propriétés d'absorption à un-photon.....	121
Propriétés d'émission	122
Conclusion	124
5. Conclusion Générale.....	126
6. Bibliographie.....	130
7. Annexe.....	156

Table des Figures

Figure 1.1 : Comparaison des processus d'absorption à un et deux-photons (exemple de la fluorescéine). (a) La concentration de photons augmente lorsque l'on se rapproche du point focal. L'absorption à un-photon (A1P) entraîne l'excitation d'un même nombre de molécules de fluorescéine excité le long de l'axe z, cela induit une émission de fluorescence verte. A l'inverse, lors de l'excitation à deux-photons dans le proche-IR, seules les molécules se trouvant au point focal sont excités et ainsi émettent une luminescence verte. Adapté de l'article de Ellis-Davies.²⁵ (b) Diagramme de Jablonski simplifié illustrant l'excitation de l'état fondamental (S_0) à l'état excité (S_1) est directe en A1P ($h\nu_1$) et passe par un « état virtuel » en A2P ($h\nu_2$). 18

Figure 1.2 : (a) La méthode Z-scan implique de bouger l'échantillon le long du chemin du faisceau laser (l'axe-z) et de mesurer l'intensité lumineuse au détecteur en fonction de la position de l'échantillon sur cet axe-z.³⁶ (b) Les mesures TPEF nécessitent un laser pulsé. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope, l'émission de l'échantillon est ensuite collecté à 90° et concentré sur l'unité de détection à l'aide de lentille.²⁸ 19

Figure 1.3 : Représentations des différentes « classes » de chromophores pour l'optique non-linéaire. Un système octupolaire peut être décrit comme une structure cubique présentant des groupements donneurs et accepteurs sur ses sommets et la projection de cette structure donne des symétrie de type D_{3h} , D_3 , T_d , D_{2d} . Adapté de l'article de Ledoux I. et al.⁴⁷ 21

Figure 1.4 : (a) Structure de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ **1** et $[Ru(bpy)_2(dcb)]^{2+}$ **2** où dcb est l'acide 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique.⁷¹ (b) Diagramme de Jablonski simplifié des complexes de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. L'absorption à deux-photons se produit entre l'état fondamental (ground state) et les états vibrationnels du premier état excité. Après le processus d'excitation, le fluorophore se désexcite jusqu'au plus bas état d'énergie du premier état excité 1MLCT via des processus vibrationnels, suivi par un croisement inter-système jusqu'au plus bas niveau de l'état triplet du complexe duquel l'émission va se produire. Le processus d'émission qui en résulte est identique pour l'excitation à un et deux-photons. 23

Figure 1.5 : (a) Structures du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (**1**, gauche) et $[Ru(phen)_3]^{2+}$ (**2**, droite). (b) Spectres d'absorption à un-photon (bleu) et à deux-photons (rouge) pour les complexes $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (gauche) et $[Ru(phen)_3]^{2+}$ (droite) dans l'eau. La ligne noir (droite) indique le moment dipolaire calculé pour le complexe portant les phénanthroline. Adapté avec permission de Stark et al.⁷⁴ 24

Figure 1.6 : Structures des complexes de Ru(II) portant des ligands quarterpyridinium étudiés par B.J. Coe et al.⁷⁶ 25

Figure 1.7 : Voies de synthèse des complexes trinuécléaires $RuPt_2$ et heptanucléaires $RuPt_6$ préparées en attachant des fragments Pt(II) 2,2':6,2''-terpyridine (tpy) au cœur Ru(II) 4,4':2,2'' :4'',4'''-quaterpyridine (qpy).⁷⁷ 26

Figure 1.8 : Dispersion de la valeur de section efficace (σ_2) pour les complexes **4**, **9**, **10** et **11**, obtenue par Z-scan. Adapté avec permission.⁷⁷ 26

Figure 1.9 : Structures des complexes de types $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ connectés via des pont π -conjugués à des groupements N-méthyl/N-arylpipridinium.⁷⁸ 27

Figure 1.10 : Structure du complexe **16** dans lequel 6 unités dialkylamine sont connectées via des ponts π -conjugués au cœur $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.⁶⁰ 28

Figure 1.11 : Structure des complexes **17** et **18**.⁷⁹ 29

Figure 1.12 : Représentation du sens des transferts de charge ILCT et MLCT au sein des complexes de ruthénium polypyridyles. Le transfert de charge ILCT est orienté vers le groupement pyridyl dirigé vers le centre métallique (flèches rouges). Le transfert de charge MLCT est orienté en direction du groupement pyridyl et part du métal central (flèches bleues). Les contributions ILCT et MLCT sont donc antagonistes.⁸⁰ 30

Figure 1.13 : Structures des complexes étudiés par Xiao et al. ⁸¹	30
Figure 1.14 : Structures du complexe [Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂ (1) et complexe dinucléaire [(bpy) ₂ Ru(bpy-nT-bpy)Ru(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (19-21) ⁸⁵	32
Figure 1.15 : Représentation schématique d'un processus de microfabrication induit à deux-photons. (a) Une résine photosensible « négative » est ajoutée au goutte-à-goutte sur une lamelle de verre. La focalisation d'un laser pulsé femtoseconde sur la résine entraîne une absorption à deux-photons uniquement au point focal, induisant une réticulation contrôlée dans l'espace. (b) En déplaçant le laser le long de la résine photosensible, une microstructure tridimensionnelle peut être fabriquée. (c) Le substrat est immergé dans un solvant et rincé pour éliminer la résine non réticulée. (d) La microstructure est ainsi récupérée. Adapté avec permission. ¹⁰⁰	34
Figure 1.16 : Diagramme de Jablonski simplifié décrivant les transitions électroniques impliquées dans le relargage photo-induit de ligands, observé dans des complexes de type [Ru(bpy) ₃] ²⁺ : L'état triplet ³ MLCT peut se relaxer de manière radiative via l'émission, de manière non-radiative ou en peuplant l'état triplet ³ MC qui résultera en une augmentation de la labilité du ligand. La diagramme de Jablonski ne prend pas en compte les déformations structurelles et ainsi offre une représentation partielle du système. ¹²³	36
Figure 1.17 : Coordination de la sérotonine avec le complexe [Ru(bpy) ₂ (PMe ₃)(H ₂ O)] ²⁺ et le relargage photo-induit de la sérotonine. Adapté avec permission. ¹³⁵	37
Figure 1.18 : (a) Synthèse et clivage photochimique du Ruthénium contenu dans le gel développé par U. Monkowius et al. (b, c) Micromotifs du gel contenant le Ruthénium effectué par excitation à deux-photons à 80 nm en utilisant un équipement de microfabrication à deux-photons. Bar d'échelle = 100 μm. Adapté avec permission. ¹³⁶	38
Figure 1.19 : Exemples de complexes de ruthénium polypyridyles étudiés pour l'étude de relargage déclenché à deux-photons.	39
Figure 1.20 : (a) Structures des complexes dinucléaires de Ru(II)(tpphz) 26 et 27 . (b) Comparaison des deux méthodes d'imagerie de cellules vivantes MCF-7 préalablement traitées avec le complexe 26 ⁴⁺ . (c and d) Imagerie de temps de vie de cellules MCF-7 traitées avec le complexe 26 ⁴⁺ présentant différents temps de vie dans c) le noyau et d) le cytoplasme. Adapté avec permission. ¹⁴⁹	41
Figure 1.21 : Structure du complexe de ruthénium „modifié par six taurine 28 conçu par Y. Zhang et al. Comme photosensibilisateur spécifique aux lysosomes pour la photothérapie dynamique ciblant les cellules cancéreuses du cerveau. ¹⁵⁰	41
Figure 1.22 : Illustration des réactions de 29 , 30 et 31 avec la GSH, H ₂ O ₂ ou HOCl respectivement. Ces sondes sont initialement non-fluorescentes en raison du processus de transfert d'électron photo-induit (PeT). En présence de GSH, H ₂ O ₂ ou HOCl, le groupement réactif peut être quantitativement séparé et l'émission du complexe de ruthénium est restaurée. L'étape de protonation de 29 dépend du pH de l'organite. Les contre-ions sont le sodium et potassium dans les conditions biologiques. Adapté avec permission. ¹⁵¹	42
Figure 1.23 : Illustration schématique des complexes de ruthénium(II) anthraquinone 32-34 comme sondes luminescentes à deux-photons pour l'imagerie cyclique de l'hypoxie.	43
Figure 1.24 : (a) Imagerie de luminescence par excitation à un (OPM) et deux-photons (TPM) d'une tumeur après incubation avec le complexe 34 (10 μm) pendant 6 h. (b) Les images 3D Z-stacks ont été prises toutes les 3.4 μm en partant du haut vers le bas. (c) Les images 3D Z-stacks d'un sphéroïde intacte. Les images ont été prises avec un objective (x10). λ _{ex} = 460 nm (un-photon) ou 800 nm (deux-photons); λ _{em} 560-680 nm. ¹⁵²	44
Figure 1.25 : Nanodots de carbone (CDs) liés de manière covalente au complexe de ruthénium(II) 35 développé par C.-P. Tan, Z.-W. Mao et al. pour l'imagerie à deux-photons pour le ciblage des lysosomes. Adapté avec permission. ¹⁵⁵	45

Figure 1.26 : Images Z-stacks par excitation à deux-photons de A549 MCTSs après incubation à 10 μm de 35 (a) ou 35@CDs (b) pendant 6 h. La longueur d'onde d'excitation a été fixée à 810 nm. Echelle : 200 μm . Adapté avec permission. ¹⁵⁵	46
Figure 1.27 : Illustration schématique de la PDT induite à deux-photons via les mécanismes de type I et type II.....	47
Figure 1.28 : Etapes principales de la synthèse du TLD1433. ¹⁶⁵	47
Figure 1.29 : (a) Structure de 36 . Images des cellules de gliome F98 avant (b) et après (c) irradiation à deux-photons (puissance du laser = 300 mW) réalisée sur une cellule à 740 nm pendant 5 min. Adapté avec permission. ¹⁶⁶	48
Figure 1.30 : Structure des complexes de Ru(II) 37-39 liés à des porphyrines. Adapté avec permission. ^{167,168}	49
Figure 1.31 : Voie de synthèse du métallacycle Ru-Pt hétérométallique 40 proposé par P. Stang, H. Chao et al.. ¹⁷²	50
Figure 1.32 : Structures des complexes 41 et 42 qui diffèrent par la présence de groupements methoxy ou hydroxy en périphérie. ¹⁷⁵	51
Figure 1.33 : (a) Structure de 43 . (b) Le taux de cellules viables en fonction de la concentration d'incubation du complexe 43 dans les MCTSs après une excitation à un-photon (bleu), excitation à deux-photons (rouge) et sans excitation (noir). Excitation à un photon : irradiation avec une LED (20 mW.cm ⁻²) à 450 nm pendant 10 min ; excitation à deux-photons : irradiation avec un laser (100 mW, 100 fs) à 830 nm pendant 3 min. (c) Comparaison des images Z-stacks des cellules HeLa (un-photon : OPM, deux-photons : TPM) après incubation avec 43 pendant 8 h. Adapté avec permission. ¹²⁰	53
Figure 1.34 : Le PS Ru(II) conjugué à l'albumine sérique humaine 44 et à l'HSA (aa312 à 324). ¹⁷⁹	54
Figure 1.35 : (a) Structure des complexes 45-47 . (b) Evolution des cellules HeLa avec 45 après une irradiation à un-photon (400 nm, A1P) et deux-photons (800 nm, A2P), montrant la pénétration de ce PS dans les lysosomes par endocytose. Adapté avec permission. ¹⁸¹	55
Figure 2.1 : Représentation des principales voies de synthèse du complexe homoleptique [Ru(L)3] ²⁺ .	58
Figure 2.2 : Voies de synthèse les plus usuelles pour les complexes de ruthénium bis-hétéroleptiques. L et L1 représentent des ligands bidentates différents.....	59
Figure 2.3 : Principales voies de synthèse des complexes de ruthénium tris-hétéroleptiques contenant trois ligands bidentés (L1, L2 et L3) différents.	59
Figure 2.4 : Structures génériques des complexes visés.	60
Figure 2.5 : Rétrosynthèse des ligands cibles.....	61
Figure 2.6 : Représentation des trois aldéhydes synthétisés.	62
Figure 2.7 : Synthèse de l'aldéhyde 1	62
Figure 2.8 : Voie de synthèse de l'aldéhyde 2	62
Figure 2.9 : Synthèse du produit 6	63
Figure 2.10 : Synthèse du produit 7	63
Figure 2.11 : Synthèse du produit 8	64
Figure 2.12 : Synthèse de l'aldéhyde 2	64
Figure 2.13 : Voie de synthèse de l'aldéhyde 3	65
Figure 2.14 : Voies de synthèse des différents ligands.	66
Figure 2.15 : Voie de synthèse du composé 14	67
Figure 2.16 : Différentes voies de synthèse du complexe hétéroleptique de type [RuL ₂ (bpy)] ²⁺	68
Figure 2.17 : Voie de synthèse du complexe homoleptique de type [Ru ₃] ²⁺	69
Figure 2.18 : Voie de synthèse du complexe hétéroleptique de type [RuL(bpy)] ²⁺	69
Figure 2.19 : Voie de synthèse du complexe hétéroleptique de type [RuL ₂ (bpy)] ²⁺	70

Figure 2.20 : Spectre RMN ^1H du ligand L^{C} dans le CD_2Cl_2	71
Figure 2.21 : Représentation de deux molécules (A et B) modèle afin de comparer la différence de déplacement chimique des protons de la double liaison en fonction des groupements donneurs et accepteurs.	72
Figure 2.22 : Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_3]^{2+}$ dans l'acétone d-6.....	73
Figure 2.23 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone-d6 de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et des trois complexes portant le ligand L^{C}	74
Figure 3.1 : Spectre d'absorption du ligand L^{D} réalisé dans une cuve de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.....	78
Figure 3.2 : Représentation des orbitales moléculaires (HOMO-2 à LUMO+2) du ligand L^{D}	79
Figure 3.3 : Spectres d'absorption du ligand L^{F} et L^{D} réalisés dans une cuve de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.....	80
Figure 3.4 : Représentation des orbitales moléculaires (HOMO-2 à LUMO+1) du ligand L^{D} et du ligand L^{F} (HOMO-4 à LUMO+2).	81
Figure 3.5 : Spectres d'absorption des différents ligands réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.....	82
Figure 3.6 : Représentation des orbitales moléculaires des ligands L^{C} (HOMO-4 à LUMO+2), L^{D} (HOMO-2 à LUMO+2) et L^{F} (HOMO-4 à LUMO+2).	83
Figure 3.7 : Spectres d'absorption du complexe homoleptique $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ et du ligand L^{D} réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.	84
Figure 3.8 : Représentation des orbitales moléculaires du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_3]^{2+}$ (HOMO-2 à LUMO+3).	85
Figure 3.9 : Spectres d'absorption des complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_n(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et du ligand L^{D} réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.	86
Figure 3.10 : Représentation des orbitales moléculaires du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (HOMO-4 à LUMO+3).	88
Figure 3.11 : Spectres d'absorption des complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_3(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et du ligand L^{F} réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.	89
Figure 3.12 : Représentation des orbitales moléculaires du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (HOMO-4 à LUMO+3).	90
Figure 3.13 : Représentations des orbitales moléculaires du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_3]^{2+}$ (HOMO-8 à LUMO+2)..	91
Figure 3.14 : Spectres d'absorption des complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_3(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et du ligand L^{C} réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à des concentrations de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.	92
Figure 3.15 : Représentations des orbitales moléculaires du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (HOMO-6 à LUMO+3).	93
Figure 3.16 : Représentations des orbitales moléculaires du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_3]^{2+}$ (HOMO-7 à LUMO+2).	94
Figure 3.17 : Spectres d'émission des ligands réalisés à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} dans le dichlorométhane à température ambiante.	95
Figure 3.18 : Spectres d'émission des complexes $\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_x(\text{bpy})_{3-x}(\text{PF}_6)_2$ et du ligand L^{D} réalisés à des concentrations de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante et sous atmosphère inerte.....	96

Figure 3.19 : Diagramme énergétique caractérisant la luminescence du complexe $[Ru(L^D)_3](PF_6)_2$	97
Figure 3.20 : (a) Spectres d'émission des complexes réalisés à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} mol.L ⁻¹ à température ambiante et sous atmosphère inerte des complexes $[Ru(L^C)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ et du ligand L^C (n = 1, 2 ou 3) (à gauche) et des complexes $[Ru(L^F)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ et du ligand L^F (n = 1, 2 ou 3) (à droite).....	98
Figure 3.21 : Evolution du rendement quantique d'émission (Φ_{em}) en fonction du nombre de ligand L étendus et du type de ligand (L^C , L^D et L^F).	99
Figure 3.22 : Spectres d'absorption à un-photon (rouge) et à deux-photons (bleu) du ligand L^D réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L ⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante. .	101
Figure 3.23 : Spectres d'absorption à un-photon (rouge, A1P) et à deux-photons (bleu, A2P) du ligand L^C (a) et L^F (b) réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L ⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante.	102
Figure 3.24 : (a) Spectres d'absorption à un-photon (rouge) et à deux-photons (bleu) du complexe $[Ru(L^D)_3](PF_6)_2$ réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L ⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante. (b) Spectres d'absorption à deux-photons du complexe $[Ru(L^D)_3](PF_6)_2$ et du ligand L^D réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L ⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante.	102
Figure 3.25 : Spectres d'absorption à deux-photons du complexe $[Ru(L^D)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ (n = 1, 2 ou 3) et du ligand L^D réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L ⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante.	103
Figure 3.26 : (a) Spectres d'absorption à deux-photons du complexe $[Ru(L^C)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ (n = 1, 2 ou 3) et du ligand L^C réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L ⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante. (b) Spectres d'absorption à deux-photons du complexe $[Ru(L^F)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ (n = 1, 2 ou 3) et du ligand L^F réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L ⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante.	104
Figure 3.27 : Evolution de la section efficace en fonction du nombre de ligand L étendu et du type de ligand.	105
Figure 3.28 : Evolution de la section efficace intrinsèque de chaque composé en fonction de la taille du chemin conjugué.....	107
Figure 4.1 : Diagramme de Jablonski simplifié de la génération en oxygène singulet avec un PS. GS est l'état fondamental (S_0). S_1 est l'état excité singulet du PS. T_1 est l'état triplet du PS. 1O_2 est l'état excité singulet de l'oxygène. 3O_2 est l'état triplet de l'oxygène.	111
Figure 4.2 : Complexes de ruthénium synthétisés par les équipes de J. Zhao et S.M Draper. ^{221,241} ...	112
Figure 4.3 : Spectres d'absorption des principaux composants des tissus biologiques : eau, mélanine, protéine, hémoglobine (Hb), oxyhémoglobine (HbO2). Adapté selon la thèse de J. Ogien. ²⁴²	113
Figure 4.4 : Diagramme de Jablonski simplifié et hypothétique de la génération en oxygène singulet par excitation à deux-photons avec le complexe $[Ru(L^C)_2(L^D)]^{2+}$. GS est l'état fondamental (S_0). 1MLCT est l'état excité singulet du transfert de charge du métal vers le ligand basé sur Ru(II). 1IL est l'état excité singulet du transfert de charge intraligand centré sur la BODIPY. 3MLCT est l'état excité triplet du transfert de charge du métal vers le ligand centré sur Ru(II). 3IL est l'état excité triplet du transfert de charge intraligand centré sur la BODIPY. 1O2 est l'état excité singulet de l'oxygène. 3O2 est l'état triplet de l'oxygène.....	114
Figure 4.5 : Complexe de ruthénium ciblé.	114
Figure 4.6 : Voie de synthèse du composé A-3. (a) DCM, Et3N, BF3.Et2O, rdt : 26.2 %. (b) N-Iodosuccinimide, DCM, RT, 1 h, rdt : 90 %. (c) TMSA, iPr2NH, Pd(PPh3)2Cl2, PPh3, CuI, 16 h, 80 °C, rdt : 90 %. (d) THF, Bu4NF, -78 °C, 1 h, rdt 80 %. Toutes les étapes ont été réalisées sous argon. Rdt = rendement.....	115

Figure 4.7 : Voie de synthèse du ligand L1 et du composé B-2.....	115
Figure 4.8 : Voie de synthèse du ligand L2.....	116
Figure 4.9 : Voie de synthèse du complexe Ru1. (a) toluene, L1 (1 eq.), reflux, 16 h, rdt : 60 %. (b) DMF, LC (2 eq.), LiCl (10 eq.), reflux, 16 h, rdt : 15 %. (c) DMF, L1 (1 eq.), reflux, 16 h, rdt : 30 %. (d) DMF, LC (2 eq.), reflux, 16 h, rdy : 40 %. Toutes les étapes ont été réalisées sous argon. Rdt = rendement...	117
Figure 4.10 : Voie de synthèse du complexe Ru2 . (a) THF/ <i>i</i> Pr ₂ NH, A-4 , Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , PPh ₃ , CuI, 60 °C, 16 h, yield : 0 %. Cette étape a été réalisée sous argon. Rdt = rendement.	117
Figure 4.11 : Voie de synthèse n°1 du complexe Ru2 . (a) toluene, L2 (1 eq.), reflux, 16 h, rdt : 60 %. (b) DMF, L^c (2 eq.), reflux, 16 h, rdt < 2 %. Toutes les étapes ont été réalisées sous argon. Rdt = rendement.	118
Figure 4.12 : Voie de synthèse n°2 du complexe Ru2 . (a) CH ₃ CN, L^c (1 eq.), reflux, 12 h, rdt :. (b) CH ₃ CN, hu (< 250 nm), rdt : 80 %. (c) THF/DCE (1 :1), L^c , 70 °C, 24 h, rdt : 60 %. (d) DMF : DCE (1 :1), L2 , 140 °C, 48 h, rdt : 20 %. Toutes les étapes ont été réalisées sous argon. Rdt = rendement.....	119
Figure 4.13 : Spectre RMN ¹ H dans l'acétone-d ₆ des complexes [Ru(L^c) ₂ (bpy)](PF ₆) ₂ , [Ru(L^c) ₂ (L2)](PF ₆) ₂ et [Ru(bpy) ₂ (L2)](PF ₆) ₂	120
Figure 4.14 : (a) Spectre RMN ¹⁹ F du complexe Ru2 (376 MHz, acetone-d ₆ , 20°C). (b) Spectre RMN ¹¹ B du complexe Ru2 (128 MHz, acetone-d ₆ , 20 °C)	121
Figure 4.15 : Spectres d'absorption des complexes Ru0 , Ru2 et RuC réalisés dans des cuves de quartz (l = 1 cm) à des concentrations de l'ordre de 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante.	122
Figure 4.16 : Spectres d'émission du complexe Ru2 réalisés à des concentrations de l'ordre de 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante et sous atmosphère inerte (a) sous excitation à 430 nm, (b) sous excitation à 515 nm.	122
Figure 4.17 : Comparaison des spectres d'absorption et d'excitation normalisés du complexe Ru2 . Les spectres d'excitation ont été enregistrés avec (a) λ _{em} = 675 nm et (b) λ _{em} = 570 nm dans le dichlorométhane à une concentration de 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ à température ambiante.	123
Figure 4.18 : Proposition d'un diagramme de Jablonski simplifié permettant de rendre compte des propriétés optiques linéaire du complexe [Ru(L^c) ₂ (L2)] ²⁺ . GS est l'état fondamental (S ₀). ¹ MLCT est l'état excité singulet du transfert de charge du métal vers le ligand basé sur Ru(II). ¹ IL est l'état excité singulet du transfert de charge intraligand centré sur la BODIPY. ³ MLCT est l'état excité triplet du transfert de charge du métal vers le ligand centré sur Ru(II). ³ IL est l'état excité triplet du transfert de charge intraligand centré sur la BODIPY.	123
Figure 4.19 : Exemples de ligands à base de phénanthroline.	125

Table des tableaux

Tableau 2.1 : Déplacements chimiques en ppm des principaux protons (partie aromatique) des ligands dans le CDCl ₃	71
Tableau 2.2 : Tableau récapitulatif des différences de déplacements chimiques entre les deux protons de la double liaison (Δ). ²²⁵⁻²³⁰	72
Tableau 3.1 : Tableau des propriétés d'absorption des ligands et leurs calculs TD-DFT correspondants.	83
Tableau 3.2 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe [Ru(L ^D) ₃] ²⁺ pour chaque niveau d'énergie.....	85
Tableau 3.3 : Seuils d'absorption des transitions MLCT des complexes [Ru(L ^D) _n (bpy) _{3-n}](PF ₆) ₂ (n = 1, 2 ou 3)	87
Tableau 3.4 : Tableau des propriétés d'absorption des complexes [Ru(L ^D) _n (bpy) _{3-n}](PF ₆) ₂ (n = 1 ou 3) et leurs calculs TD-DFT correspondants.	87
Tableau 3.5 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe [Ru(L ^D)(bpy) ₂] ²⁺ pour chaque niveau d'énergie.	88
Tableau 3.6 : Tableau des propriétés d'absorption des complexes [Ru(L ^F) _n (bpy) _{3-n}](PF ₆) ₂ (n = 1 ou 3) et leurs calculs TD-DFT correspondants	89
Tableau 3.7 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe [Ru(L ^F)(bpy) ₂] ²⁺ pour chaque niveau d'énergie.	90
Tableau 3.8 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe [Ru(L ^F) ₃] ²⁺ pour chaque niveau d'énergie.....	91
Tableau 3.9 : Tableau des données d'absorption des complexes [Ru(L ^C) _n (bpy) _{3-n}](PF ₆) ₂ (n = 1 ou 3) et leurs calculs TD-DFT correspondants.	92
Tableau 3.10 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe [Ru(L ^C)(bpy) ₂] ²⁺ pour chaque niveau d'énergie.	93
Tableau 3.11 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe [Ru(L ^C) ₃] ²⁺ pour chaque niveau d'énergie.....	94
Tableau 3.12 : Tableau des données spectroscopiques d'absorption et d'émission des ligands dans le dichlorométhane à température ambiante.	96
Tableau 3.13 : Tableau des données spectroscopiques des complexes [Ru(L ^D) _n (bpy) _{3-n}](PF ₆) ₂ (n = 1, 2 ou 3) dans le dichlorométhane à température ambiante, [c] = 10 ⁻⁵ M.	97
Tableau 3.14 : Tableau des données spectroscopiques d'absorption et d'émission des complexes [Ru(L ^C) _n (bpy) _{3-n}](PF ₆) ₂ , [Ru(L ^F) _n (bpy) _{3-n}](PF ₆) ₂ et des ligands L ^C et L ^F (n = 1, 2 ou 3).....	100
*Tableau 3.15 : Tableau des données spectroscopiques à un et deux-photons et d'émission des différents ligands.....	102
Tableau 3.16 : Tableau des données spectroscopiques d'absorption à un et deux-photons et d'émission des complexes [Ru(L ^D) _n (bpy) _{3-n}](PF ₆) ₂ (n = 1, 2 ou 3) et du ligand L ^D	103
Tableau 3.17 : Tableau des données spectroscopiques d'absorption à un et deux-photons et d'émission des complexes [Ru(L ^C) _n (bpy) _{3-n}](PF ₆) ₂ , [Ru(L ^F) _n (bpy) _{3-n}](PF ₆) ₂ (n = 1, 2 ou 3) et des ligands L ^C et L ^F	105
Tableau 3.18 : Tableau représentant les sections efficaces intrinsèques et le N _{eff} en fonction du nombre de ligand autour du métal et le type de ligand L.....	106
Tableau 4.1 : Optimisation des conditions réactionnels de Ru2	118

Introduction générale

L'absorption à deux-photons (A2P), phénomène d'optique non-linéaire dans lequel une molécule absorbe simultanément deux photons de faible énergie (de fréquence identique ou différente), fait l'objet d'une attention considérable, tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique, en raison d'avantages reconnus tels que le contrôle spatio-temporel de l'excitation, une excellente résolution tridimensionnelle ainsi qu'une profondeur de pénétration accrue des tissus ou des matériaux. Ces avantages répondent aux prérequis pour des applications prometteuses de la science des matériaux à la médecine, telles que la limitation optique, la microfabrication, la bio-imagerie et la thérapie photodynamique.

Les sections efficaces à deux-photons (qui caractérisent leur capacité à absorber quasi simultanément deux photons) de la plupart des molécules sont petites, ce qui les rend difficilement utilisables pour les applications souhaitées. Par conséquent, un des principaux enjeux pour les chimistes intéressés par ces domaines est le développement de molécules et de matériaux présentant des sections efficaces d'absorption à deux-photons utiles aux longueurs d'onde des lasers disponibles. Si la plupart des études portent sur des molécules purement organiques, il a été montré que la chimie de coordination constitue une approche précieuse pour concevoir des complexes ayant une activité non-linéaire intéressante. Les complexes organométalliques et de coordination présentent en effet une grande variété de propriétés électroniques qui peuvent contribuer à l'activité en optique non linéaire (ONL). Par exemple, les complexes de coordination possédant des ligands hétérocyclique-azotés, tels que des phénanthrolines, bipyridines et leurs dérivés ont reçu une attention particulière du fait de leurs propriétés photophysiques et photochimiques, généralement associées aux transferts de charge du métal vers les ligands (MLCT), transfert de charge des ligands vers le métal (LMCT), essentiellement présents dans les complexes métalliques possédant un nombre d'oxydation élevé, les transferts de charge de ligand à ligand (LLCT) au-delà des transferts de charge intra-ligand (ILCT).

Parmi ces familles de composés, l'une a plus particulièrement fait l'objet d'études, tant au niveau fondamental que pour des applications, en particulier dans les domaines de la bio-imagerie et de la thérapie photodynamique. Il s'agit de la famille des complexes de ruthénium(II) polypyridyle, famille qui a fait l'objet de nombreuses études en optique linéaire, voire en optique non linéaire de second ordre, s'appuyant sur le fait que les propriétés du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et de ses dérivés sont étroitement liées à la génération de diverses classes d'états excités, lors de l'absorption de photons d'énergie appropriée.

Dans l'ensemble, ces travaux illustrent l'importance de la nature des ligands pour les propriétés d'A2P des complexes de ruthénium diimine. Diverses études ont été consacrées à l'impact que l'insertion de substituants donneurs et accepteurs d'électrons sur les ligands bipyridines pourrait avoir sur les réponses en A2P des complexes de ruthénium(II) polypyridyle. Une hypothèse admise est qu'un apport à l'A2P est directement lié à la redistribution intramoléculaire des charges qui aurait lieu entre les ligands, de la périphérie vers les unités bipyridines et plus largement vers le noyau métallique au sein des complexes de ruthénium(II) polypyridyl. L'optimisation des ligands est donc une étape pertinente pour améliorer ces propriétés d'A2P. Pourtant, les relations entre les propriétés en A2P et les structures moléculaires des complexes de ruthénium portant des ligands diimines restent en grande partie non établies. Ces relations sont au cœur de ce manuscrit.

Nous aborderons dans un premier chapitre bibliographique, la notion d'optique non-linéaire et l'intérêt de l'introduction de complexes de coordination pour atteindre des sections efficaces plus importantes. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux différents composés organométalliques à base de ruthénium rapportés jusqu'à ce jour dans la littérature, ainsi que leurs différentes applications en lien avec l'ONL.

Dans le deuxième chapitre nous décrirons la synthèse de bipyridine à pont conjugué étendu entre un groupement donneur et accepteur. Nous nous intéresserons également à la synthèse de leurs complexes de ruthénium hétéro et homoleptiques respectifs ainsi qu'à leur caractérisation en résonance magnétique nucléaire.

Le chapitre 3 sera consacré à l'étude photophysique des ligands et complexes ainsi qu'aux études théoriques effectuées sur ces molécules. Nous essaierons de comprendre les différences et impact que peuvent avoir les ligands sur les propriétés d'absorption à un et deux-photons ainsi que sur les spectres d'émission.

Le chapitre 4 sera l'occasion de traiter de la synthèse d'un nouveau complexe de ruthénium pour la photothérapie dynamique en collaboration avec le groupe de S. M. Draper basé à Trinity College en Irlande. Nous développerons ainsi les différentes stratégies de synthèses pour obtenir le composé désiré. Nous finirons par l'étude en résonance magnétique nucléaire ainsi que propriétés photophysiques à un-photon de ce nouveau composé.

1. Chapitre 1 : Etat de l'art

Introduction

L'absorption à deux-photons (A2P),¹ un phénomène d'optique non-linéaire dans lequel une molécule absorbe simultanément deux photons de faible énergie (de fréquence identique ou différente), a fait l'objet d'une attention considérable, tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique, en raison de ses avantages par rapport aux procédés basés sur une absorption à un photon. Ces avantages comprennent la capacité de contrôle spatio-temporel de l'excitation, une excellente résolution tridimensionnelle ainsi qu'une profondeur de pénétration accrue des tissus ou des matériaux, tout en diminuant la détérioration et les dommages que subiront matériaux et échantillons biologiques. Ces avantages répondent aux prérequis pour des applications prometteuses, de la science des matériaux à la médecine, telles que la limitation optique,^{2,3} la microfabrication,⁴⁻⁹ les micromachines,¹⁰ le traitement et stockage de données en 3 dimensions,¹¹⁻¹⁶ la bio-imagerie¹⁷ et la thérapie photodynamique.¹⁸⁻²¹

L'absorption à deux photons désigne l'absorption quasi simultanée de deux photons d'une énergie $h\nu$ ou d'une énergie $h\nu_1$ et $h\nu_2$ pour accéder à un état excité d'énergie $2h\nu$ ou $h\nu_1 + h\nu_2$ (Figure 1.1).¹ La somme des énergies de ces photons correspond à celle normalement requise pour exciter le fluorophore en utilisant le procédé classique d'absorption à un photon de haute énergie. Il convient de noter que les procédés à deux photons nécessitent une intensité instantanée extrêmement élevée.²²⁻²⁴ Pour atteindre le flux de photons élevé nécessaire aux effets non linéaires souhaités, on utilise une lumière pulsée (au lieu d'un éclairage à ondes continues). En outre, le faisceau laser est focalisé sur un volume limité par diffraction, à l'aide d'un objectif de microscope à ouverture numérique (NA). En concentrant les photons à la fois dans le temps et dans l'espace, la probabilité d'absorption de plusieurs photons est considérablement accrue. D'autre part, comme l'excitation à deux photons utilise une lumière de plus grande longueur d'onde, elle est moins dommageable pour les matériaux ou les cellules vivantes, ce qui limite les problèmes associés au blanchiment et à la dégradation des matériaux absorbeurs.

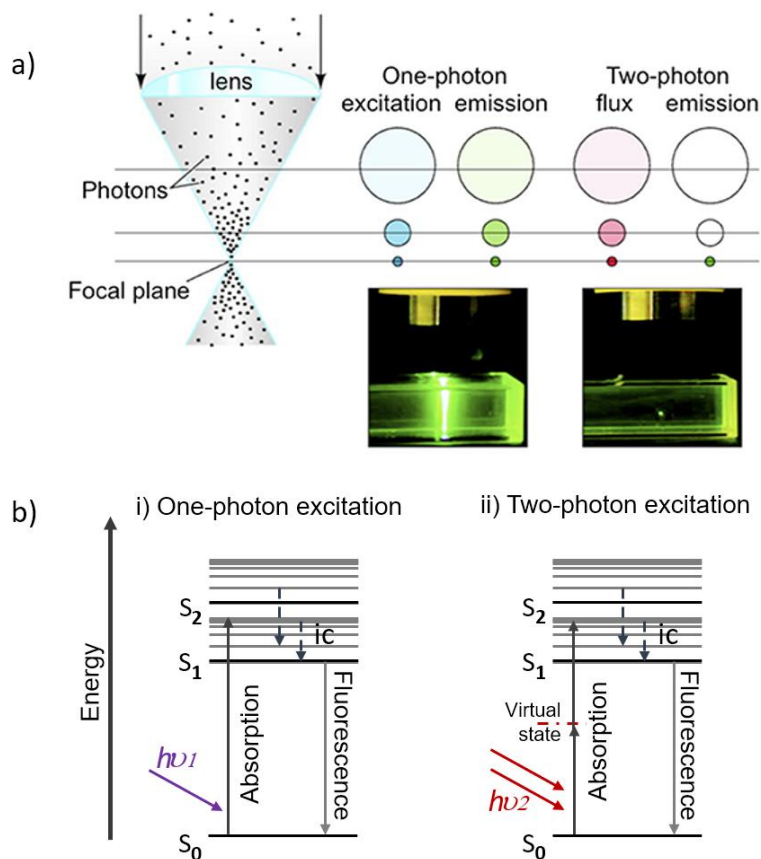


Figure 1.1 : Comparaison des processus d'absorption à un et deux-photons (exemple de la fluorescéine). (a) La concentration de photons augmente lorsque l'on se rapproche du point focal. L'absorption à un-photon (A1P) entraîne l'excitation d'un même nombre de molécules de fluorescéine excitée le long de l'axe z, cela induit une émission de fluorescence verte. A l'inverse, lors de l'excitation à deux-photons dans le proche-IR, seules les molécules se trouvant au point focal sont excitées et ainsi émettent une luminescence verte. Adapté de l'article de Ellis-Davies.²⁵ (b) Diagramme de Jablonski simplifié illustrant l'excitation de l'état fondamental (S_0) à l'état excité (S_1) est directe en A1P ($h\nu_1$) et passe par un « état virtuel » en A2P ($h\nu_2$).

Le taux de transition pour l'absorption à deux photons est faible et proportionnel au carré de l'intensité lumineuse utilisée pour l'excitation, où σ_2 est la section efficace d'absorption à deux photons, une valeur qui est proportionnelle à la partie imaginaire du tenseur 3D d'hyperpolarisabilité du second ordre χ .²⁶ σ_2 est exprimé en GM (Goeppert-Mayer, $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$).¹ σ_2 , comme le coefficient d'extinction molaire ϵ en A1P (absorption à un-photon) représente la probabilité d'atteindre l'état excité suite à l'absorption de photons.

Mesure de la section efficace d'absorption à deux-photons (σ_2)

La détermination de la section efficace σ_2 en absorption à deux-photons est le paramètre permettant de définir la capacité d'un échantillon à être excité par deux photons. L'open aperture Z-scan²⁷ et la fluorescence par excitation à deux-photons (TPEF)^{28,29} combinés à une utilisation de lasers pulsés sont les méthodes les plus utilisées pour déterminer ce facteur. Cependant, les valeurs de σ_2 obtenues par ces méthodes doivent être interprétées et comparées avec une attention particulière puisque ces valeurs peuvent différer jusqu'à un certain ordre de grandeur.³⁰⁻³³ En outre, il est important de souligner que les données obtenues dans différents laboratoires sont extrêmement difficiles à comparer en raison de la diversité des techniques de mesure, des lasers pulsés utilisés et des conditions expérimentales. Des facteurs externes, non liés à la molécule, tels que la durée de la source

laser pulsée, la fluctuation spatiale et temporelle du faisceau laser ou la longueur d'onde utilisée pour le processus d'excitation, peuvent avoir un impact significatif sur l'A2P d'un système.

La technique Z-scan (Figure 1.2-a) est réalisée en balayant l'échantillon le long de l'axe d'un faisceau laser et la transmittance est enregistrée en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la position du point focal.²⁷ Deux grandeurs mesurables liées au Z-scan peuvent être mesurées : l'absorption non-linéaire (ANL) et la réfraction non-linéaire (RNL). Ces paramètres sont associés à la partie imaginaire et réelle de la susceptibilité du 3^{ème} ordre $\chi^{(3)}$ et fournissent des informations précieuses sur les propriétés à deux-photons du matériau. Le Z-scan est largement utilisé pour caractériser des matériaux en raison de sa simplicité, de sa grande sensibilité et de sa théorie bien élaborée. De plus, cette méthode permet d'analyser des échantillons fluorescents et non-fluorescents mais il faut également faire preuve de prudence lors de l'utilisation de cette méthode. En effet, le Z-scan peut être affecté par d'autres effets non-linéaires, qui dominent l'absorption à deux-photons à forte intensité.^{30,34-37} Il est ainsi essentiel d'avoir une parfaite connaissance des caractéristiques du faisceau laser (puissance, fréquence de répétition, durée et forme des impulsions...).

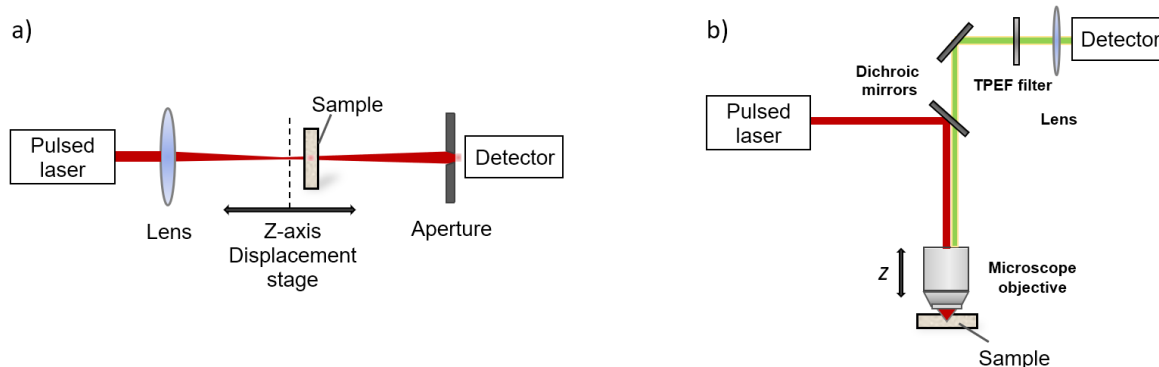


Figure 1.2 : (a) La méthode Z-scan implique de bouger l'échantillon le long du chemin du faisceau laser (l'axe-z) et de mesurer l'intensité lumineuse au détecteur en fonction de la position de l'échantillon sur cet axe-z.³⁶ (b) Les mesures TPEF nécessitent un laser pulsé. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope, l'émission de l'échantillon est ensuite collectée à 90° et concentrée sur l'unité de détection à l'aide de lentille.²⁸

Une autre approche pour déterminer les sections efficaces à deux-photons est la fluorescence par excitation à deux-photons (TPEF), dans laquelle un faisceau à haute-intensité excite un échantillon via l'A2P (Figure 1.2.b). Pour que la TPEF soit une méthode efficace de mesure d'A2P, l'échantillon doit être luminescent : son émission est directement comparée à celle d'autres molécules fluorescentes (fluorescéine, rhodamine...) pour lesquelles la section efficace à deux-photons est connue. La section efficace d'excitation à deux-photons (σ_{TPE}) d'une sonde est définie comme le produit du rendement quantique de luminescence à deux-photons (η_2) et de la section efficace d'absorption à deux-photons (σ_2) (Equation 1).

$$\sigma_{TPE} = \eta_2 \cdot \sigma_2 \quad (1)$$

Il est important d'introduire qu'il n'y a pas de différences entre les spectres d'émission en OPEF (fluorescence par excitation à un-photon) et TPEF, qui sont indépendants de la longueur d'onde de l'excitation. L'intensité du signal TPEF pour chaque longueur d'onde mesurée permet de reconstruire

le spectre TPA d'un matériau donné. Le TPEF nécessite généralement de faibles concentrations du composé étudié et d'un laser pulsé fs de faible puissance (dans la gamme 10^{-4} - 10^{-5} mol.L⁻¹ et jusqu'à 100 GW cm⁻², respectivement). Il est crucial pour une détermination précise de la σ_2 de vérifier la dépendance quadratique de l'intensité de la fluorescence par rapport à la puissance d'excitation du laser afin de garantir un processus d'A2P exclusif. En effet, lorsque l'énergie d'excitation est proche de la bande d'absorption d'énergie inférieure, l'absorption d'un photon (A1P) devient dominante en raison de la puissance d'excitation élevée du laser pulsé et induit une augmentation drastique de l'intensité de la fluorescence, ce qui surestime la σ_2 .

Design moléculaire

L'un des principaux enjeux de l'A2P est de trouver de nouveaux systèmes moléculaires dotés de capacités d'absorption à deux-photons efficaces. En effet, les sections efficaces à deux-photons de la plupart des molécules sont très petites, généralement de l'ordre de 1 GM ou moins. Par conséquent, un effort intense a été consacré au développement de molécules et de matériaux présentant de grandes sections efficaces d'absorption à deux-photons aux longueurs d'onde des lasers disponibles, afin d'éviter l'utilisation de lasers trop puissants, qui pourraient entraîner des effets indésirables sur les matériaux ou les tissus biologiques.³⁸⁻⁴⁴ Les expériences et les calculs théoriques ont fourni des orientations utiles pour la conception de molécules organiques conjuguées à forte section d'absorption à deux-photons (σ_2) en :

- étendant le système conjugué entre les unités D et A (D = donneur et A = accepteur)
- augmentant la force des interactions donneur-accepteur tout en préservant la planéité et la rigidité du noyau π -conjugué pour le transfert de charge dans les composés organiques π -conjugués
- incorporant des chromophores multi ou quadripolaires dans une structure moléculaire.³⁷⁻⁴⁵ La tendance générale est que les composés quadripolaires et octupolaires symétriques présentent généralement une A2P accrue par rapport aux analogues dipolaires (figure 3).⁴⁶

De nombreux travaux ont montré que l'A2P est fortement influencée par la redistribution de charge intramoléculaire photoinduite qui se produit entre les extrémités et le centre des systèmes conjugués multipolaires.^{39,42,45} En effet, il y a eu un intérêt croissant pour les systèmes octupolaires qui résultent soit de la projection d'une structure cubique le long d'un axe C_3 donnant lieu aux symétries D_{3h} ou D_3 , soit de la fusion de celle de la charge dans le barycentre conduisant aux symétries D_{3h} , D_3 , T_d ou D_{2h} .

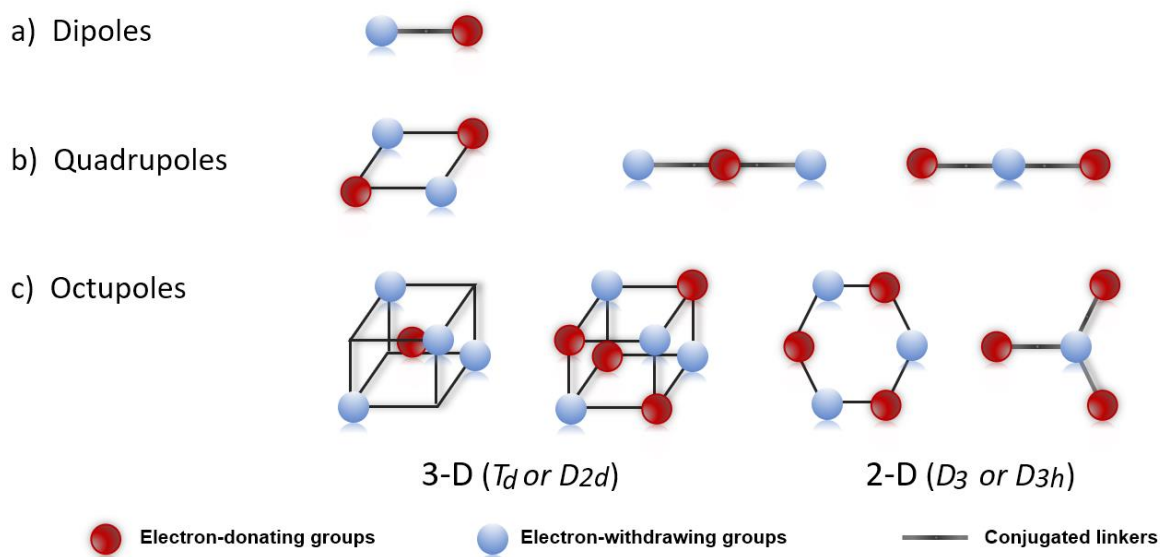


Figure 1.3 : Représentations des différentes « classes » de chromophores pour l'optique non-linéaire. Un système octupolaire peut être décrit comme une structure cubique présentant des groupements donneurs et accepteurs sur ses sommets et la projection de cette structure donne des symétries de type D_{3h} , D_3 , T_d , D_{2d} . Adapté de l'article de Ledoux I. et al.⁴⁷

Complexes métalliques pour l'optique non-linéaire

La chimie de coordination est une approche judicieuse pour concevoir des complexes ayant une activité non-linéaire intéressante.⁴⁸⁻⁵¹ Les complexes organométalliques et de coordination présentent une grande diversité de structures moléculaires, une possibilité d'une grande stabilité environnementale et une grande variété de propriétés électroniques qui contribuent à l'activité en ONL. Les complexes métalliques possèdent en particulier d'intenses bandes d'excitation dans les basses énergies tel que le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT), le transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) essentiellement présents dans les complexes métalliques possédant un nombre d'oxydation élevé et le transfert de charge intra-ligand (ILCT). De plus, des matériaux multifonctionnels impliquant des complexes métalliques, *e.g.* en combinant l'optique non-linéaire avec des propriétés magnétiques, optiques ou électriques peuvent être envisagés.^{52,53}

Parmi le large choix des complexes métalliques étudiés, les complexes de coordination possédant des ligands hétérocycliques-azotés, tels que des phénanthrolines, bipyridines et leurs dérivés ont reçu une attention particulière en tant que chromophores pour fabriquer des matériaux avec des propriétés en optique non-linéaire. Cet intérêt provient majoritairement de leurs propriétés photophysiques et photochimiques qui sont généralement associées aux bandes d'excitation intenses MLCT et ILCT. De plus, ces propriétés photophysiques et photochimiques peuvent être modifiées en modifiant la nature et le nombre de ligands pyridyl ou polypyridyl autour du métal central. De plus, ces ligands bipyridyl sont d'excellentes briques pour la synthèse de push-pull, ainsi que des complexes métalliques octupolaires^{54,55} de symétrie D_3 comme le $[M(\text{bpy})_3]^{n+}$ ou tétraédrique de symétrie D_{2d} comme le $[M(\text{bpy})_2]^{n+}$.^{48,56-59} L'insertion de substituants électro-donneur ou électro-accepteur sur le ligand bipyridine amène à une distribution moléculaire asymétrique, qui peut entraîner une forte augmentation de la réponse en ONL. Le rôle de l'ion métallique est fondamental dans la détermination de cette augmentation en raison de la coordination qui induit une forte hausse des transferts de charge

à l'état excité.⁵⁹ Enfin, les réponses en ONL sont améliorées dans le cas de systèmes multipolaires grâce à la multiplication des excitations ILCT multidirectionnelles et des transitions MLCT, à une énergie relativement basse.^{51,59-63}

Design des complexes polypyridyl de Ru(II) pour l'absorption à deux-photons

L'intérêt pour les complexes polypyridyl de Ru(II) est dû à la richesse de leurs propriétés photochimiques, photophysiques et électrochimiques, ainsi que, plus récemment découvertes, à leurs propriétés photobiologiques, qui sont facilement modulables par des voies synthétiques bien établies. Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et ses dérivés ont été largement étudiés dans les domaines de la photocatalyse,⁶⁴ la conversion de l'énergie solaire,⁶⁵ la détection de luminescence,⁶⁶ l'imagerie⁶⁷ ou la photothérapie.^{68,69} Quel que soit le domaine, les propriétés du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et de ses dérivés sont étroitement liées à la génération de diverses classes d'états excités, lors de l'absorption de photons d'énergie appropriée.⁷⁰

F. Castellano, J. R. Lakowicz *et al.* ont été les premiers à démontrer que les états excités MLCT des composés bipyridyl de Ru(II) peuvent être générés par des procédés multi-photons (Figure 1.4-b).⁷¹ Les mesures de la photoluminescence en régime permanent et résolue dans le temps résultant de l'excitation à deux-photons (TPE) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1** et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcb})]^{2+}$ **2** où dcb est l'acide 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique (Figure 1.4-a), ont été obtenues en étudiant les spectres d'émission et les durées de vie de ces complexes. Sur la gamme de longueurs d'onde 820-900 nm, les deux complexes ont montré une excitation à deux-photons, révélée par la dépendance quadratique de l'intensité d'émission sur la puissance incidente. Des mesures d'émission en régime permanent et résolues dans le temps, effectuées à l'aide d'un laser Ti/saphir à verrouillage de mode femtoseconde (90 fs FWHM) comme source d'excitation (régime permanent : fréquence de répétition de 80 MHz ; émission résolue dans le temps : fréquence de répétition de 80 kHz (~1 mW)) ont révélé que l'excitation à deux-photons de chaque complexe entraînait les mêmes spectres d'émission et les mêmes décroissances mono-exponentielles que celles observées pour l'excitation à un-photon à diverses températures dans différents solvants. La section efficace d'A2P, $4,3 \times 10^{-50}$ GM ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$)¹ a été déterminée pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'eau avec une excitation à 880 nm en utilisant la rhodamine B comme référence. Les tentatives de mesure de la section efficace en A2P de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcb})]^{2+}$ ont échoué en raison de la photoluminescence extrêmement faible obtenue.

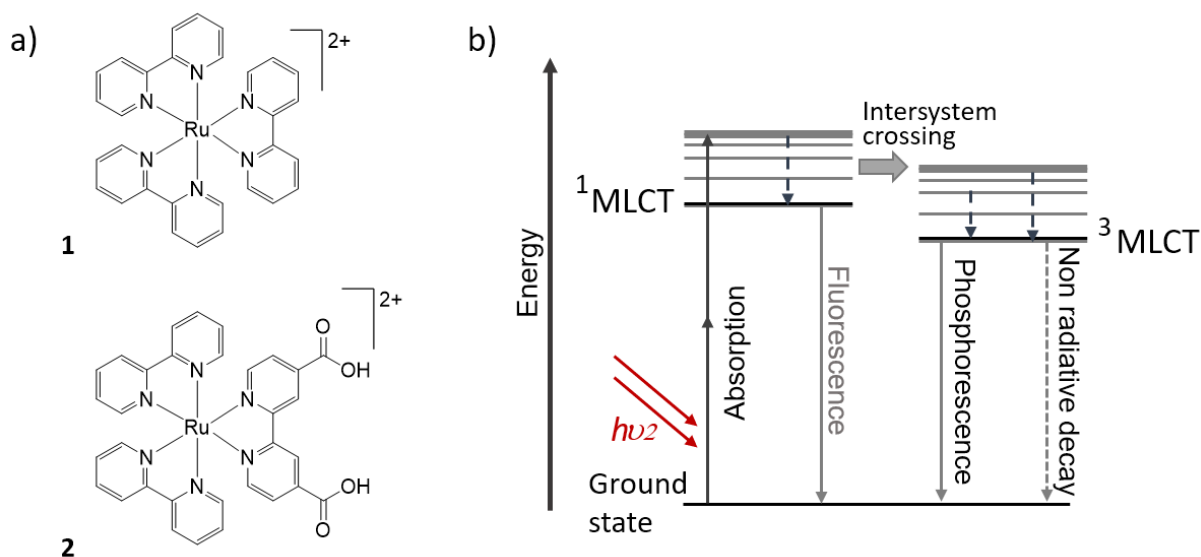


Figure 1.4 : (a) Structure de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ **1** et $[Ru(bpy)_2(dcb)]^{2+}$ **2** où dcb est l'acide 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique.⁷¹ (b) Diagramme de Jablonski simplifié des complexes de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. L'absorption à deux-photons se produit entre l'état fondamental (ground state) et les états vibrationnels du premier état excité. Après le processus d'excitation, le fluorophore se désexcite jusqu'au plus bas état d'énergie du premier état excité 1MLCT via des processus vibrationnels, suivi par un croisement inter-système jusqu'au plus bas niveau de l'état triplet du complexe duquel l'émission va se produire. Le processus d'émission qui en résulte est identique pour l'excitation à un et deux-photons.

Quelques années plus tard, Yamagishi a évalué les propriétés de fluorescence à deux-photons du complexe $[Ru(dpp)_3](ClO_4)$ (dpp : 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline, ClO_4 : perchlorate) à une excitation de 830 nm.⁷² Il convient de noter que le spectre d'absorption à deux-photons est déplacé de façon hypsochrome (vers le bleu) comparativement au spectre d'absorption à un-photon. Ce déplacement vers le bleu est lié aux règles de sélection de la parité, qui favorisent l'excitation à des niveaux d'énergie supérieurs aux transitions respectives induites par un-photon.⁷³

Les relations entre les propriétés en A2P et les structures moléculaires des complexes de ruthénium portant des ligands diimines restent en grande partie non établies. Dans un article très récent (2018), A. Rebane *et al.* ont étudié l'absorption à deux-photons du Ruthénium(II) tris(2,2'-bipyridine) ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$) **1** et du Ruthénium(II) tris(1,10-phénanthroline) ($[Ru(phen)_3]^{2+}$) **3** (Figure 1.5).⁷⁴ Le spectre d'A2P de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ présente une bande intense ($\lambda_{max} \approx 885$ nm), presque deux fois la longueur d'onde de l'absorption à un photon (OPA) attribué à la bande d'excitation 1MLCT (450 nm) ainsi que deux bandes beaucoup plus faibles à 800 nm et à 740 nm. La section efficace d'A2P (σ_2) a été estimée à 56 GM (dans l'eau). Une nette diminution de cette section efficace a été observée lorsque des solvants moins polaires étaient utilisés ($\sigma_2 = 32$ GM dans le DMSO ; $\sigma_2 = 27$ GM dans l'ACN ; $\sigma_2 = 26$ GM dans le DCM).

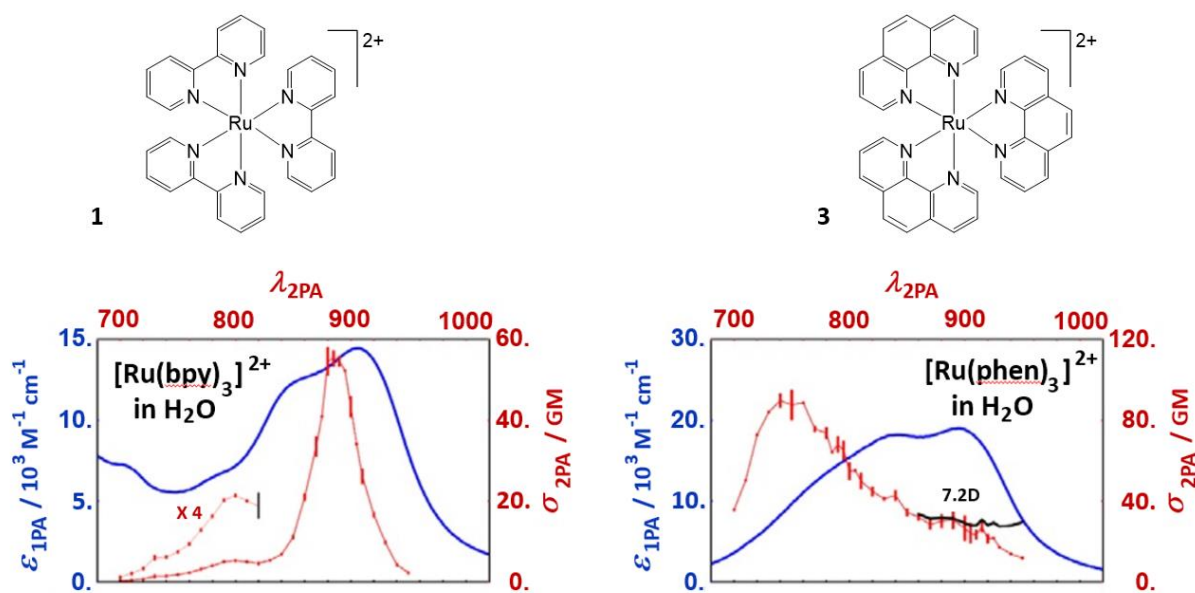


Figure 1.5 : (a) Structures du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (1, gauche) et $[Ru(phen)_3]^{2+}$ (2, droite). (b) Spectres d'absorption à un-photon (bleu) et à deux-photons (rouge) pour les complexes $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (gauche) et $[Ru(phen)_3]^{2+}$ (droite) dans l'eau. La ligne noire (droite) indique le moment dipolaire calculé pour le complexe portant les phénanthroline. Adapté avec permission de Stark et al.⁷⁴

Le spectre d'A2P de $[Ru(phen)_3]^{2+}$ semble très différent. Il présente un profil large avec un λ_{max} autour de 750 nm, qui est très décalé vers le bleu par rapport au maximum correspondant en A1P à la bande 1MLCT (450 nm). La section efficace de cette bande est de 83 GM, dans l'eau, ce qui est supérieur au complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ($\sigma_2 = 56$ GM). Enfin, les valeurs de section efficace indiquent une diminution beaucoup plus faible que celle du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ lorsque des solvants moins polaires sont utilisés ($[Ru(phen)_3]^{2+}$: $\sigma_2 = 93$ GM dans le DMSO ; $\sigma_2 = 73$ GM dans le MeCN ; $\sigma_2 = 54$ GM dans le DCM).

Au vu de ces résultats, les auteurs ont suggéré que les différences entre les spectres d'A2P des complexes $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et $[Ru(phen)_3]^{2+}$, compte tenu de leurs spectres d'A1P presque similaires, résulteraient de règles de sélection de parité alternatives pour les deux complexes, en fonction des différences structurales de l'état fondamental. L'état fondamental du complexe $[Ru(phen)_3]^{2+}$ semblerait proche de la symétrie D_3 attendue. Ainsi, les absorptions à un et deux-photons seraient mutuellement exclusives : les absorptions à un-photon sont permises entre des parités opposées, et les absorptions à deux-photons sont permises entre des parités identiques. Les observations pour $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, en particulier la bande intense à 885 nm, indiquent qu'il n'y a pas de limitation de sélection, dans ce cas. Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse selon laquelle le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ adopte une géométrie D_3 déformée à l'état fondamental, même dans des solvants relativement non polaires, ce qui peut résulter de la plus grande flexibilité des ligands bipyridine par rapport aux ligands phénanthroline.⁷⁵

La nature des ligands contribue aux propriétés d'A2P des complexes de ruthénium diimine. L'optimisation de ces ligands est donc une étape pertinente pour améliorer ces propriétés d'A2P. Diverses études ont été consacrées à l'impact que l'insertion de substituants donneurs et accepteurs d'électrons sur les ligands bipyridines pourrait avoir sur les réponses en A2P des complexes de ruthénium(II) polypyridyl.

B. J. Coe *et al.* ont étudié le comportement en A2P d'une série de complexes de Ru(II) contenant des ligands N-méthyl/aryl-2,2':4,4'':4',4' ''-quaterpyridinium (Figure 1.6).⁷⁶ Les paramètres d'optiques non linéaires ont été déterminés à l'aide de mesures par Z-scan à 750 nm (250 Hz et des pulses d'environ 700 μ J à 775 nm), dans le DMF. Cette longueur d'onde a été choisie pour éviter une absorption excessive à un-photon.

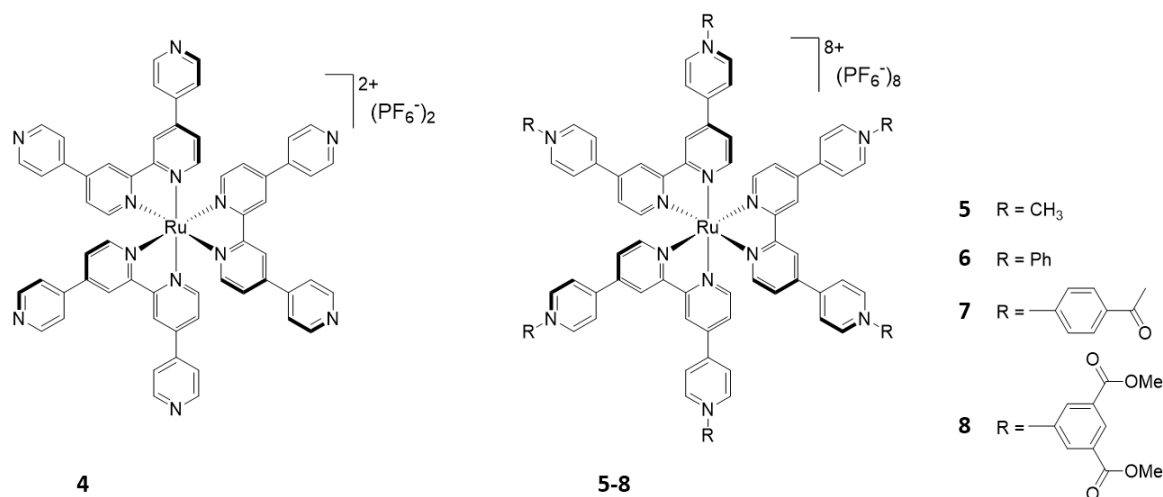


Figure 1.6 : Structures des complexes de Ru(II) portant des ligands quaterpyridinium étudiés par B.J. Coe *et al.*.⁷⁶

Les mesures Z-scan de ces complexes de Ru(II) ont donné des sections efficaces en A2P (σ_2) d'environ 62-180 GM. La comparaison des valeurs de section efficace pour **5-8** et **4** (Figure 1.6) a révélé l'importance de la redistribution des charges entre la périphérie et le noyau métallique des molécules dans cette série de complexes. En fait, en l'absence de groupes donneurs d'électrons périphériques, ces complexes de ruthénium ne présentent aucune transition ILCT, mais plutôt des transitions MLCT étendues. Tous les composés de pyridinium présentent des sections efficaces en A2P qui sont au moins d'un ordre de grandeur plus élevées que pour le complexe **4** ($\sigma_2 = 5$ GM) à 750 nm.

Dans une étude plus récente, B. J. Coe *et al.* ont rapporté les sections efficaces en A2P (σ_2) des complexes trinocléaires RuPt₂ et heptanucléaires RuPt₆ synthétisés en attachant des fragments de Pt(II) 2,2':6',2''-terpyridine (tpy) au complexe Ru(II) 4,4':2,2'':4'',4'''-quaterpyridine (qpy) (Figure 1.7).⁷⁷ Ces valeurs de sections efficace en A2P ont été obtenues en utilisant la technique Z-scan sur la plage 650-900 nm, ce qui permet également d'obtenir les parties réelles et imaginaires de la seconde hyperpolarisabilité γ . Les valeurs absolues de σ_2 mesurées pour **11** (301 ± 23 GM) et **9** (523 ± 35 GM) sont beaucoup plus importantes que celles des complexes parents **10** et **4** (83 ± 5 GM et 159 ± 17 GM respectivement). Les valeurs relativement élevées pour ces complexes RuPt₂ trinocléaires et RuPt₆ heptanucléaires ont révélé l'incidence de la « platination » et du nombre accru de ramifications sur ces propriétés d'A2P.

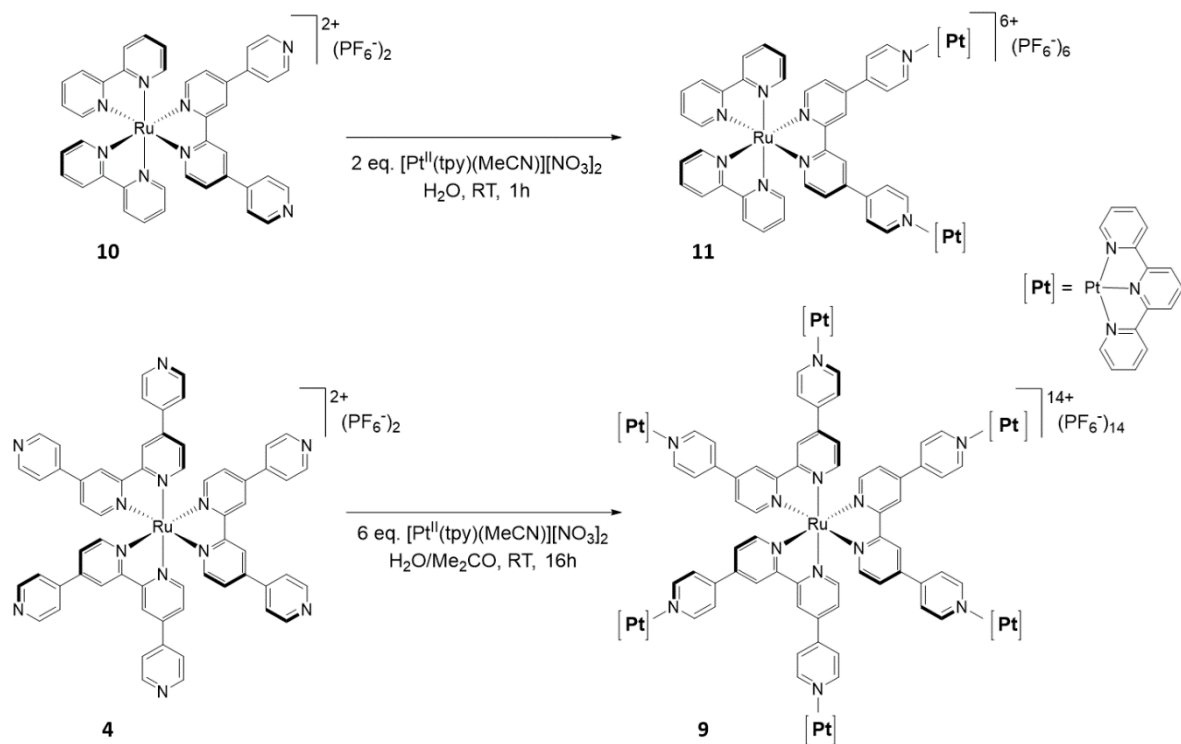


Figure 1.7 : Voies de synthèse des complexes trinocléaires RuPt_2 et heptanocléaires RuPt_6 préparées en attachant des fragments $\text{Pt}(\text{II})$ 2,2':6,2''-terpyridine (tpy) au cœur $\text{Ru}(\text{II})$ 4,4':2,2'':4'',4'''-quaterpyridine (qpy)..⁷⁷

Les différences signalées dans les valeurs de σ_2 évaluées par Z-scan pour **4**, (5 ± 3 GM) à 750 nm^{76} et (159 ± 17 GM) à 818 nm ,⁷⁷ respectivement, sont significatives de la dispersion de ces valeurs sur la plage 650-900 nm, comme l'illustre la Figure ci-dessous.

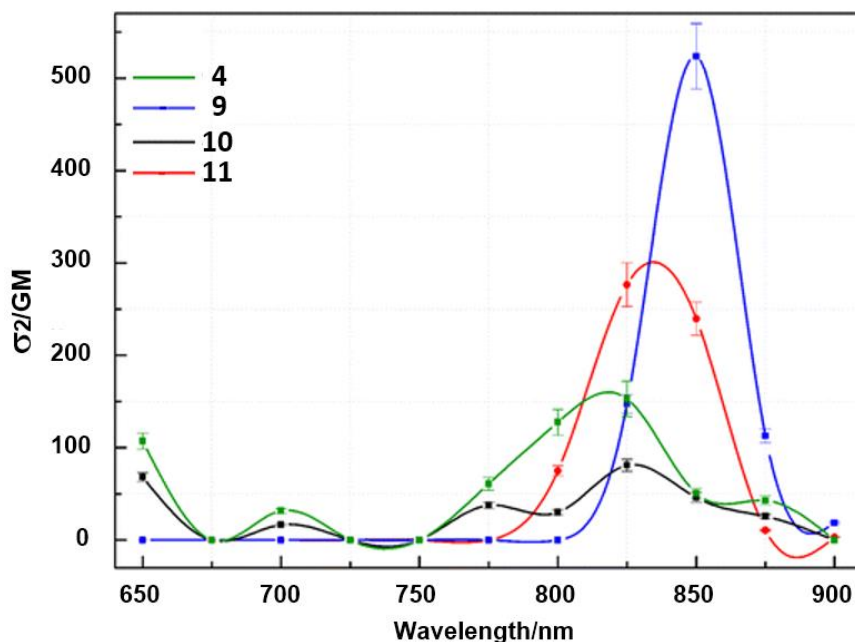


Figure 1.8 : Dispersion de la valeur de section efficace (σ_2) pour les complexes **4**, **9**, **10** et **11**, obtenue par Z-scan. Adapté avec permission.⁷⁷

Le même groupe a étudié les effets de la longueur de la chaîne de polyéthylène sur les propriétés d'A2P des complexes de ruthénium(II) contenant des groupements pyridiniums électroattracteurs (Figure 1.9).⁷⁸

L'extension des systèmes π des ligands dans les complexes augmente la section efficace (σ_2) d'environ 24 fois en partant de **5** (Figure 1.6) à **12** jusqu'à **15** (Figure 1.9). Le remplacement du groupement méthyle par un groupement phényle provoque une augmentation proche de 2 des valeurs de section efficace, comme nous pouvons l'observer pour **12** $\sigma_2 = 720 \pm 90$ GM et **13** $\sigma_2 = 1200 \pm 50$ GM, par exemple.

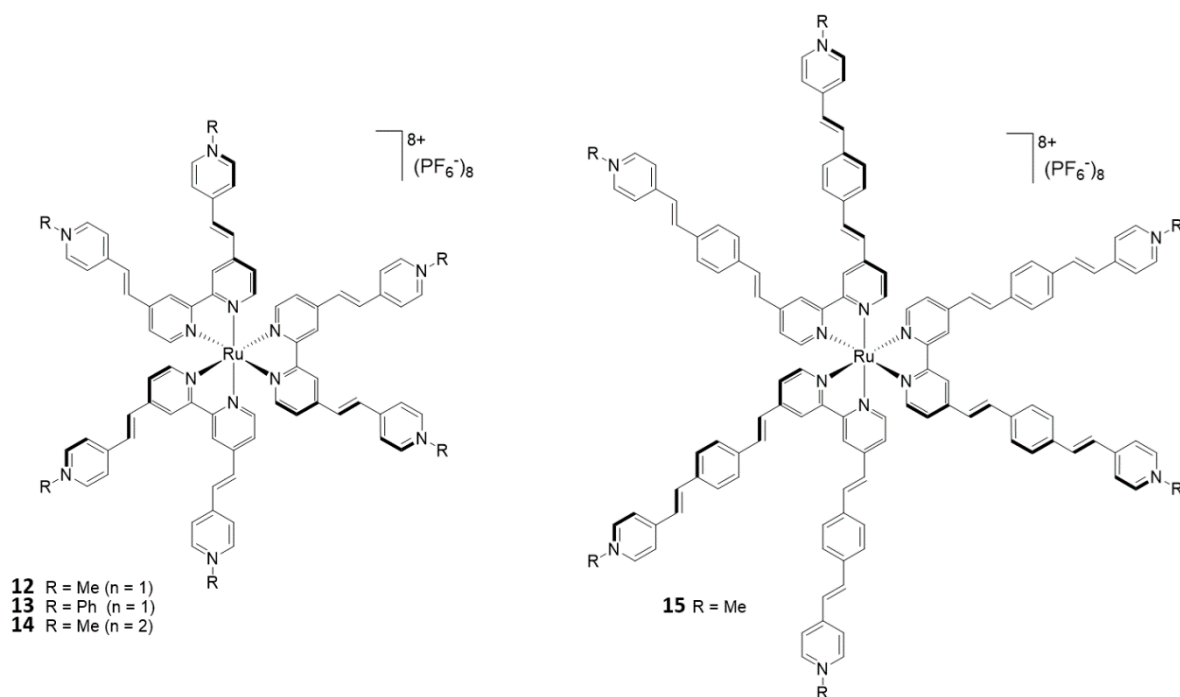


Figure 1.9 : Structures des complexes de types $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ connectés via des pont π -conjugués à des groupements *N*-méthyl/*N*-arylpyridinium.⁷⁸

Pour leur part, Le Bozec *et al.* ont démontré que les propriétés optiques linéaires et non-linéaires (ONL) sont non seulement fortement influencées par la longueur des ponts π -conjugués, mais aussi par la nature des groupements terminaux. Ils ont rapporté une valeur de σ_2 d'environ 2200 GM pour le complexe **16** (Figure 1.10), dans lequel le centre Ru(II) est connecté via des ponts π -conjugués à des groupements *N*-dialkylamine.⁶⁰ Cette valeur, obtenue par des mesures Z-scan à 750 nm, est donc supérieure aux valeurs les plus élevées qui ont été déterminées pour les dérivés du pyridinium, par Coe *et al.*⁷⁶ Cette observation indique que le remplacement d'un groupement accepteur d'électrons (*N*-méthylpyridinium) par un groupement donneur d'électrons (di-*n*-butylamino) augmente fortement l'activité en A2P des complexes polypyridyl de Ru(II).

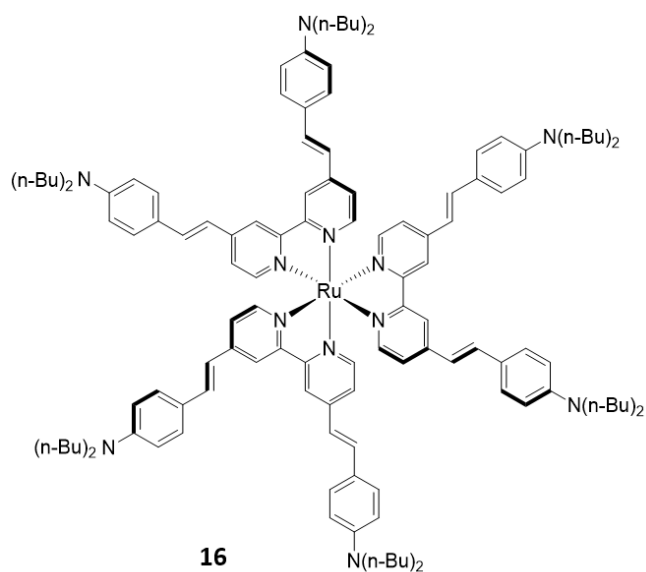


Figure 1.10 : Structure du complexe **16** dans lequel 6 unités dialkylamine sont connectées via des ponts π -conjugués au cœur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.⁶⁰

Enfin, considérons les travaux de G. Lemerrier *et al.* qui ont déterminé des valeurs de section efficace de 90 GM à 750 nm et 120 GM à 830 nm, respectivement pour les dérivés du complexe $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ **17** et **18** (Figure 1.11) comportant six substituants fluorényle, en utilisant la méthode TPEF.⁷⁹ Le complexe **18** diffère de **17** par la présence d'une triple liaison entre la 1,10-phénanthroline et le groupement bifluorène. Les valeurs relativement modestes décrites sont probablement attribuables à la conjugaison limitée ainsi qu'à la torsion « inter-annular » au sein des ligands étendus.

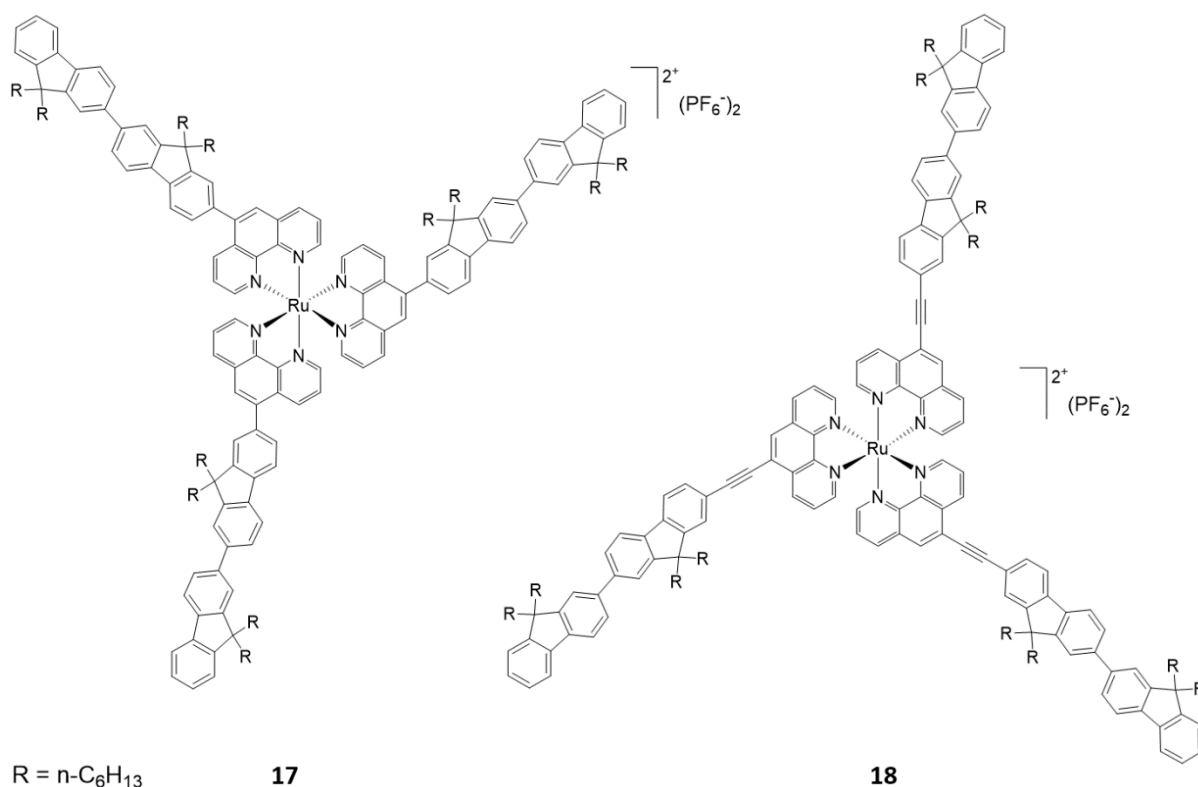


Figure 1.11 : Structure des complexes **17** et **18**.⁷⁹

Dans l'ensemble, ces travaux illustrent l'importance de la redistribution intramoléculaire des charges qui a lieu entre la périphérie et le noyau métallique des molécules. Enfin, les études de H. Le Bozec *et al.*⁶⁰ ou de B. J. Coe *et al.*⁷⁶, entre autres, soulignent le rôle important du noyau métallique non seulement comme modèle, mais aussi pour sa participation directe à l'activité ONL des complexes polypyridyl. Bien sûr, la coordination induit une forte augmentation du caractère de transfert de charge à l'état excité, ce qui améliore les propriétés d'absorption des complexes à deux photons par rapport à celles des ligands libres. Le rôle du noyau métallique, cependant, n'est pas encore totalement élucidé. En particulier, les contributions antagonistes de l'ILCT et de la MLCT (Figure 1.12) ne permettent pas de rationaliser pleinement tous les résultats expérimentaux, lorsque les sections efficaces de divers complexes métalliques de polypyridyl sont comparées. Même des distorsions mineures de la symétrie octupolaire D_3 ainsi qu'une délocalisation étendue à travers le centre métallique devraient vraisemblablement être envisagées pour expliquer ces différences.

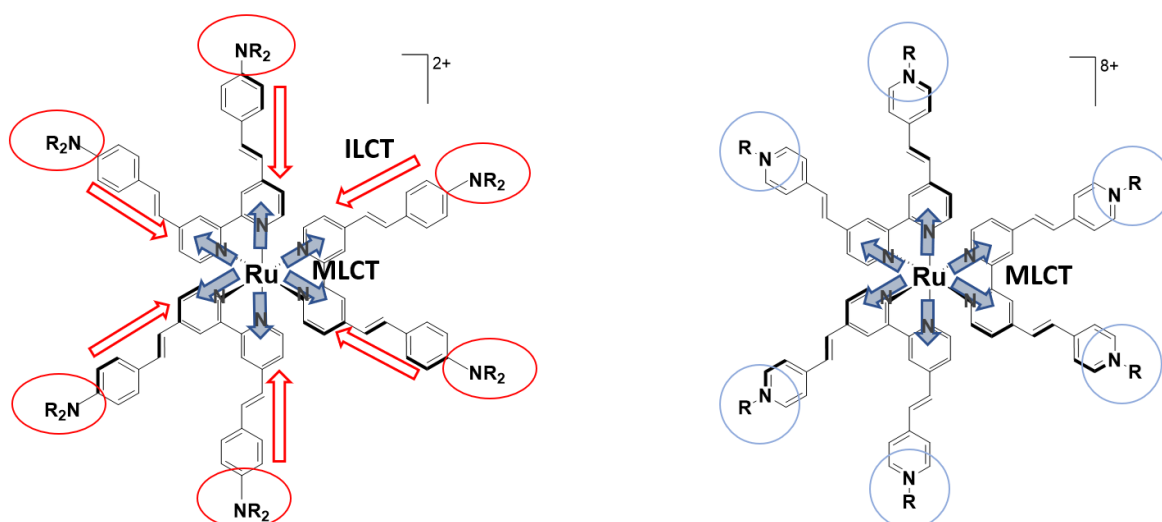


Figure 1.12 : Représentation du sens des transferts de charge ILCT et MLCT au sein des complexes de ruthénium polypyridyles. Le transfert de charge ILCT est orienté vers le groupement pyridyl dirigé vers le centre métallique (flèches rouges). Le transfert de charge MLCT est orienté en direction du groupement pyridyl et part du métal central (flèches bleues). Les contributions ILCT et MLCT sont donc antagonistes.⁸⁰

À notre connaissance, très peu d'études ont porté sur les propriétés d'A2P des complexes de Ru(II) de 2, 2' : 6', 2''-terpyridine (tpy, N[^]N[^]N), 6-phényl-2, 2'-bipyridine (quasi-tpy, N[^]N[^]C) ou leurs dérivés. Xiao *et al.* ont décrit une série de complexes Ru(II) avec des ligands mixtes (N[^]N[^]N) et (N[^]N[^]C) (Figure 1.13),⁸¹ dans laquelle les ligands tpy ou quasi-tpy agissent comme des unités acceptrices reliées à un groupement carbazole agissant comme groupe donneur.

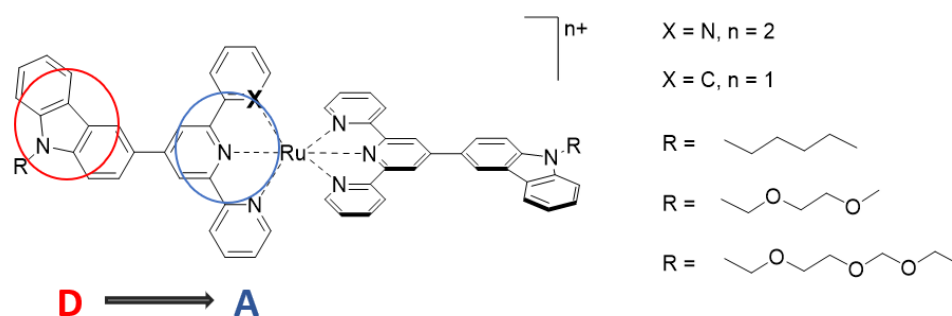


Figure 1.13 : Structures des complexes étudiés par Xiao *et al.*⁸¹

Les valeurs de section efficace de ces complexes ont été mesurées par des techniques de Z-scan, dans le DMSO, en utilisant des impulsions laser femtoseconde (680-1080 nm, 80 MHz, 140 fs). Les valeurs de σ_2 rapportées des complexes de Ru(II) cyclométallés ($X = C$; 3888 à 4747 GM) sont évidemment plus importantes que celles de leurs analogues non cyclométallés ($X = N$; de 1427 à 3766 GM). Ces observations pourraient suggérer que le remplacement d'un azote par un carbanion augmente considérablement la densité électronique autour de l'ion métallique, ce qui renforce le transfert de charge intramoléculaire global, et donc la réponse ONL des complexes, comme observé précédemment.⁸²

Plusieurs voies synthétiques pour la synthèse de complexes polypyridyl-ruthénium hétéroleptiques ont été décrites,⁸³ alors que les propriétés en A2P des complexes tris(bipyridyl) Ru(II) hétéroleptiques qui peuvent contenir plus d'une fonction ont été beaucoup moins étudiées. Dans l'article de Coe *et al*,⁷⁷ des valeurs de section efficace maximales de 83 ± 5 GM pour **10** et 59 ± 17 GM pour **4** (Figure 1.7) ont été observées. Cela pourrait indiquer que le passage du complexe hétéroleptique $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (**10**) au complexe homoleptique $[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$ (**4**) entraîne une augmentation significative de la section efficace en A2P. Toutefois, cette observation doit être modérée en tenant compte des valeurs de section efficace « electron-normalised » (σ_{EN}) de ces complexes. Les valeurs de σ_{EN} proviennent de la division de σ_2 par le nombre d'électrons effectifs dans le système π -conjugué défini selon M. G. Kuzyk,⁸⁴ et permettent de normaliser les sections efficace en A2P de ces deux complexes. Les complexes **10** et **4** contenant un nombre variable de ligands étendus présentent en effet des sections efficaces similaires (0,036 GM pour **10** et 0,031 pour **4**).

Les propriétés d'absorption à deux-photons d'une série de complexes dinucléaires, dans lesquels deux unités de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ont été liées par des chaînes oligothiophène avec différents nombres de cycles (1, 3 et 6), ont été entièrement étudiées en utilisant la technique Z-scan avec un système de laser femtoseconde (Figure 1.14).⁸⁵ La longueur du pont oligothiophène était importante pour déterminer les propriétés linéaires et non-linéaires de ces systèmes. Aucune émission n'a été détectée pour les composés avec les longs ponts oligothiophène à 3 et 6 cycles thiophène (**20** et **21**), alors que le composé avec le pont le plus court (**19**) présentait des caractéristiques photophysiques en émission. Il a été démontré que le composé avec le pont le plus court préserve le caractère $^3\text{MLCT}$ pour l'état triplet de plus basse énergie et ainsi conserve ses propriétés de luminescences, tandis que pour les composés avec un grand nombre de cycles thiophènes, l'état excité triplet de plus faible énergie correspondant à l'état $^3\pi-\pi^*$ localisé sur le pont oligothiophène.

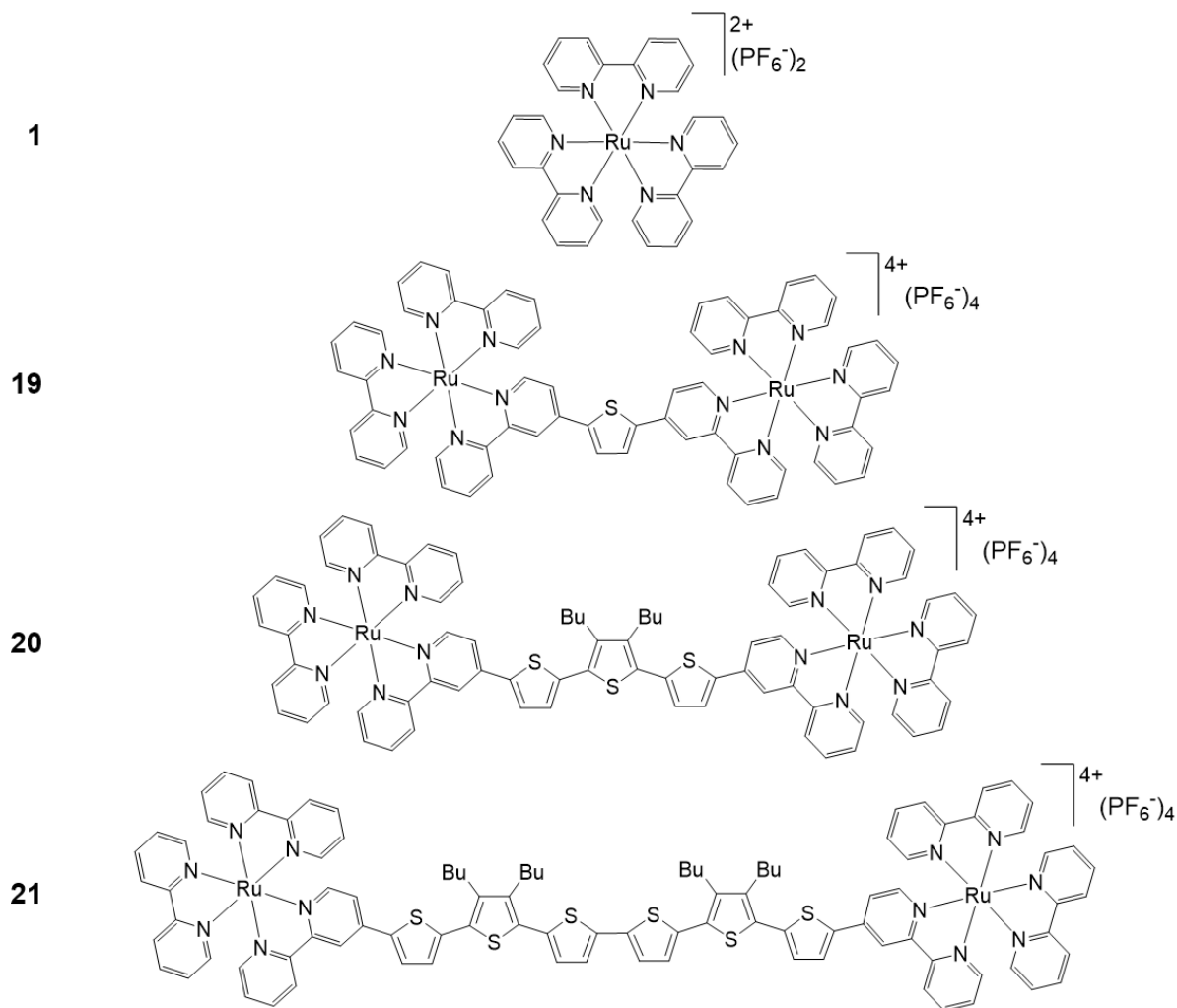


Figure 1.14 : Structures du complexe $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ (**1**) et complexe dinucléaire $[(bpy)_2Ru(bpy-nT-bpy)Ru(bpy)_2](PF_6)_4$ (**19-21**)..⁸⁵

Les spectres d'A2P des composés **19-21** présentent des maxima presque identiques à 625 nm. Ces maxima sont légèrement décalés vers le rouge par rapport au composé de référence $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (**1**). Ce résultat suggère que cette caractéristique d'A2P est principalement liée aux fragments polypyridyl ruthénium, même si le décalage est significatif de l'influence du pont sur l'absorption des deux photons. De plus, il y a une nette amélioration des valeurs de σ_2 en passant du composé de référence **1** (85 ± 10 % GM) au composé **19** (870 ± 10 % GM). Cette augmentation des sections efficace d'A2P résulte des transferts de charge qui impliquent à la fois les orbitales π du pont et les orbitales $d\pi$ du Ru. L'élargissement du système conjugué entre les unités $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ en bout de chaîne donne des valeurs remarquablement élevées de σ_2 (**20** : 1600 ± 10 % GM ; **21** : 5200 ± 10 % GM). Le composé **21** présente donc une activité en A2P particulièrement élevée.

Les études précédentes permettent de connaître les paramètres principaux pour modifier les propriétés d'A2P des complexes polypyridyl de Ru(II). Le nombre et la synergie des transferts de charge ILCT et MLCT conduisent donc à une augmentation significative des propriétés en A2P pour ces composés. Parallèlement, l'importance des complexes de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ provient essentiellement de trois événements photophysiques principaux, *i.e.* l'absorption initiale des photons, le croisement inter-système rapide et la relaxation à l'état excité triplet 3MLCT (généralement, quelques

microsecondes pour les complexes de Ru(II)).^{70,86} Ces événements photophysiques peuvent bénéficier d'avantages indéniables résultant de la flexibilité synthétique et de la facilité de fonctionnalisation de ces complexes.^{70,87-92} De plus, la grande stabilité des complexes de types $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ favorise leur utilisation dans des applications.

Dans cette partie, nous présenterons quelques domaines d'application où les avantages spécifiques d'une excitation biphotonique, *i.e.* une résolution spatiale 3D, un faible photodégradation, une pénétration plus profonde, sont recherchés. Ces domaines comprennent la micro-fabrication,⁹³⁻⁹⁶ l'imagerie ou la détection biologique,^{17,46,97,98} et la thérapie photodynamique.¹⁸⁻²¹ Un aperçu exhaustif de ces applications dépasse largement le cadre de ce chapitre. Nous avons choisi de nous limiter à quelques exemples que nous avons jugés particulièrement pertinents. Les éléments principaux de ces domaines de recherche seront exposés pour montrer comment une combinaison avec des complexes polypyridyliques de Ru(II) à forte section efficace en A2P pourrait constituer un atout supplémentaire pour ces domaines.

Complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme outils pour la fabrication de matériaux

Micro-fabrication induite à deux-photons

L'excitation à deux-photons est largement utilisée pour fabriquer des structures microscopiques tridimensionnelles avec une résolution submicrométrique.⁹⁹ La méthode la plus courante est la photopolymérisation, où un laser pulsé femtoseconde à picoseconde est focalisé dans une résine photodurcissable. Afin de créer des structures 3D d'une taille micrométrique, le point focal du laser doit être déplacé par rapport à l'échantillon avec une résolution inférieure au micromètre. L'excitation à deux-photons enclenche un processus de polymérisation radicalaire ou cationique contrôlable, confiné dans le volume focal du laser. Un avantage définitif de la photopolymérisation induite à deux-photons (TPIP) est l'excellent contrôle spatial dû à la précision de la polymérisation. D'autre part, l'utilisation de sources d'excitation de grande longueur d'onde permet une pénétration à plusieurs dizaines de micromètres dans la résine et limite les réactions thermiques ou photochimiques secondaires, car le matériau au-dessus et en-dessous du point focal sera exposé en continu à une faible intensité pendant que le déplacement contrôlé du point focal d'irradiation permet de tracer la structure (Figure 1.15).¹⁰⁰

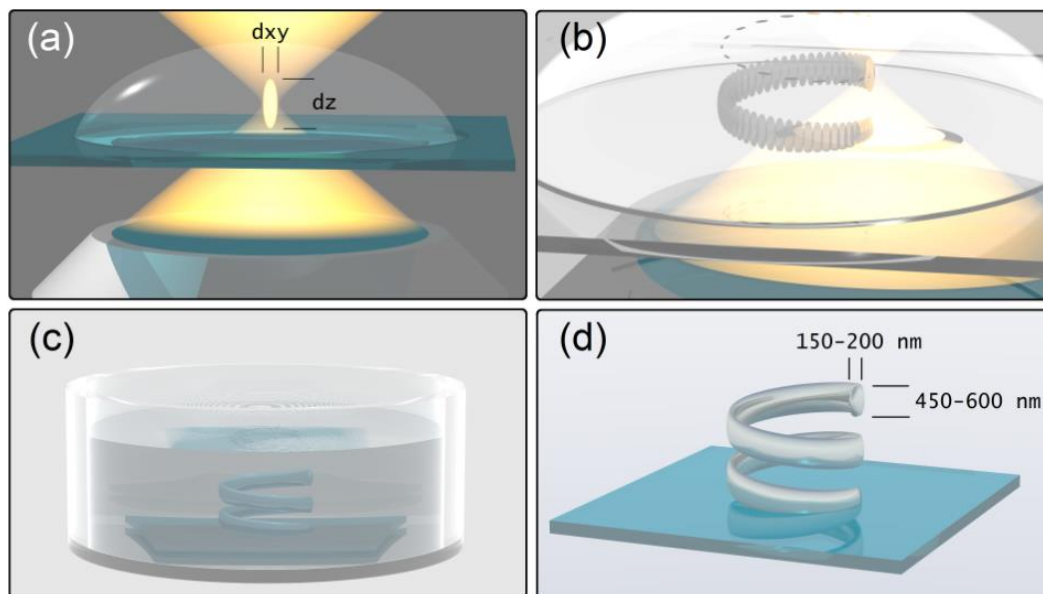


Figure 1.15 : Représentation schématique d'un processus de microfabrication induit à deux-photons. (a) Une résine photosensible « négative » est ajoutée goutte-à-goutte sur une lamelle de verre. La focalisation d'un laser pulsé femtoseconde sur la résine entraîne une absorption à deux-photons uniquement au point focal, induisant une réticulation contrôlée dans l'espace. (b) En déplaçant le laser le long de la résine photosensible, une microstructure tridimensionnelle peut être fabriquée. (c) Le substrat est immergé dans un solvant et rincé pour éliminer la résine non réticulée. (d) La microstructure est ainsi récupérée. Adapté avec permission.¹⁰⁰

La résine photodurcissable comporte deux composants principaux : le photo-initiateur à deux photons (PI-A2P) et les espèces monomères.¹⁰¹ Des photo-initiateurs efficaces en A2P sont nécessaires pour garantir des vitesses d'écriture élevées, un faible seuil de polymérisation et donc des structures de haute qualité. En plus de maximiser la section efficace en A2P (σ_2), l'activité des photo-initiateurs est directement liée à des paramètres clés, tels qu'un rendement quantique de fluorescence minimum (φ_F), un rendement quantique de phosphorescence élevé (φ_T), une vitesse d'initiation élevée et une bonne solubilité dans la résine monomérique souhaitée. De ce point de vue, les complexes de coordination utilisés comme initiateurs à deux-photons pourraient offrir de nouvelles possibilités pour la fabrication de microstructures fonctionnelles. Plusieurs paramètres peuvent être pris en compte :

- Leurs propriétés d'absorption, y compris leur fenêtre d'absorption ainsi que leurs coefficients d'extinction molaire (ϵ). Ces caractéristiques sont d'une importance cruciale pour réduire la teneur en photo-initiateurs.
- Les différents transferts de charge qui participent à favoriser l'absorption à deux-photons.¹⁰²
- Leur durée de vie de l'état excité. La production d'espèces réactives est améliorée lorsque l'on donne plus de temps aux espèces excitées pour réagir avec les autres composants de la résine, de sorte que l'efficacité de la polymérisation soit améliorée en allongeant le temps de vie des états excités de ces photo-initiateurs.
- Leurs propriétés électrochimiques modifiables peuvent être un paramètre important pour accélérer la polymérisation, en accordant les potentiels rédox du photo-initiateur afin de favoriser les réactions rédox au sein de la résine.
- Enfin, l'utilisation de complexes polypyridyl de ruthénium comme photo-initiateurs pour la polymérisation est bien établie.¹⁰³⁻¹⁰⁶

Malgré ces avantages, le nombre de d'articles sur les complexes polypyridyles de ruthénium en tant que PI-A2P dans le domaine de la micro-fabrication est plutôt limité. Yamada *et al.* ont démontré la polymérisation multiphotonique du pyrrole, en utilisant le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme PI-A2P.¹⁰⁷ Cette approche a été effectuée par excitation photo-induite du complexe tris(2,2'-bipyridyl) de ruthénium $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en présence de méthyl-viologène pour générer l'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, un puissant oxydant.¹⁰⁸ L'oxydant spatialement localisé qui en résulte a permis d'initier la séquence de polymérisation du pyrrole. La polymérisation multiphotonique s'est produite uniquement au point focal d'un laser à impulsions femtoseconde dans le proche infrarouge; des microstructures polymères conductrices 3D ont ainsi été obtenues au point focal, avec une résolution beaucoup plus élevée (moins de 500 nm) que les procédés à un-photon.

La plupart des exemples concernent la polymérisation photo-induite des pyrroles.^{109–113} Elle a été perfectionnée pour la fabrication de microstructures conductrices 3D en poly(3,4-éthylènedioxythiophène : PEDOT) en utilisant un dimère, le bis-EDOT (EDOT : 3,4-éthylènedioxythiophène) comme réactif.¹¹⁴ Inversement, la polymérisation n'a pas été initiée dans le cas de l'EDOT. En fait, la photopolymérisation du monomère ne se produit que si la réduction du complexe $[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}]^*$ est un processus exergonique. Ceci est cohérent avec les potentiels d'oxydation décrits du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT ; + 1.15 V vs Ag/Ag⁺) et du bis-EDOT (+ 0.55 V vs Ag/Ag⁺) et en prenant en compte le potentiel rédox de l'état excité MLCT du complexe (+0.62 V vs Ag/Ag⁺). La réaction de réduction monoélectronique est un processus exergonique pour le bis-EDOT, alors qu'elle est endergonique pour l'EDOT.

Parallèlement à ces études, Stephan *et al.* ont étudié la fabrication de microstructures d'or en utilisant des films de polystyrène sulfonate (PSS) sous sa forme acide comme support.¹¹⁵ Ces polymères et matériaux échangeurs d'ions ont permis d'obtenir une dispersion homogène d'acide tétrachloroaurique (HAuCl₄) dans la formulation, sans réaction avec la matrice. La photodéposition de l'or a été obtenue par irradiation à deux-photons à 740 nm avec le complexe tris(bipyridine) de ruthénium(II) comme photo-initiateur. L'excitation à deux photons de ce colorant a donné lieu à l'état excité ³MLCT de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ qui présente des propriétés réductrices vis-à-vis des ions d'or. Cette stratégie s'est avérée efficace avec des lasers à faibles intensités, réduisant ainsi l'échauffement local pour créer un dépôt métallique de haute qualité à la surface des structures 3D. De plus, les nanoparticules formées lors du processus d'écriture sont directement figées dans le réseau polymère, ce qui permet de fabriquer des microstructures métalliques stables.

Relargage photo-induit à deux-photons

Les propriétés des complexes polypyridyles de Ru(II) en tant que « photocages » ont fait l'objet de nombreuses études, certaines en excitation à deux-photons, pour des applications en sciences des matériaux, telles que la modification de surface,^{116,117} les machines photo-guidées¹¹⁸ ou la régulation des propriétés des hydrogels¹¹⁹ bien que la plupart de ces études aient porté sur des applications en biologie,^{120–122} comme nous le verrons brièvement ci-dessous. Les complexes polypyridyles de Ru(II) peuvent également être impliqués dans le photoclivage induit à deux-photons de systèmes encapsulés, suivant la même photochimie que les mécanismes à un photon (Figure 1.16).¹²³ Ces approches sont étayées par la capacité de certains complexes polypyridyles de Ru(II), possédant des géométries octaédriques déformées, de subir une perte de ligand photo-induite due à la population d'états excités

centrés sur le métal (^3MC), qui présente un fort caractère antiliant.^{124,125} En fait, les états excités $^3\text{MLCT}$ sont générés sous irradiation lumineuse, qui se relaxent ensuite vers des états triplets de plus basse énergie centrés sur le métal (^3MC), ou état d-d.

Ces états excités ont un fort caractère dissociatif, qui conduit à la substitution d'un ligand par une molécule de solvant. Une stratégie classique pour accroître la population de l'état triplet ^3MC , en même temps que l'efficacité de photo-relargage des ligands, consiste à introduire des ligands stériquement importants dans la sphère de coordination du métal [127-134].¹²⁶⁻¹³³ Ceci est attribué au fait que la présence de ligands volumineux diminue le champ des ligands en réduisant le chevauchement entre les orbitales d du Ru et les paires libres de l'azote des pyridines, ce qui rend l'état ^3MC plus accessibles.

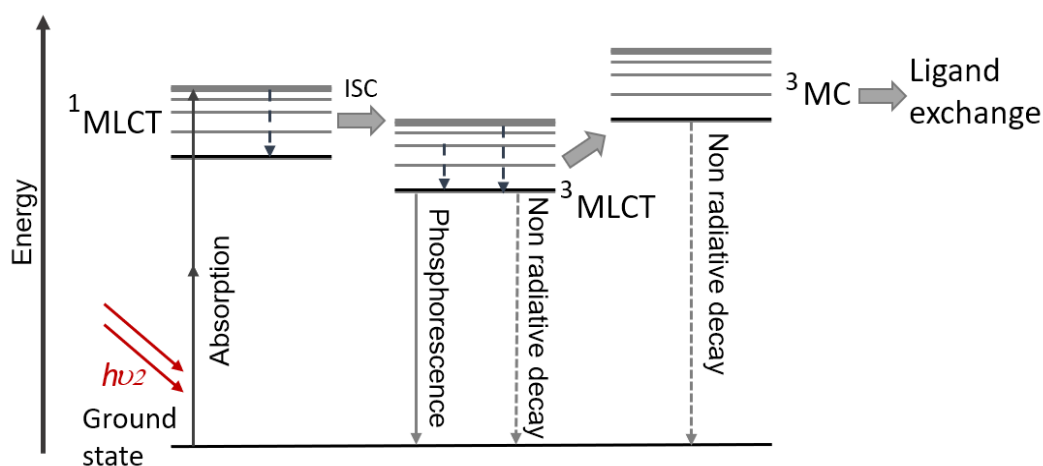


Figure 1.16 : Diagramme de Jablonski simplifié décrivant les transitions électroniques impliquées dans le relargage photo-induit de ligands, observé dans des complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: L'état triplet $^3\text{MLCT}$ peut se relaxer de manière radiative via l'émission, de manière non-radiative ou en peuplant l'état triplet ^3MC qui résultera en une augmentation de la labilité du ligand. La diagramme de Jablonski ne prend pas en compte les déformations structurelles et ainsi offre une représentation partielle du système.¹²³

Des études fondamentales d'Etchenique *et al.*^{126,127} sur l'utilisation à deux-photons de complexes de type Ru-bpy photolabiles ont également conduit au développement d'une stratégie pour la mesure directe de la section efficace en A2P des « phototriggers » à deux-photons.¹³⁴ Ce processus expérimental utilise un dispositif de microscopie à 2P standard pour le relargage et la détection qui permet d'obtenir la section efficace d'absorption avec la seule précaution d'avoir un système de microscope à diffraction limitée. Même des sections efficaces de centièmes de GM, proches de la limite inférieure en utilisation biologique, peuvent être déterminées avec une bonne précision en utilisant des sources laser généralement utilisées pour l'imagerie à 2P. On peut noter que bien que cette procédure puisse être utilisée de préférence dans les cas où les composés « en cage » sont émissifs, la procédure peut être étendue aux « phototriggers » non fluorescents, en utilisant un microscope et un spectromètre CCD à fibre optique.

Ce procédé a été testé avec une sérotonine « piégée » à base de ruthénium $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PMe}_3)(5\text{HT})]\text{Cl}_2$ (RuBi-5HT, bpy = 2,2'-bipyridine, PMe_3 = triméthylphosphine, 5HT = sérotonine) **22** active à 2P, qui était auparavant utilisée pour délivrer de la sérotonine dans le cerveau des rongeurs en utilisant une lumière

bleue en A1P (Figure 1.17).¹³⁵ Une mesure de la section efficace en A2P du RuBi-5HT par photolyse directe a donné une valeur de section efficace de 1.4 GM (à 777 nm), ce qui correspond à la valeur obtenue en utilisant la méthode TPEF conventionnelle ($\sigma_2 = 1,40 \pm 0,09$ GM).

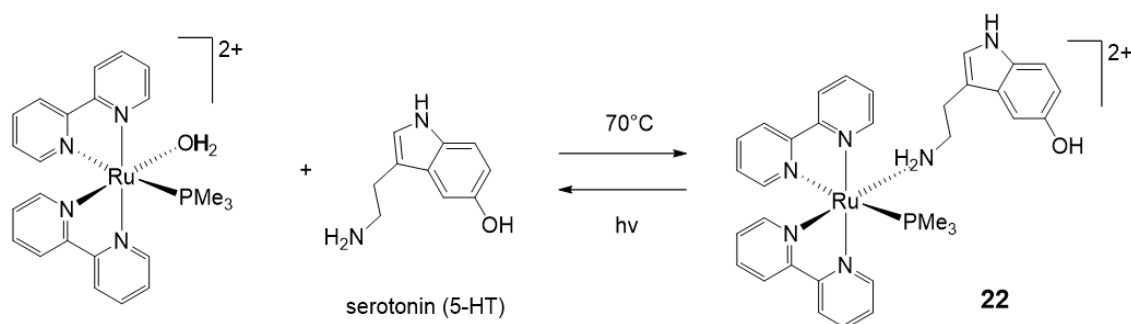


Figure 1.17: Coordination de la sérotonine avec le complexe $[Ru(bpy)_2(PMe_3)(H_2O)]^{2+}$ et le relargage photo-induit de la sérotonine. Adapté avec permission.¹³⁵

Matériaux polymères actifs à deux-photons

Le potentiel des complexes de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ photoclivables à deux-photons comme éléments de base pour des matériaux polymères photoréactifs avancés a également été démontré par U. Monkowius *et al.*¹³⁶ Ces auteurs ont mis au point des gels métallo-supramoléculaires photodégradables sensibles à une radiation à un et deux-photons en utilisant un complexe de ruthénium bipyridyle avec des amines pendantes ($Ru(bpy)_2(4\text{-}(aminométhyl)pyridine)_2$). Ce complexe a réagi rapidement et de manière covalente avec un prépolymère de diisocyanate d'hexaméthylène pour former des gels stables.

Bien que stables dans l'obscurité, les gels se sont rapidement dégradés à la lumière visible (>395 nm). Ces complexes polypyridyles de ruthénium avec des amines pendantes sont également photoclivables sous irradiation par laser NIR pulsé à 800 nm. Une « dégelification » rapide n'a alors lieu que dans une région directement irradiée ouvrant ainsi la possibilité d'un micro-modelage spatio-temporel par irradiation multiphotonique pulsée à haute fréquence (Figure 1.18).

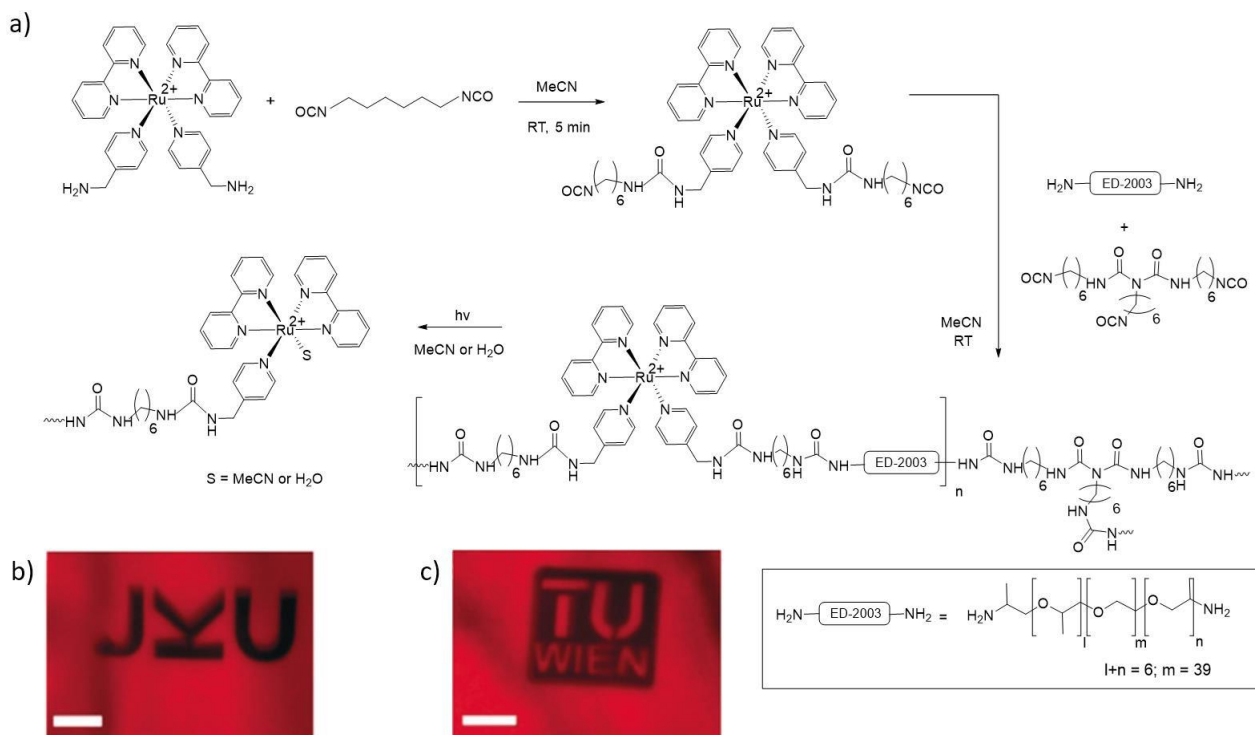


Figure 1.18 : (a) Synthèse et clivage photochimique du Ruthénium contenu dans le gel développé par U. Monkowius *et al.* (b, c) Micromotifs du gel contenant le Ruthénium effectué par excitation à deux-photons à 80 nm en utilisant un équipement de microfabrication à deux-photons. Bar d'échelle = 100 μm . Adapté avec permission.¹³⁶

Activation à deux-photons de complexes polypyridyles de Ru(II) : applications potentielles dans le domaine biomédicale

Photodéclencheurs à deux-photons pour des composés biologiquement actifs

Parallèlement à ces incursions dans le domaine des matériaux avancés, la plupart des publications se sont concentrées sur les applications biologiques ou thérapeutiques, profitant du fait que les complexes polypyridyles de Ru(II) se sont révélés avoir des activités bactéricide, bactériostatique et anticancéreuse prometteuses.⁹²

R. Etchenique *et al.* ont été les premiers à démontrer que l'utilisation de complexes bipyridyles de ruthénium comme photodéclencheurs à deux-photons pour les composés organiques biologiquement actifs est possible dans des conditions physiologiques, en utilisant des photons IR de très faibles énergies. Le relargage induit à deux-photons de la 4-aminopyridine (4AP), un bloqueur des canaux K^+ , à partir du complexe bipyridyle de ruthénium $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4\text{AP})_2]\text{Cl}_2$ (RuBi-4AP) **23** (Figure 1.19) a été observé lors d'une irradiation à un-photon, à 360 nm, ainsi qu'à deux-photons, à 720 nm, et a entraîné le photoclivage du RuBi-4AP pour donner de la 4AP libre et le complexe aquo non fluorescent $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(4\text{AP})]^{2+}$. La section efficace pour le relargage de la 4AP n'a pas été mesurée avec précision, mais les auteurs ont fourni une estimation de l'ordre de 0,01 à 0,1 GM à 800 nm, sur la base d'expériences couplées RMN-TPE.¹³⁷

Cette approche a été étendue à une gamme de neurotransmetteurs comme le RuBi-Gluta **24** (Figure 1.19),¹³⁸ dont le glutamate peut être libéré par activation à deux photons à environ 800 nm.¹³⁹ Comme pour l'aminopyridine, ces complexes ruthénium-bipyridyles photoexcités permettent un bon et rapide

photo-relargage de la molécule bioactive « piégée ». Le relargage à deux-photons du RuBi-Gluta présente une résolution spatiale qui se rapproche de la dimension d'une colonne vertébrale dendritique, et peut-être utilisé pour la cartographie optique des récepteurs glutamiques.¹³⁹

Plus récemment, R. Yuste, R. Etchenique *et al.* ont étudié le relargage à deux-photons d'un complexe de dopamine RuBi-Dopa 25 (Figure 1.19) pour analyser la transmission du signal dopaminergique dans les épines dendritiques considérées comme les principaux réceptacles des informations excitatrices dans le cerveau.[142] Une pulsation d'irradiation à deux-photons de 4 ms juste à côté de la tête des épines dendritiques a provoqué la libération de dopamine du complexe RuBi-Dopa et une augmentation rapide de la concentration de Ca^{2+} dans la colonne vertébrale, ce qui indique la photodisponibilité de la dopamine à deux photons et la présence de récepteurs fonctionnels de dopamine sur la colonne vertébrale. L'imagerie calcique qui en résulte a permis de cartographier ces récepteurs fonctionnels de la dopamine avec une haute résolution spatiale dans le tissu cérébral de manière non invasive.

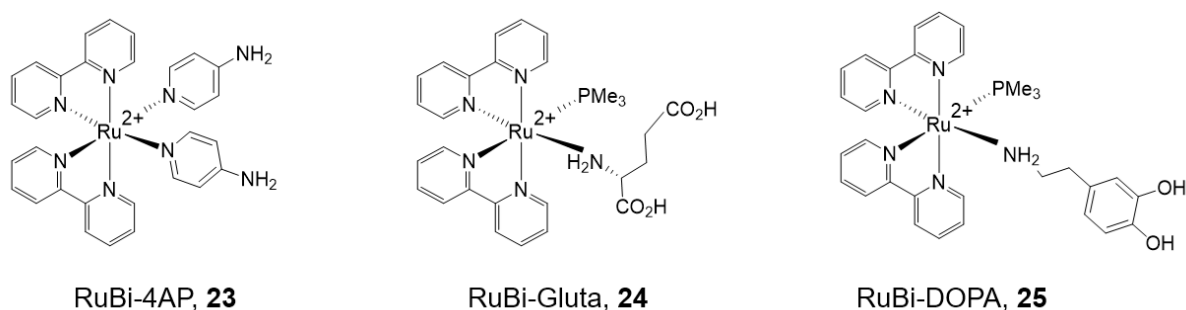


Figure 1.19 : Exemples de complexes de ruthénium polypyridyles étudiés pour l'étude de relargage déclenché à deux-photons.

Complexes polypyridyles de Ru(II) pour la bio-imagerie et « sensing » induite à deux-photons

Les complexes polypyridyles de Ru(II) suscitent un intérêt considérable en tant que sondes alternatives de la bio-imagerie à la bio-détection en raison des propriétés photophysiques spécifiques qu'ils développent, par exemple, un haut rendement quantique d'émission, un large déplacement de Stokes et un long temps de vie.^{67,92}

Il est intéressant de noter que les propriétés d'émission de ces complexes sont sensibles aux changements environnementaux, tels que l'oxygène, la viscosité et le pH.¹⁴⁰⁻¹⁴⁴ Une ingénierie moléculaire orientée peut permettre à ces complexes de se localiser dans des organites cellulaires spécifiques pour réaliser des applications de bio-imagerie au niveau sous-cellulaire.¹⁴⁵ En raison de leur durée de vie d'émission (de quelques centaines de nanosecondes à quelques microsecondes), les complexes polypyridyles de Ru(II) sont également des candidats idéaux pour les techniques d'imagerie basées sur la durée de vie, telles que la microscopie d'imagerie du temps de vie de fluorescence ou phosphorescence (FLIM et PLIM, respectivement) et la microscopie d'imagerie à émission en temps-résolue (TREM).¹⁴⁶ Ces techniques permettent d'éliminer les interférences de l'autofluorescence biomoléculaire, dont la durée de vie varie généralement d'une picoseconde à quelques nanosecondes.¹⁴⁷ Le couplage de ces techniques avec l'absorption à deux-photons est particulièrement intéressant pour les échantillons de cellules vivantes : les longueurs d'onde d'excitation à faible énergie

dans la fenêtre optique biologique peuvent être utilisées, tandis que l'excitation hautement focalisée des sondes permet d'obtenir une excellente résolution spatiale.⁶⁷

À notre connaissance, S. S. Howard, C. Xu *et al.* ont été les premiers à publier un exemple d'utilisation d'un complexe polypyridyle de Ru(II) pour une imagerie qualitative *in vivo* à deux-photons.¹⁴⁸ L'encapsulation du complexe hydrophobe tris-(4,7-diphényl-1,10-phénanthroline)ruthénium(II) dichloride [Ru(dpp)₃]Cl₂ sous forme de nanomicelles pluroniques a donné lieu à une dispersion uniforme en milieu aqueux. Des valeurs de 37.3 GM et 11.6 GM pour les sondes [Ru(dpp)₃]²⁺, par rapport à la fluorescéine, ont été calculées à 760 nm pour des conditions désoxygénées et saturées en air respectivement. Ces nanomicelles pluroniques-[Ru(dpp)₃]²⁺ ont été utilisées comme sondes pour l'imagerie *in vivo* (souris) de l'oxygène dissous après injection d'une protéine fluorescente (DsRed) marquée, ce qui a permis une imagerie qualitative *in vivo* à deux-photons du système vasculaire cérébral de la souris.

Un an plus tard, J. A. Thomas *et al.* ont fait état de complexes dinucléaires de Ruthénium(II), Ru(II)(tpphz) **26** et **27** (Figure 1.20), comme sondes PLIM pour l'ADN dans les cellules vivantes et fixes.¹⁴⁹ Leurs sections efficaces à deux-photons, $\sigma_2 = 142$ GM pour **26** et $\sigma_2 = 108$ GM pour **27** ont été obtenues. Ces sondes, qui sont quasi non-émissives en milieu aqueux mais présentent une forte luminescence lorsqu'elles sont liées à l'ADN, présentent des durées d'émission caractéristiques de plus de 160 ns sous une irradiation lumineuse à deux-photons à 800 nm, tandis qu'une émission cytoplasmique de plus courte durée est observée dans les cellules MCF-7 ou HaCat. La durée de vie plus longue observée à partir du noyau révèle que la protection contre les molécules d'eau environnantes dans les sites liés à l'ADN est plus efficace que dans le cytoplasme. Ces observations illustrent comment de nouvelles informations peuvent être tirées des techniques d'imagerie couplée à la durée de vie, en utilisant une excitation à deux-photons offrant une résolution spatiale submicrométrique.

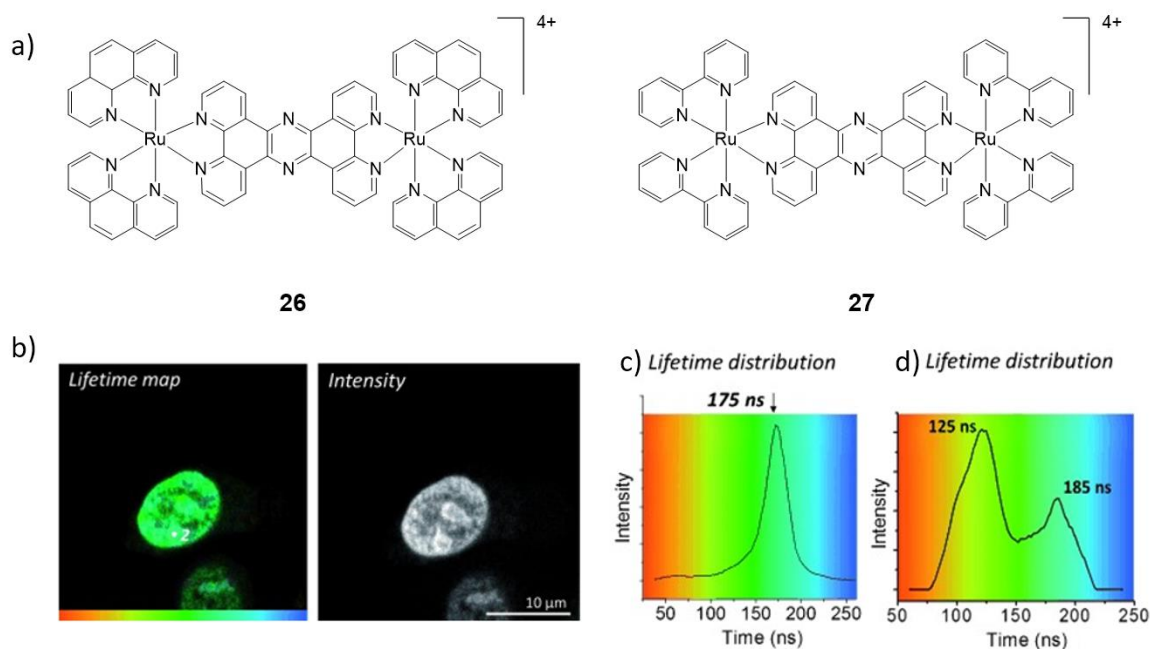


Figure 1.20: (a) Structures des complexes dinucléaires de Ru(II)(tpphz) **26** et **27**. (b) Comparaison des deux méthodes d'imagerie de cellules vivantes MCF-7 préalablement traitées avec le complexe **26**⁴⁺. (c and d) Imagerie de temps de vie de cellules MCF-7 traitées avec le complexe **26**⁴⁺ présentant différents temps de vie dans c) le noyau et d) le cytoplasme. Adapté avec permission.¹⁴⁹

Afin d'explorer le ciblage du lysosome, Y. Zhang *et al.* ont synthétisé une série de complexes polypyridyles de Ru(II) modifiés par la taurine.¹⁵⁰ Ces complexes ont montré une accumulation intracellulaire spécifique au lysosome. Un complexe de ruthénium modifié par la taurine **28** (Figure 1.21) présentait l'intensité d'émission la plus élevée de cette série, tandis que sa section efficace d'absorption à deux-photons à pH = 4,5 était inférieure à 20 GM.

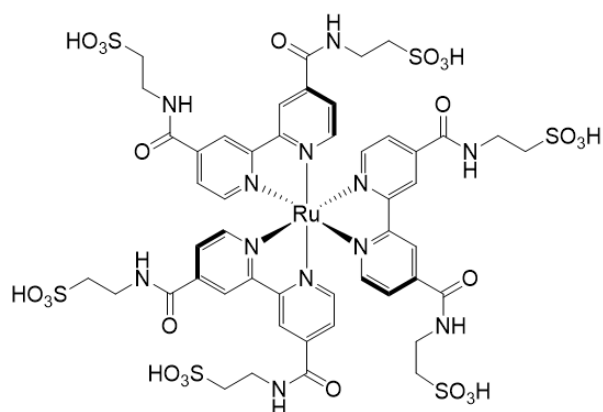


Figure 1.21: Structure du complexe de ruthénium „modifié par six taurine **28** conçu par Y. Zhang *et al.* Comme photosensibilisateur spécifique aux lysosomes pour la photothérapie dynamique ciblant les cellules cancéreuses du cerveau.¹⁵⁰

X. Liang, X. Liu, M. S. Roberts *et al.* ont développé des sondes de détection à deux-photons **29-31** pour l'imagerie *in vivo* du stress oxydatif à une résolution d'une seule cellule.¹⁵¹ Les sondes consistaient en un complexe de Ru(II) comme unité de « signalisation », combiné à des groupes spécifiques sensibles au glutathion (GSH), au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et à l'acide hypochloreux (HOCl) (Figure 1.22). Dans ces systèmes, l'état ³MLCT résultant de l'excitation de l'unité tris-(2,2'-bipyridine) Ru(II) est

« corrompu » et l'émission de phosphorescence et la durée de vie sont éteintes par un processus intramoléculaire efficace de transfert d'électrons photo-induit (PeT). En présence de GSH, H₂O₂ ou HOCl, les groupes réactifs peuvent être séparés quantitativement tandis que l'émission de phosphorescence et la durée de vie sont restaurées. En combinant l'imagerie d'intensité de fluorescence et l'imagerie de durée de vie de fluorescence, ces sondes permettent une localisation et une mesure précises des changements des espèces réactives de l'oxygène (ROS) et du GSH dans le foie. Les auteurs ont suggéré que la haute résolution et la précision d'une telle imagerie quantitative à double mode du stress oxydatif cellulaire *in vivo* pourraient être utilisées pour déterminer la gravité de maladies hétérogènes parmi les populations cellulaires et pour évaluer leur réponse aux médicaments.

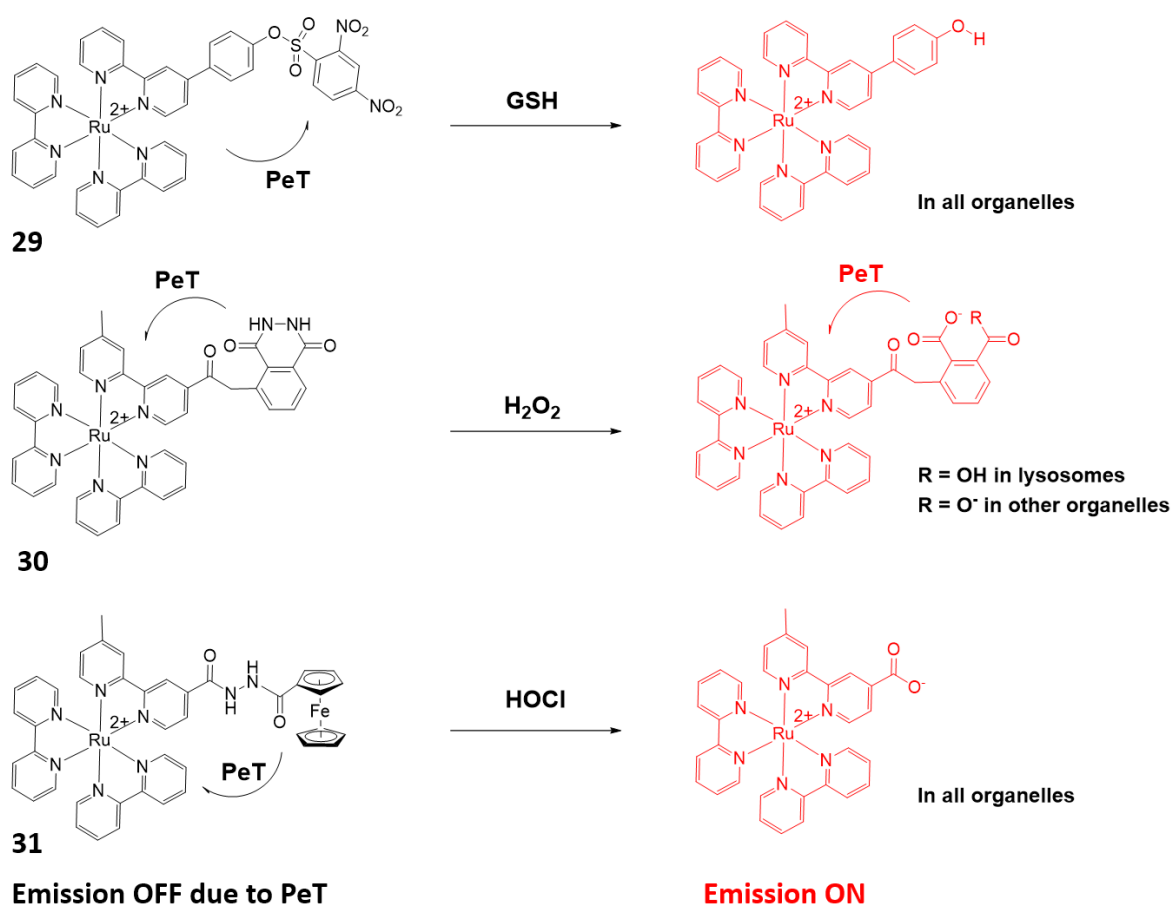


Figure 1.22 : Illustration des réactions de **29**, **30** et **31** avec la GSH, H₂O₂ ou HOCl respectivement. Ces sondes sont initialement non-fluorescentes en raison du processus de transfert d'électron photo-induit (PeT). En présence de GSH, H₂O₂ ou HOCl, le groupement réactif peut être quantitativement séparé et l'émission du complexe de ruthénium est restaurée. L'étape de protonation de **29** dépend du pH de l'organite. Les contre-ions sont le sodium et potassium dans les conditions biologiques. Adapté avec permission.¹⁵¹

H. Chao *et al.* ont mis au point des sondes lumineuses réversibles à deux-photons, RuL₁₋₃ **32-34** (Figure ci-dessous) qui tirent parti du commutateur redox du couple quinone/hydroquinone pour détecter l'hypoxie de manière sélective et dynamique.¹⁵²

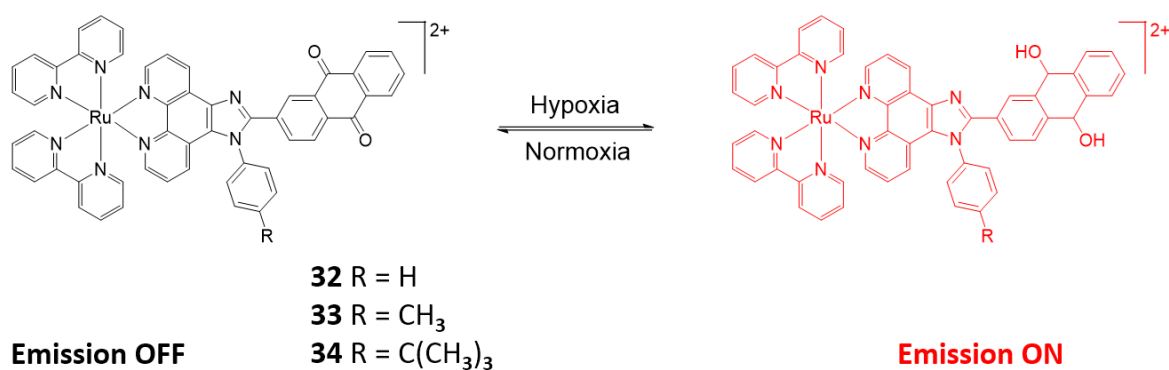


Figure 1.23 : Illustration schématique des complexes de ruthénium(II) anthraquinone **32-34** comme sondes lumineuses à deux-photons pour l'imagerie cyclique de l'hypoxie.

Une faible luminescence a été observée pour **34** sous normoxie, même en présence de NADPH. En revanche, sous hypoxie, une augmentation remarquable (plus de 80 fois) de l'émission de phosphorescence de **34** a été observée, due au fait que le NADPH catalyse la réduction des dérivés de quinone sous hypoxie mais pas sous normoxie.¹⁵³ Cet interrupteur luminescent "off-on" était complètement réversible et reproductible. De même, la réponse de **32-34** à l'hypoxie a été détectée en utilisant une fenêtre d'excitation à deux-photons de 750 à 1050 nm. Les valeurs les plus élevées de section efficace à deux-photons pour les complexes **32-34** vont de 150 à 200 GM (147 GM pour **32** + NADPH, 168 GM pour **33** + NADPH, 196 GM pour **34** + NADPH), en utilisant la rhodamine B comme référence se sont produites à 800 nm, dans des conditions d'hypoxie. Ces complexes s'avèrent parfaitement adaptés à la visualisation de l'hypoxie interne des sphéroïdes de tumeurs multicellulaires A549 ainsi qu'à la détection dynamique des cycles d'hypoxie-réoxygénation chez les poissons zèbres vivants par l'imagerie lumineuse à deux-photons (Figure 1.24).

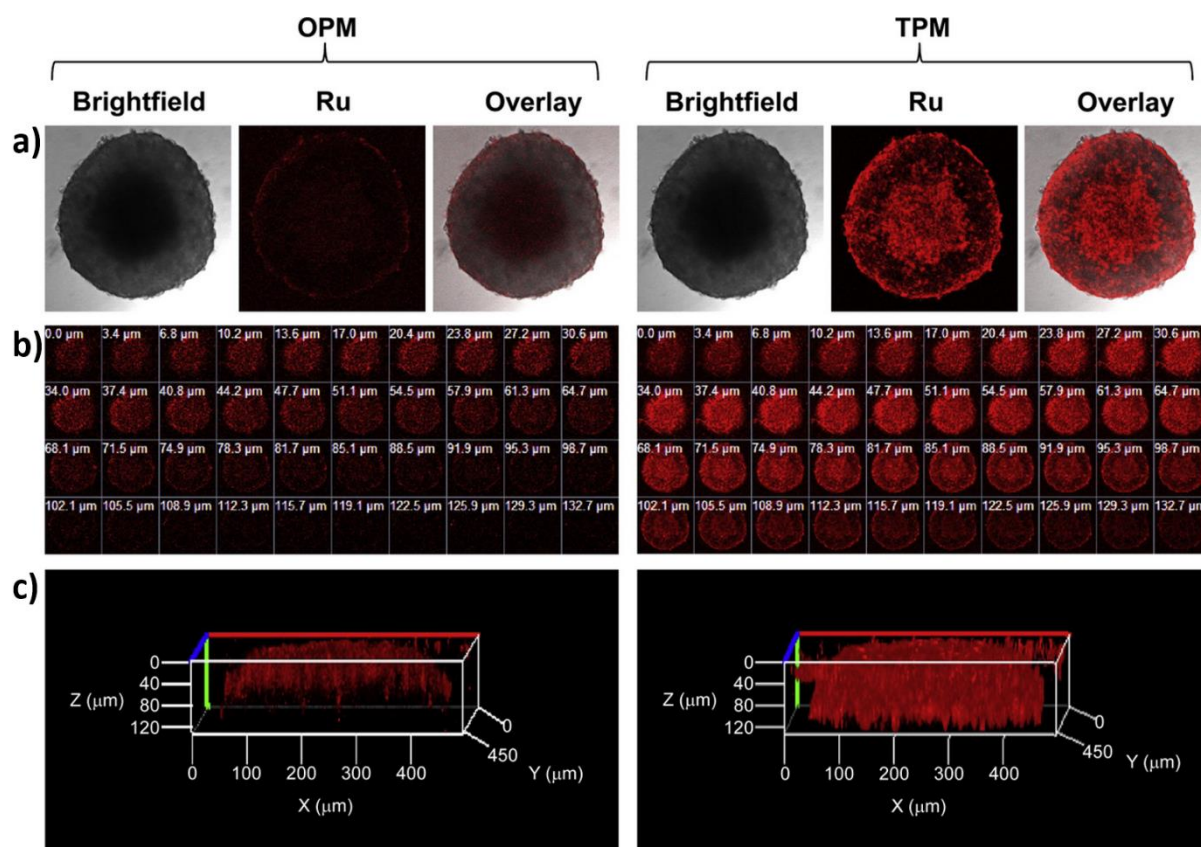


Figure 1.24 : (a) Imagerie de luminescence par excitation à un (OPM) et deux-photons (TPM) d'une tumeur après incubation avec le complexe **34** (10 μm) pendant 6 h. (b) Les images 3D Z-stacks ont été prises toutes les 3.4 μm en partant du haut vers le bas. (c) Les images 3D Z-stacks d'un sphéroïde intacte. Les images ont été prises avec un objective (x10). $\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$ (un-photon) ou 800 nm (deux-photons); $\lambda_{\text{em}} 560\text{-}680 \text{ nm}$.¹⁵²

Les complexes polypyridyles de ruthénium(II) de structure chimique simple comme ceux présentés précédemment peuvent être rapidement éliminés du corps en raison de leur petite taille, de leurs charges positives et de leur caractère hydrophile, ce qui entrave leur application *in vivo*.¹⁵⁴ C.-P. Tan, Z.-W. Mao *et al.* ont envisagé une approche originale pour remédier à cette situation, qui consiste à relier par covalence des nanodots de carbone (**CDs**) à des complexes de Ru(II), pour l'imagerie à deux-photons ciblée sur le lysosome (Figure 1.25).¹⁵⁵ Cette approche a été étayée par le fait que les dots de carbone sont des macromolécules biocompatibles, non toxiques, photostables et facilement modifiables, présentant une bonne photoluminescence et une grande résistance au photoblanchiment.^{156,157}

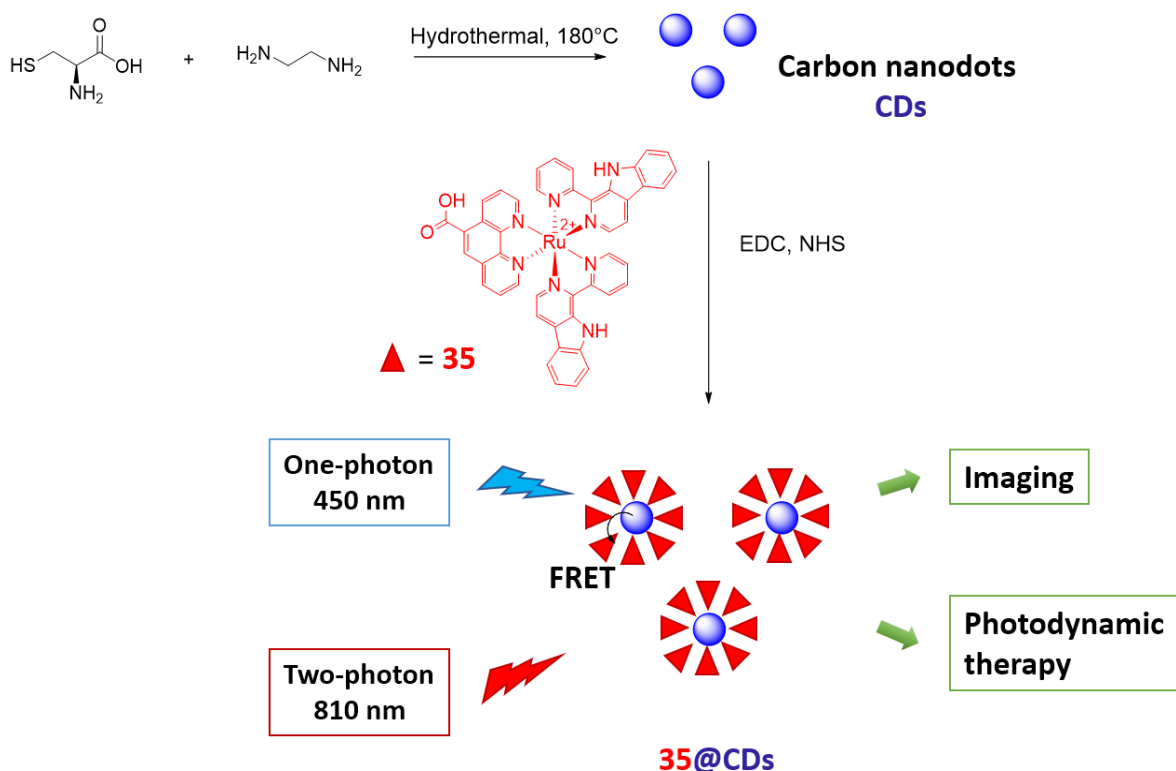


Figure 1.25 : Nanodots de carbone (CDs) liés de manière covalente au complexe de ruthénium(II) **35** développé par C.-P. Tan, Z.-W. Mao et al. pour l'imagerie à deux-photons pour le ciblage des lysosomes. Adapté avec permission.¹⁵⁵

CDs, **35** et **35@CDs** présentent des émissions par excitation à deux-photons, ce qui est favorable à l'imagerie des cellules vivantes et aux applications *in vivo* (Figure 1.26). La section efficace à deux-photons de **35@CDs** dans le DMSO à 810 nm (1118 GM) est supérieure à celle des **35** (171 GM), ce qui pourrait résulter d'un transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET) des **CDs** vers **35** sous excitation à deux-photons. Pour sonder la capacité de pénétration de **35** et **35@CDs**, 400-500 μm , des sphéroïdes tumorales multicellulaires (MCTSs) A549 ont été incubées avec **35** ou **35@CD** pendant 12 h. Ensuite, les MCTSs ont été soumises à une microscopie à un et deux-photons. Les résultats montrent que **35** et **35@CDs** dont les particules ont une taille moyenne d'environ 66 et 80 nm respectivement, peuvent traverser la matrice extracellulaire (MEC) et s'accumuler dans les MCTSs. Les images présentent plus de points luminescents pour **35@CDs** que pour **35**, ce qui correspond aux capacités de pénétration cellulaire et d'absorption à deux-photons plus élevées des dots de carbone modifiés **35@CDs**. Pour étudier le potentiel du **35@CDs** pour l'imagerie dans les organismes vivants, des images de fluorescence à un et deux-photons d'embryons de poisson-zèbre âgés d'un jour ont été réalisées. **35** et **35@CDs** n'ont montré aucune toxicité évidente chez les embryons de poissons-zèbres dans les 6 jours. Des intensités de fluorescence plus élevées ont été observées par excitation à deux-photons chez les embryons de poissons-zèbres par rapport à celles obtenues par excitation à un-photon, ce qui indique que les **35@CDs** ont la capacité de réaliser une imagerie d'excitation à deux-photons plus performante, qui peut donc trouver des applications *in vivo*.

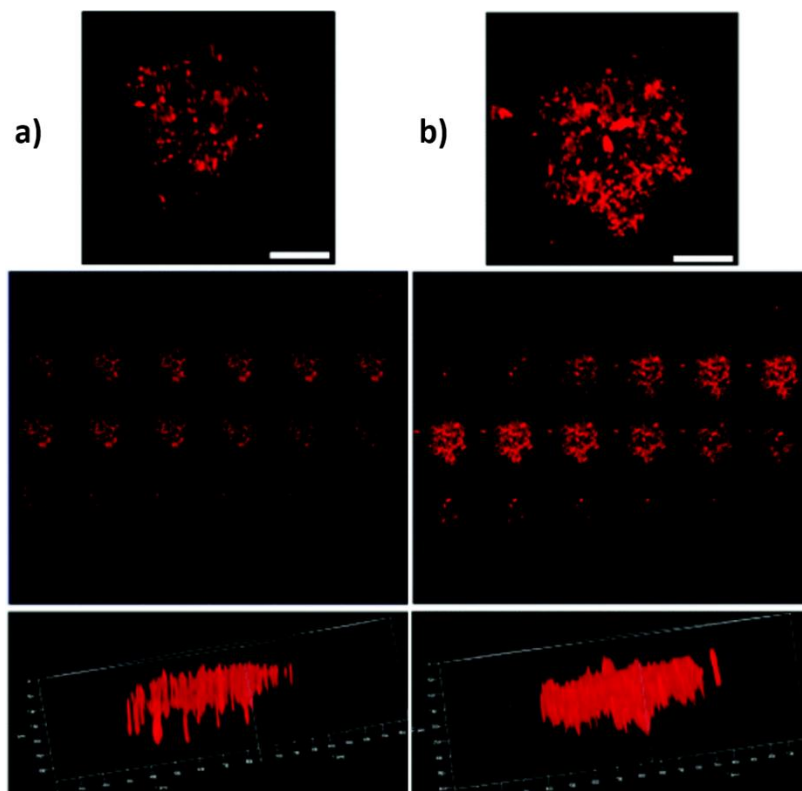


Figure 1.26 : Images Z-stacks par excitation à deux-photons de A549 MCTSs après incubation à $10 \mu\text{m}$ de **35** (a) ou **35@CDs** (b) pendant 6 h. La longueur d'onde d'excitation a été fixée à 810 nm. Echelle : $200 \mu\text{m}$. Adapté avec permission.¹⁵⁵

Complexes polypyridyles de Ru(II) comme agents thérapeutiques photo-activables à deux-photons

Les complexes polypyridyles de Ru(II) suscitent également un intérêt considérable en tant que possibles agents thérapeutiques photo-activables.^{69,158} Il existe un certain nombre de revues bien illustrées sur ce sujet, nous nous limiterons donc à des exemples clés pour présenter comment les avantages que l'A2P apporte à la microscopie pourraient être exploités dans les approches de photothérapie dynamique (PDT). La photothérapie dynamique est basée sur l'utilisation d'agents thérapeutiques, appelés photosensibilisateurs (PS), qui provoquent la nécrose des tissus environnants, en raison de leur activité cytotoxique à l'état excité.^{159,160} Cette procédure non invasive est appliquée cliniquement pour des indications oncologiques et non-oncologiques, comme le traitement de la dégénérescence maculaire. Elle est généralement basée sur la génération d'oxygène singulet hautement réactif ($^1\text{O}_2$) par l'interaction du photosensibilisateur, de la lumière et de l'oxygène ($^3\text{O}_2$) (photoréactions de type II) (Figure 1.27). D'autre part, le PS excité peut réagir directement avec des biomolécules adjacentes par échange d'électrons ou transfert de protons produisant des intermédiaires radicaux (photoréactions de type I). La PDT à deux-photons (TP-PDT) a souvent été proposée comme moyen d'apporter des avantages à la PDT à un-photon établie en termes de profondeur de pénétration, de sélectivité spatiale et de moindre photodégradation des tissus sains. Au stade actuel, la PDT à deux-photons avec les sensibilisateurs actuels n'est pas réaliste en tant que traitement clinique : les sections efficaces à deux-photons relativement petites des photosensibilisateurs classiques (par exemple $\sigma_2 = 10 \text{ GM}$ pour Photofrin® à environ 800 nm)¹⁶¹ imposent l'utilisation de puissants laser proches du seuil de détérioration des tissus. Les nouveaux PS

à forte section efficace sont donc très demandés pour faire de la TP-PDT un traitement thérapeutique applicable.

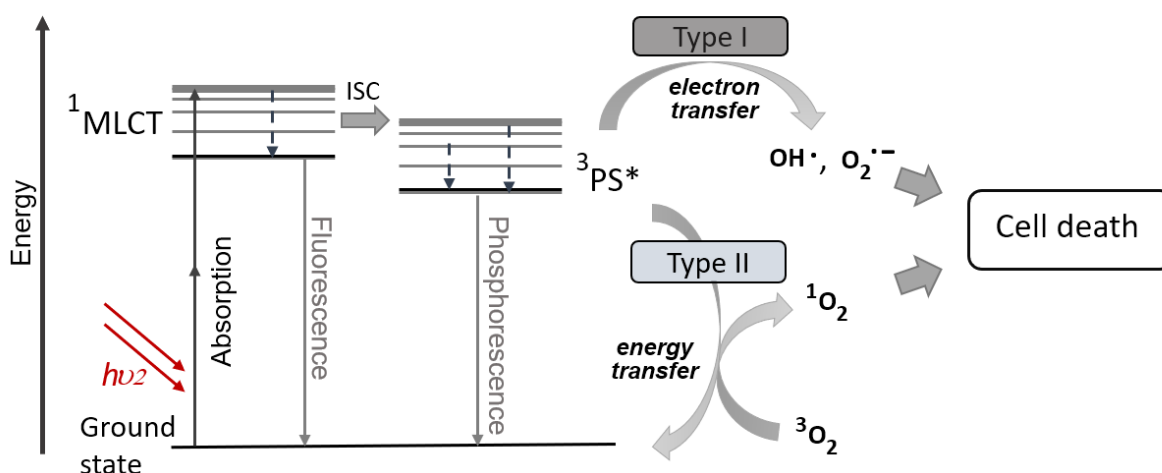


Figure 1.27 : Illustration schématique de la PDT induite à deux-photons via les mécanismes de type I et type II.

Les complexes polypyridyles Ru(II) ont été reconnus comme des candidats potentiels pour la photothérapie dynamique, qui peuvent être impliqués dans les mécanismes de photoréaction de type I et II.^{68,154,162-164} Leur forte capacité d'absorption de la lumière visible et la durée des temps de vie de l'état triplet permettant la génération efficace de $^1\text{O}_2$ sont des avantages évidents, également étayés par les essais cliniques du TLD1433, un photosensibilisateur développé dans les laboratoires McFarland et Lilge, pour un traitement PDT du cancer de la vessie avec application intravésicale, qui a débuté en 2017 (Figure 1.28).¹⁶⁵

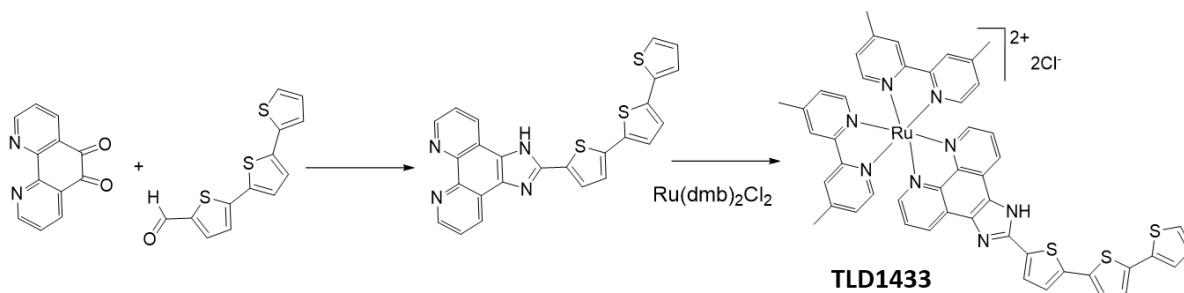


Figure 1.28 : Étapes principales de la synthèse du TLD1433.¹⁶⁵

Les groupes de G. Lemerrier et P. Baldeck ont publié le premier exemple d'un complexe de Ru(II) (**36**, Figure 1.29) comme PS pour TP-PDT, en 2009.¹⁶⁶ Le centre métallique de Ru(II) a été coordonné à trois ligands fluorène-phénanthroline portant des chaînes hydrophiles de triéthylène glycol afin d'assurer la solubilité en milieu biologique et la perméabilité à travers les membranes cellulaires. **36** possède un état triplet $^3\text{MLCT}$ d'une durée de vie de 500 ns dans l'acétonitrile, tandis que la section efficace maximale en A2P ($\sigma_2 \approx 40 \text{ GM}$) a été mesurée à 740 nm.

L'imagerie de fluorescence des cellules de gliome F98 (modèles de tumeurs cérébrales de rat) a été étudiée, ce qui a montré l'internalisation du complexe dans les vésicules cytoplasmiques. Aucune

localisation dans les noyaux n'a été observée. Des expériences d'irradiation à deux-photons sur une seule cellule ont été réalisées à 740 nm, avec des puissances d'irradiation variables (300, 200, 100 et 30 mW), pendant 5 min. Dans chaque cas, des lésions cellulaires ont été observées uniquement dans les cellules incubées avec **36**.

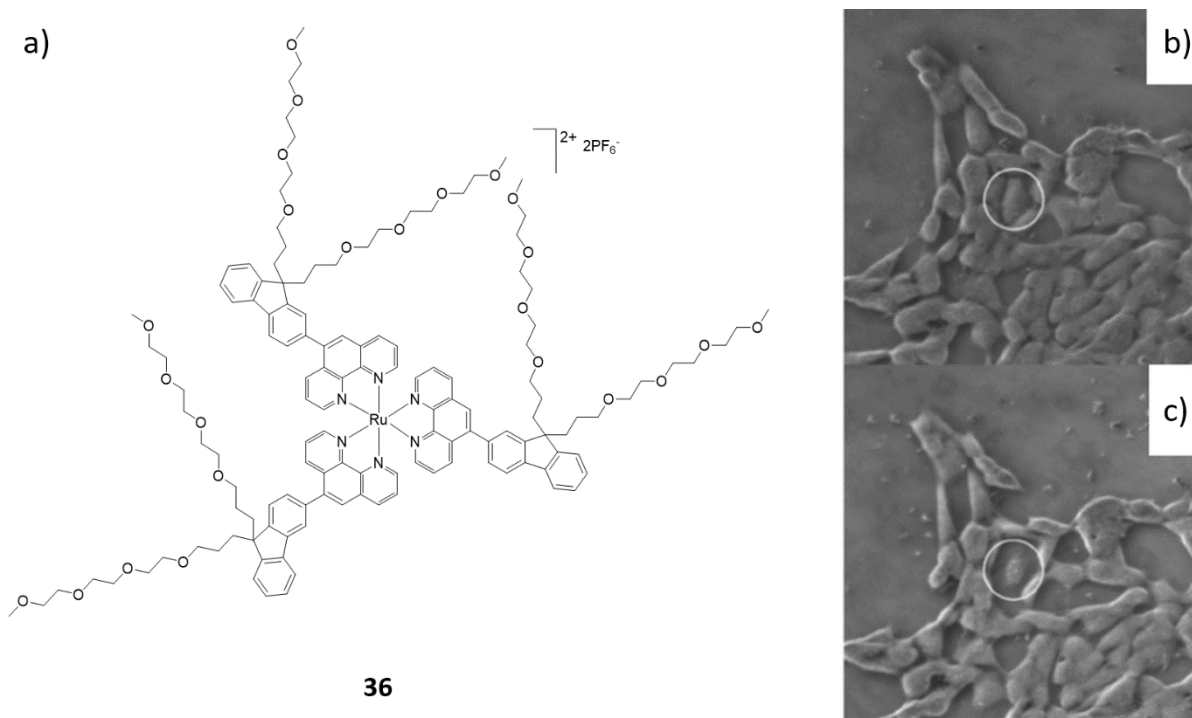


Figure 1.29 : (a) Structure de **36**. Images des cellules de gliome F98 avant (b) et après (c) irradiation à deux-photons (puissance du laser = 300 mW) réalisée sur une cellule à 740 nm pendant 5 min. Adapté avec permission.¹⁶⁶

Suite à ce travail précurseur, W.-K. Wong *et al.* ont exploré les propriétés en TP-PDT des complexes de Ru(II) liés des porphyrines (Figure 1.30).^{167,168} Cette approche était basée sur le fait que les porphyrines et leurs analogues ont été largement utilisés comme photosensibilisateurs dans la PDT anticancéreuse en raison de leur accumulation préférentielle dans les cellules tumorales, qui est environ 2 à 5 fois plus élevée que dans les cellules normales, et de leur capacité à induire un dommage oxydatif à diverses unités cellulaires vitales, telles que l'ADN, les protéines, les composants membranaires.^{169,170}

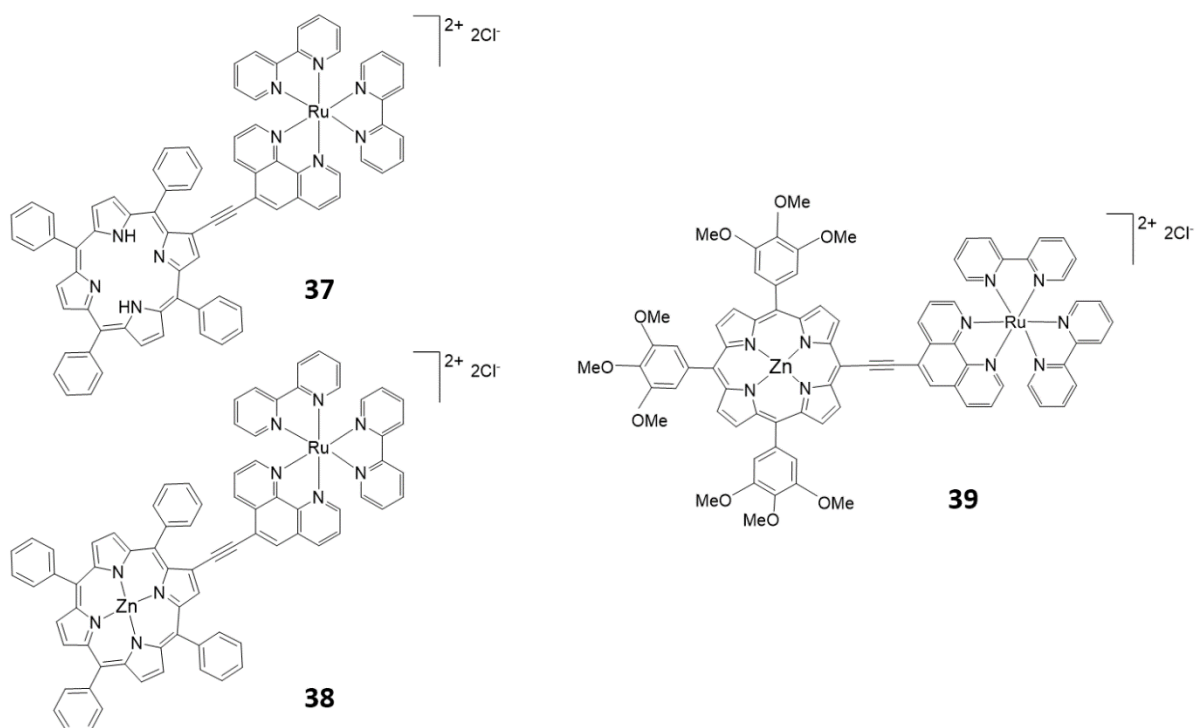


Figure 1.30 : Structure des complexes de Ru(II) **37-39** liés à des porphyrines. Adapté avec permission.^{167,168}

Les complexes **37-39** diffèrent en raison de la position du pont éthylénique : la position β pour **37** et **38** et la position méso pour **39**.^{167,168} Zn(II) a été choisi de préférence aux autres ions métalliques parce que les tétraphénylporphyrines de zinc(II) présentent généralement des rendements quantiques d'oxygène singulet plus élevés par rapport à ceux des autres tétraphénylporphyrines métalliques et libres.¹⁷¹ **37-39** ont montré des valeurs Φ_{Δ} élevées : 0,66 (**37**), 0,76 (**38**) et 0,93 (**39**) dans le CHCl_3 . Les sections efficaces d'absorption à deux-photons de **37** et **38**, mesurées à 800 nm par la méthode Z-scan ont été déterminées à 555 et 485 GM, respectivement, tandis que le complexe **39** lié en position méso présentait une valeur σ_2 de 1104 GM. Les auteurs ont supposé que cette amélioration est due à l'extension de la conjugaison π -étendue et à la polarisation moléculaire induite par la structure asymétrique (D- π -A) entre les groupements porphyrine et Ru(II)-polypyridyle.

Les études de photocytotoxicité de ces trois complexes dans les cellules HeLa et HK-1 n'ont révélé aucune localisation évidente des organites pour **37** et **38** mais une localisation des mitochondries pour **39**. Une phototoxicité de 90% a été mesurée après 5 minutes d'excitation à deux-photons pulsée à 850 nm dans des cellules HK-1 incubées avec **39**. Les cellules étaient déformées ou avaient perdu leur intégrité morphologique. Alors que 70% des cellules HeLa présentaient les mêmes changements morphologiques après incubation avec **37**, sous irradiation laser continue à 800 nm après 30 min, aucun changement morphologique significatif n'a pu être observé avec l'utilisation de **38** dans les conditions d'excitation à deux-photons indiquées ci-dessus. Ainsi, **39** a une forte section efficace d'absorption à deux-photons et est capable de générer du $^1\text{O}_2$ par excitation à un et deux-photons, tout en ciblant les mitochondries avec une bonne efficacité, ce qui fait de ce complexe un nouvel agent PDT spécifique aux mitochondries.

Plus récemment, P. J. Stang, H. Chao *et al.* ont exploré une approche supramoléculaire pour modifier les propriétés des complexes polypyridyliques de Ru(II) et ont conçu un métallacycle de Ru-Pt hétérométallique auto-assemblé (**40**) comme agent en PDT à deux-photons (Figure 1.31).¹⁷² Ce métallacycle présentait une émission dans le proche infrarouge, une forte section efficace et un grand rendement de génération d'espèces réactives à l'oxygène (ROS), car les atomes lourds, résultant de l'incorporation du complexe polypyridylique Ru(II) dans un métallacycle à base de Pt(II) décoré de tétraméthylammonium, favorisent le croisement inter-système. La structure macrocyclique hautement chargée favorise l'internalisation du PS dans les cellules et une double localisation dans les mitochondries et les noyaux a été observée.

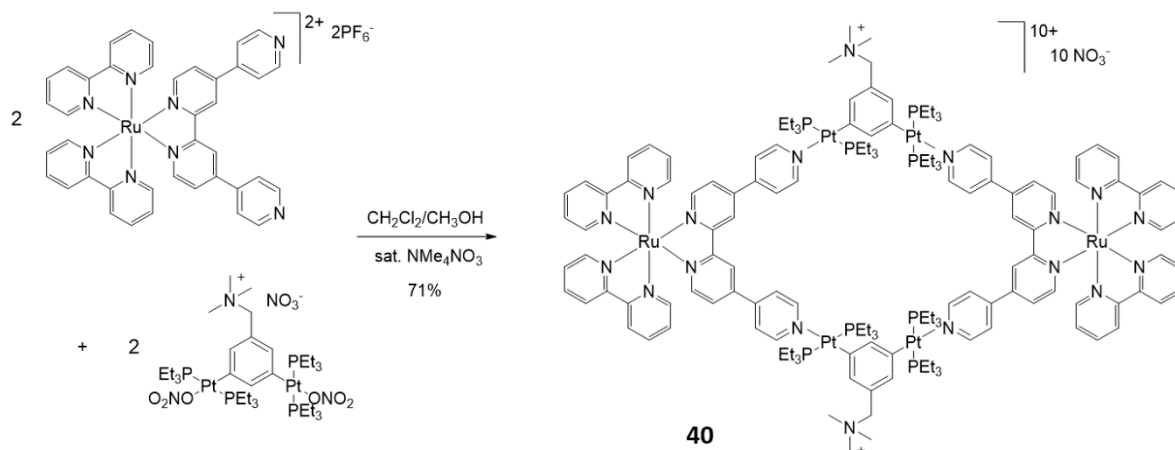


Figure 1.31 : Voie de synthèse du métallacycle Ru-Pt hétérométallique **40** proposé par P. Stang, H. Chao *et al.*.¹⁷²

Le Φ_{Δ} de **40** a été calculée à 88% en utilisant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme référence. Le produit de la section efficace à deux-photons (σ_2) et de Φ_{Δ} , connu sous le nom de paramètre de mérite pour la PDT, a été évalué comme étant $\sigma_2 \times \Phi_{\Delta} = 1220 \text{ GM}$ pour **40**. Ce paramètre de mérite a permis d'évaluer la capacité moléculaire à initier le processus de PDT après une excitation à deux-photons, ce qui a révélé que **40** est un sensibilisateur d'oxygène singulet à deux photons très efficace. Des études *in vitro* ont montré que le métallacycle Ru-Pt présentait une faible cytotoxicité dans l'obscurité, mais que le $^1\text{O}_2$ intracellulaire généré lors de la photoexcitation du métallacycle induisait la mort cellulaire en endommageant à la fois les mitochondries et les noyaux. Des études *in vivo* sur des souris porteuses de tumeurs ont montré que le complexe **40** impactait efficacement les tissus cancéreux, sous irradiation biphotonique à faible intensité en minimisant la toxicité pour le système.

Les études ci-dessus indiquent à quel point l'efficacité de la TPD dépend de la localisation subcellulaire du PS de Ru(II) en raison de la courte durée de vie des ROS générés suite à l'excitation du PS. Par conséquent, le contrôle de la localisation du complexe polypyridyle de Ru(II) dans les organites (membrane, mitochondries, lysosomes, noyaux...) est essentiel pour augmenter le résultat de la PDT car il déterminera le mécanisme de mort cellulaire.¹⁶³ De plus, il est important de tenir compte du fait que la PDT est une thérapie localisée avec une sélectivité spatio-temporelle spécifique dans les systèmes biologiques en raison de la courte durée de vie ($<40 \text{ ns}$) et de la plage de diffusion ($<20 \text{ nm}$) de $^1\text{O}_2$.¹⁷³

Plusieurs publications sur l'absorption cellulaire des composés du ruthénium ont démontré que l'efficacité de l'absorption cellulaire, la localisation intracellulaire ou même le mécanisme de toxicité des complexes de Ru(II) peuvent être modifiés.^{121,174,175} H. Chao, G. Gasser *et al.* ont illustré ces aspects en étudiant la localisation cellulaire et l'activité anticancéreuse des complexes polypyridyles de Ru(II) **41** et **42** qui ne diffèrent que par la présence de groupes méthoxy ou hydroxy périphériques (Figure 1.32).¹⁷⁵ Cette étude a démontré que la fonctionnalisation des ligands dppz joue un rôle déterminant à la fois dans l'absorption et la localisation de ces complexes. Les valeurs de rendement quantique dans l'acétonitrile de **41** ($\Phi_{em}=2,8$ %) et **42** ($\Phi_{em}=1,7$ %) et leurs valeurs maximales respectives de section efficace, (**41** : 245 GM ; **42** :93 GM) autour de 800 nm sont comparables aux valeurs de complexes polypyridyliques de Ru(II) similaires. **41** indique des durées de vie de l'émission de phosphorescence plus longues dans les solutions de CH₃CN aérées (325 ns) et dégazées (645 ns) que **42** (109 et 220 ns, respectivement).

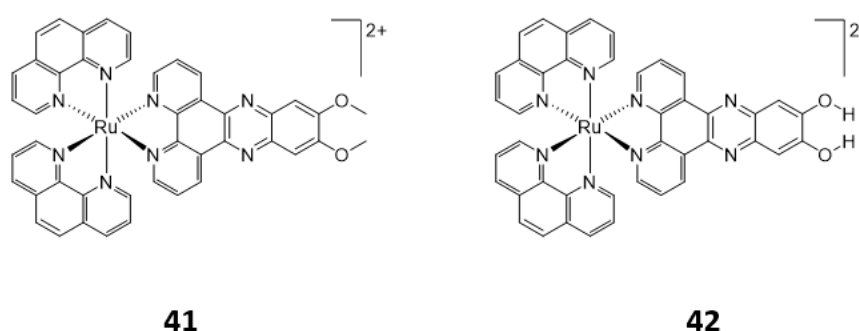


Figure 1.32 : Structures des complexes **41** et **42** qui diffèrent par la présence de groupements méthoxy ou hydroxy en périphérie.¹⁷⁵

La localisation cellulaire de **41** et **42** dans les cellules HeLa a été étudiée. Le complexe le plus lipophile, **41**, a été uniformément localisé dans les cellules HeLa tandis que **42** a été principalement visualisé dans la membrane cellulaire par microscopie confocale. La corrélation entre la localisation cellulaire des complexes **41** et **42** et leur efficacité respective en PDT a ensuite été étudiée, révélant des différences significatives dans leurs propriétés biologiques. Le complexe **42** n'a été détecté qu'au niveau de la membrane cellulaire, où il peut induire des dommages membranaires sur les monocouches de cellules cancéreuses lors de la photoactivation. Dans le cas des sphéroïdes des cellules cancéreuses MCTSs HeLa, le complexe **42** n'a atteint que l'enveloppe extérieure des MCTSs, et l'irradiation n'a pas entraîné de dommages oxydatifs sur les cellules à l'intérieur des sphéroïdes. En revanche, le complexe **41** a pénétré dans les MCTSs HeLa où un important dommage oxydatif s'est produit, confirmant la pénétration plus profonde des tissus et l'efficacité élevée de la TP-PDT de **41** par rapport à **42**.¹⁷⁵

La conception de photosensibilisateurs pour les approches thérapeutiques contre les tumeurs se concentre principalement sur les matériaux qui se localisent de préférence dans le noyau cellulaire, pour cibler le système de réplication et affecter sélectivement les cellules cancéreuses. En effet, il a été démontré que le ciblage du mécanisme de réplication de l'ADN affecte les cellules cancéreuses plus gravement que les tissus normaux, car les cellules cancéreuses se divisent et se multiplient beaucoup plus rapidement que les cellules normales.¹⁷⁶

Deux méthodes de base peuvent être utilisées pour cibler des organites spécifiques à l'aide de complexes métalliques : l'une consiste à adapter la propriété pertinente (taille, forme, charge, forme des ligands) du complexe métallique pour répondre aux exigences spécifiques des organites ciblés ; l'autre est l'association du centre métallique avec une fraction ciblant les organites. Ces deux approches ont été appliquées aux complexes polypyridyles de ruthénium. Plusieurs de ces études ont porté sur le ciblage des mitochondries. En effet, les mitochondries jouent un rôle central dans la mort cellulaire¹⁷⁷ et ces organites sont considérés comme des cibles potentielles de médicaments anticancéreux.¹⁶⁹

Chao *et al.* ont publié la préparation de complexes de ruthénium(II) contenant de la 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (DIP) comme ligand ancillaire et des unités triphénylphosphonium (TPP).¹²⁰ Il est connu que ces unités cationiques lipophiles s'accumulent dans les mitochondries en raison de l'important potentiel membranaire négatif à travers la membrane mitochondriale interne.¹⁷⁸ La conception de ces complexes amphiphiles de ruthénium(II) s'est révélée efficace : ils s'internalisent et s'accumulent principalement dans les mitochondries des cellules HeLa. Le complexe **43** (Figure 1.33), qui possède un bras flexible fonctionnalisé par une unité triphénylphosphonium, présente la plus grande affinité pour les mitochondries (comme déterminé par la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif [ICP-MS]). Ce complexe présente également les sections efficaces à deux-photons les plus élevées (environ 200 GM dans la gamme 810-830 nm) pour cette série de composés. L'émission par excitation à deux-photons utilisant la longueur d'onde de 830 nm pénètre profondément dans le MCTS, ce qui permet de détecter la luminescence de **43** situé à une profondeur supérieure à 100 µm. La photocytotoxicité des complexes a été examinée avec des sphéroïdes multicellulaires HeLa, comme modèles de criblage. Les complexes ont démontré une inhibition très efficace de la croissance de la MCS. Le volume de MCS a progressivement diminué après l'irradiation, avec **43** présentant la plus forte inhibition. D'autre part, la photocytotoxicité après une excitation à deux-photons à 830 nm était significativement plus élevée qu'avec une excitation à un-photon à 450 nm avec des valeurs de IClight50 de 1,9 µM et 9,6 µM, respectivement.

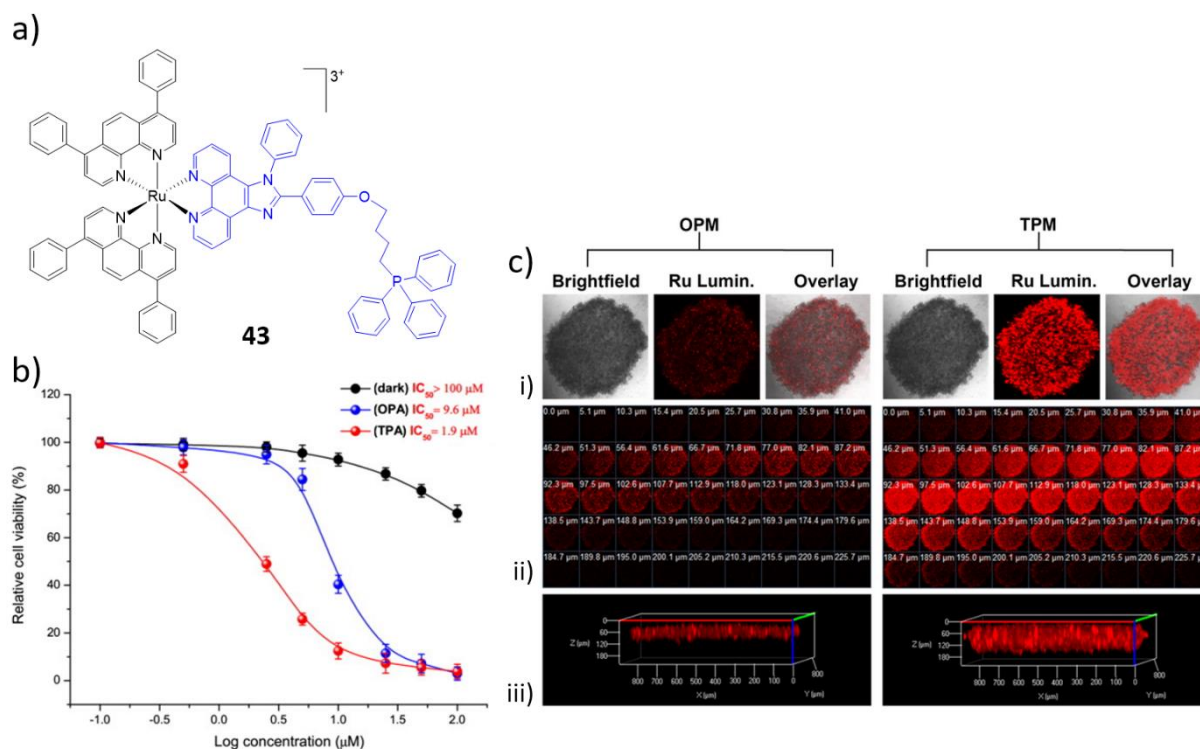


Figure 1.33 : (a) Structure de **43**. (b) Le taux de cellules viables en fonction de la concentration d'incubation du complexe **43** dans les MCTSs après une excitation à un-photon (bleu), excitation à deux-photons (rouge) et sans excitation (noir). Excitation à un photon : irradiation avec une LED (20 mW.cm⁻²) à 450 nm pendant 10 min ; excitation à deux-photons : irradiation avec un laser (100 mW, 100 fs) à 830 nm pendant 3 min. (c) Comparaison des images Z-stacks des cellules HeLa (un-photon : OPM, deux-photons : TPM) après incubation avec **43** pendant 8 h. Adapté avec permission.¹²⁰

S. Rau, T. Weil *et al.* ont proposé une stratégie bio-inspirée pour la conception d'un PS pour le ciblage mitochondrial basé sur la synthèse d'un conjugué HSA-protéine de ruthénium.¹⁷⁹ Les groupements triphénylphosphine (TPP) ont été introduits pour permettre le ciblage mitochondrial tandis que la protéine sérum albumine du plasma sanguin (HSA) a été sélectionnée comme nano-transporteur dans le but d'influencer au minimum les mécanismes d'absorption des cellules et les modèles de distribution sous-cellulaire. Le nano-transporteur résultant, **44** (Figure 1.34), a montré une augmentation (8 fois supérieur) du rendement de la génération photo-induite de ¹O₂ (λ_{ex} = 470 nm) par rapport à l'analogue de Ru(II) « nu » les groupements TPP ciblant les mitochondries, ainsi qu'une excellente localisation mitochondriale dans les cellules HeLa. La conjugaison du HSA au complexe Ru(II) n'a aucun effet sur ses caractéristiques d'absorption de la lumière. La section efficace d'absorption à deux-photons (50 GM dans l'eau à 800 nm) du conjugué était 5 fois plus grande que celle de cet analogue « nu ». La capacité de charge élevée du complexe de ruthénium, l'efficacité de l'absorption cellulaire et de la localisation dans les mitochondries, combinées à une photosensibilité élevée et à une capacité de génération de ¹O₂, ont contribué à la photocytotoxicité effective induite par deux-photons de **44**. L'inhibition efficace de la croissance dans une lignée cellulaire de leucémie myéloïde aiguë (LMA) avec une mort préférentielle des cellules leucémiques par rapport aux cellules normales de la moelle osseuse, fournirait, selon les auteurs, une fenêtre thérapeutique pour le PS Ru(II) conjugué à l'albumine sérique humaine **44** dans la leucémie myéloïde aiguë.¹⁷⁹

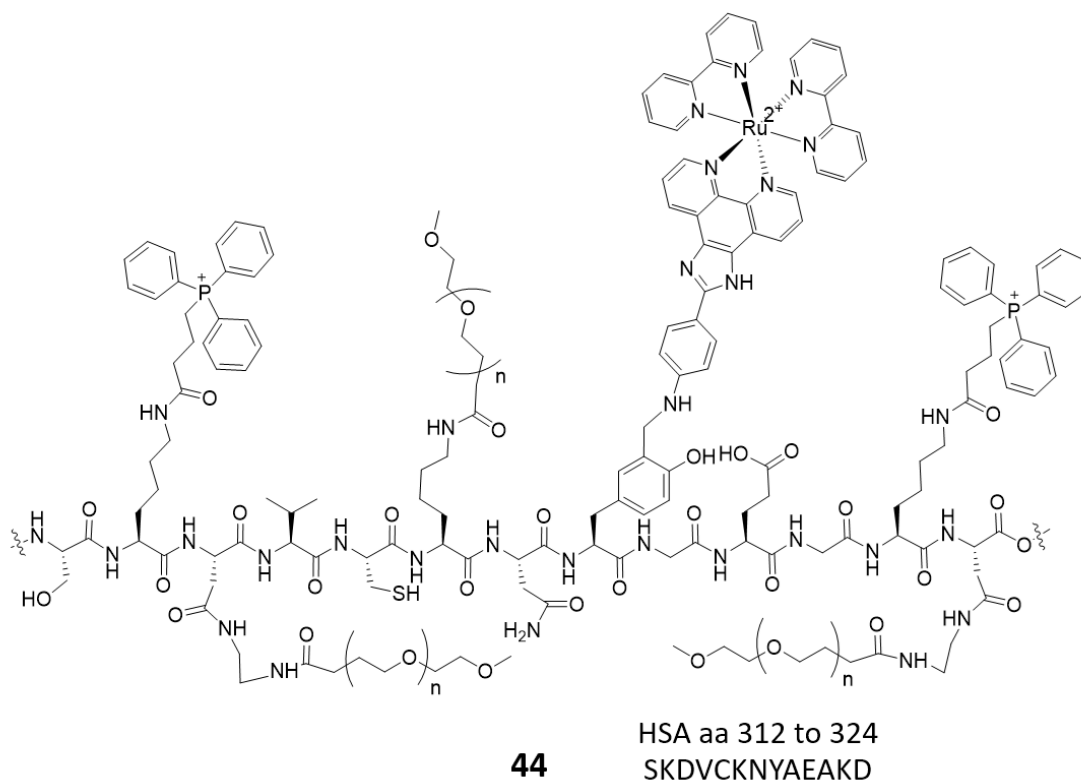


Figure 1.34 : Le PS Ru(II) conjugué à l'albumine sérique humaine **44** et à l'HSA (aa312 à 324).¹⁷⁹

Les PSs qui ciblent des organites cellulaires autres que les mitochondries ou le noyau présentent également un grand intérêt. En particulier, les lysosomes sont d'autres organites importants et jouent un rôle établi dans le recyclage du matériel cellulaire, dans la croissance cellulaire, la signalisation mitogénique et la formation de métastases, par exemple. D'autre part, la perturbation de l'intégrité lysosomale, l'induction de la perméabilisation de la membrane lysosomale et la libération d'hydrolases dans le cytosol peuvent initier la mort cellulaire.¹⁸⁰

Dans cette optique, H. Chao, G. Gasser *et al.* ont préparé des complexes polypyridyles de ruthénium hautement chargés (Figure 1.35) dans le but que ces complexes hautement chargés ne se localisent ni dans les mitochondries ni dans le noyau, mais s'accumulent spécifiquement dans les lysosomes par endocytose.¹⁸¹ Des groupements ammonium tertiaire ont été ajoutés à la structure du noyau $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pour améliorer la solubilité dans l'eau ainsi que l'affinité de liaison des complexes **45-47** avec les membranes cellulaires chargées négativement. Cette stratégie s'est avérée efficace : les complexes **45-47** sont localisés aux lysosomes par endocytose dans les cellules HeLa et a été confirmé par ICP-MS. Après prolongation de la durée d'irradiation, il a été démontré que le complexe **45** se transférait des lysosomes au cytoplasme, puis au noyau et aux nucléoles. Ces photosensibilisateurs localisés dans les lysosomes ont montré des rendements quantiques de production de $^1\text{O}_2$ impressionnants dans le méthanol (0,92-0,99) et toujours à un niveau élevé dans le D_2O (0,49-0,67), ainsi qu'une faible cytotoxicité à l'obscurité. Ils présentaient des sections efficaces d'absorption à deux-photons dans la gamme de 185 à 250 nm, ce qui a permis une émission induite par excitation à deux-photons du PS dans les sphéroïdes multicellulaires, entraînant une nécrocytose dans les cellules HeLa et les sphéroïdes de tumeurs multicellulaires HeLa (MCTSs) à faible intensité lumineuse (800 nm, 10 J cm^{-2}).

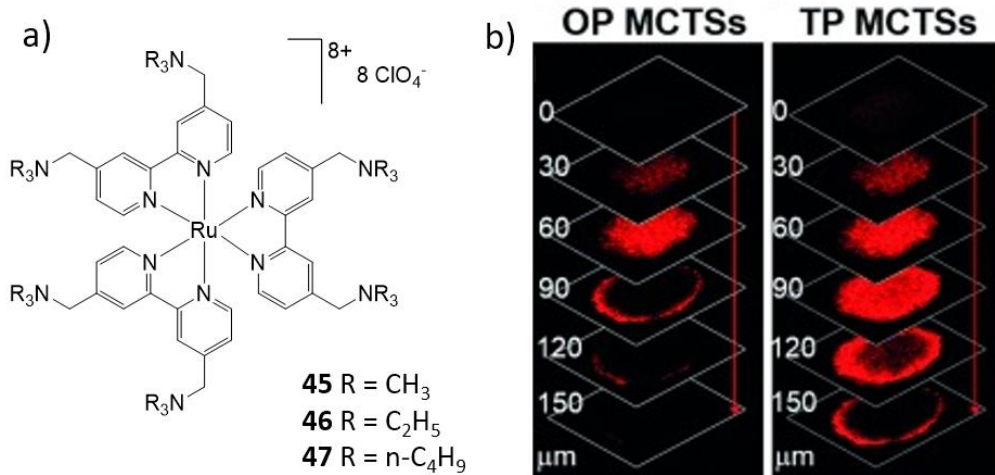


Figure 1.35 : (a) Structure des complexes **45-47**. (b) Evolution des cellules HeLa avec **45** après une irradiation à un-photon (400 nm, A1P) et deux-photons (800 nm, A2P), montrant la pénétration de ce PS dans les lysosomes par endocytose. Adapté avec permission.¹⁸¹

Conclusion

Comme nous avons pu le voir dans ce chapitre, un travail intense de recherche a permis de développer une ingénierie moléculaire très poussée aboutissant à des composés organiques ou organométalliques extrêmement sensibles en absorption à deux photons. Pour le cas particulier des complexes métalliques, il est important de favoriser une forte contribution ILCT pour obtenir des sections efficaces à deux-photons élevées. Les systèmes associant des ligands de structure D- π -A-A- π -D sont des candidats très favorables.

Nous avons également pu voir que les complexes polypyridyles du ruthénium (II) présentant une activité à deux photons ont été largement étudiés en raison de caractéristiques telles que (i) une photostabilité élevée, (ii) des états de triplet à longue durée de vie qui facilitent les réactions possibles avec l'oxygène pour générer des ROS, (iii) des propriétés à deux photons qui permettent à la fois une pénétration tissulaire plus profonde et une résolution spatiale plus élevée par rapport au processus induit par un photon. Tous ces aspects peuvent servir à la compréhension et à l'appréciation des complexes de ruthénium stimulables par deux photons et seront utiles pour la conception des prochaines générations de tels systèmes. Bien entendu, les avantages des complexes de polypyridyl-ruthénium comprennent également des synthèses fiables de complexes aux structures prévisibles et une grande versatilité des paramètres photophysiques et électrochimiques, des affinités avec des ligands ainsi que la possibilité substitution de ligands labiles. Ces propriétés sont bien sûr liées à l'ingénierie des complexes. Celle-ci est généralement orientée vers des propriétés spécifiques d'applications ciblées, plus que pour un design des ligands et complexes pour amplifier l'absorption biphotonique. Les chapitres suivants seront orientés vers cette approche.

2. Complexes de ruthénium à ligands bidentes étendus

Introduction

Comme cela a pu être observé au travers du chapitre précédent, les complexes de type Ru(bpy) présentent des atouts (versatilité, photostabilité, durée de vie de l'état excité $^3\text{MLCT}$) permettant de les utiliser dans de nombreuses applications faisant appel à une absorption biphotonique, associée à une autre propriété ciblée. La plupart des études parues à ce jour s'attachent plus aux résultats en termes de l'application visée qu'aux caractéristiques fondamentales des complexes. De ce fait, l'ingénierie des complexes, dans le but d'augmenter la section efficace TPA, est souvent relativement ignorée. Ainsi, nombre de travaux n'indiquent pas les valeurs de section efficace des complexes étudiés et prennent appui sur les données connues pour le complexe modèle $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Pourtant, des études antérieures⁷³⁻⁷⁶ ont montré que le design des ligands à base de pyridines permet d'accroître largement les performances en ONL de complexes homoleptiques $[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$. La conception de ligands bipyridine, à pont conjugué étendu entre la tête pyridine, présentant un caractère accepteur, et des groupements périphériques, donneurs, généralement des amines, a montré son efficacité. Les complexes octupolaires obtenus sont très pertinents pour atteindre des valeurs de section efficace à deux-photons élevées (de l'ordre de 40 fois supérieur par rapport à la valeur du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$). Cette forte augmentation des valeurs de sections efficaces est directement corrélée avec l'augmentation du nombre de transferts de charges (MLCT et ILCT essentiellement) au sein des complexes. Un intérêt évident serait de limiter le recours à des lasers de forte puissance tout en préservant les avantages de l'excitation biphotonique (pénétration dans les tissus ou matériaux, excellente résolution spatiale 3D de l'excitation).¹⁸²

Il nous a paru pertinent d'étudier l'évolution des valeurs de section efficace, depuis le modèle $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ jusqu'à des complexes $[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$ où L représente des ligands bipyridine conjugués, au sein desquels nous faisons varier la nature du pont conjugué étendu et la nature ou la position de groupements de type amine aromatique, périphériques, donneurs. Au-delà de ce design des ligands, nous nous sommes également intéressés à la synthèse et aux propriétés des complexes hétéroleptiques « intermédiaires » $[\text{Ru}(\text{L})_{3-n}(\text{bpy})_n]^{2+}$ ($n = 1, 2$). Le chapitre 2 de cette thèse abordera la synthèse de ces éléments et leur caractérisation « classique » (RMN, spectrométrie de masse...). Ces caractérisations permettront d'étayer les discussions développées au cours du chapitre 3 qui sera centré sur l'étude et la comparaison des propriétés en optique linéaire (absorption à un-photon et luminescence), et en optique non-linéaire, essentiellement TPEF, au sein de ces séries de composés.

Avant de décrire les molécules dans les détails, nous nous intéresserons aux voies de synthèse des complexes homoleptiques et hétéroleptiques de type $[\text{RuL}_{3-n}(\text{bpy})_n]^{2+}$ ($n = 0, 1, 2$).

Synthèse des complexes homoleptiques de ruthénium

Si le précurseur $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ disponible dans le commerce est clairement l'un des précurseurs synthétiques les plus courants des complexes polypyridyles mononucléaires de ruthénium, certains intermédiaires, tels que $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})\text{Cl}_2]_2$,¹⁸³ $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$,¹⁸⁴ $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2]$ (dmsO = dimethylsulfoxyde),¹⁸⁵ ou $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_n$ (COD = 1,5-cyclooctadiène),¹⁸⁶ sont particulièrement importants dans la synthèse de complexes hétéroleptiques. Remarquons qu'ils peuvent être synthétisés en une étape à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (voir Figure 2.1).

La première synthèse d'un composé homoleptique du ruthénium signalée en 1936 correspond au complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, qui a pu être synthétisé par chauffage au reflux de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en présence d'un excès de 2,2'-bipyridine.¹⁸⁷ Cette synthèse a été étendue à une large gamme de ligands bidentates par l'ajout d'agents réducteurs tels que l'acide phosphinique ou le chlorhydrate d'hydroxylamine au mélange réactionnel.¹⁸⁸ Bien sûr, ces composés homoleptiques peuvent également être préparés, en deux étapes, à partir des précurseurs $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$, $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ ou $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_n$.¹⁸⁸ (Figure 2.1)

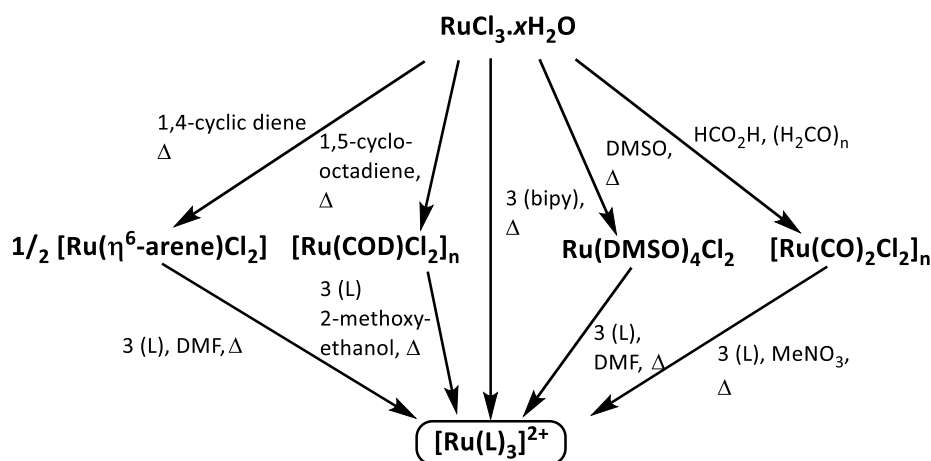


Figure 2.1 : Représentation des principales voies de synthèse du complexe homoleptique $[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$.

Synthèse des complexes hétéroleptiques de ruthénium

Les voies de synthèse des complexes de ruthénium de type $[\text{Ru}(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)]^{2+}$, où L1, L2 et L3 sont des diimines bidentées différentes, sont réalisées par l'introduction séquentielle de ces ligands L1, L2 et L3 à un précurseur du ruthénium. La 1^{ère} synthèse d'un complexe hétéroleptique de tris(diimine)ruthénium(II) de ce type a été décrite au début des années 1980, et utilisait $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ au titre de précurseur,¹⁸⁹ méthode qui a pu être étendue depuis.¹⁹⁰

Une approche plus largement utilisée pour obtenir les complexes de type $[\text{Ru}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2]$ implique la réaction directe de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec deux équivalents du ligand bidenté, en présence de LiCl.¹⁹¹ D'autres précurseurs, $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ ou $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_n$ par exemple, ont été utilisés dans la synthèse de ces complexes. L'introduction ultérieure du ligand L2 au complexe intermédiaire $[\text{Ru}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2]$, dans un solvant approprié, généralement le DMF, entraîne la formation de $[\text{Ru}(\text{L}_1)_2(\text{L}_2)]^{2+}$ (Figure 2.2).¹⁹²

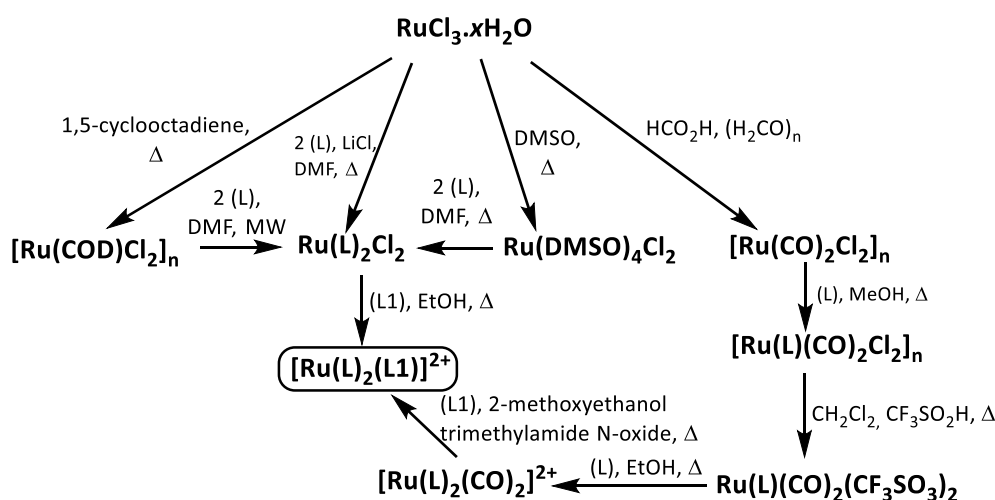


Figure 2.2 : Voies de synthèse les plus usuelles pour les complexes de ruthénium bis-hétéroleptiques. L et L1 représentent des ligands bidentates différents.

Plusieurs approches ont été mises au point pour la synthèse de complexes tris-hétéroleptiques de ruthénium, $[\text{Ru}(\text{L}1)(\text{L}2)(\text{L}3)]^{2+}$. Toutes ces voies de synthèse sont basées sur la synthèse d'intermédiaires $\text{Ru}(\text{L}1)(\text{L}2)\text{Cl}_2$, en utilisant les différents précurseurs $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,¹⁹² $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$,^{193,194} $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ ¹⁹⁵ ou $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})\text{Cl}_2]_2$ ¹⁸³ et l'introduction séquentielle ultérieure du ligand L3, le plus fréquemment par voie thermique, plus rarement par voie photochimique¹⁹³ (Figure 2.3).

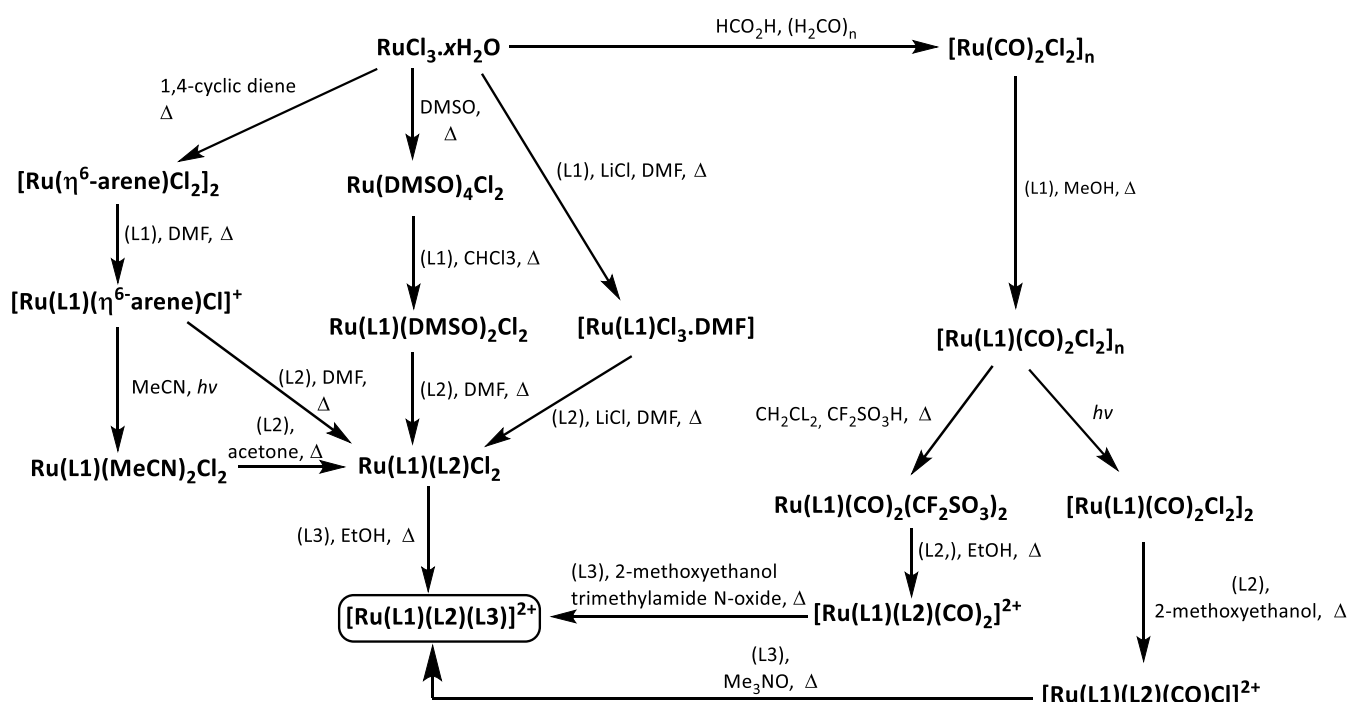


Figure 2.3 : Principales voies de synthèse des complexes de ruthénium tris-hétéroleptiques contenant trois ligands bidentés (L1, L2 et L3) différents.

Notre recherche s'est concentrée sur trois séries de complexes homoleptiques et hétéroleptiques de type $[\text{RuL}_{3-n}(\text{bpy})_n]^{2+}$ ($n = 0, 1, 2$) afin de répondre à plusieurs problématiques. Les complexes visés sont représentés en Figure 2.4. Il s'agit donc de trois familles de complexes qui diffèrent par la nature et le

nombre de ligands de type bipyridine, substituées en position 4 et 4' par un motif stilbène, ou équivalent. A la périphérie de ces ligands, des groupements donneurs, de type amines aromatiques, permettant de générer un transfert de charge de ces donneurs vers le pôle pyridine (motif D- π -A), dont le caractère accepteur est amplifié par coordination au centre métallique.

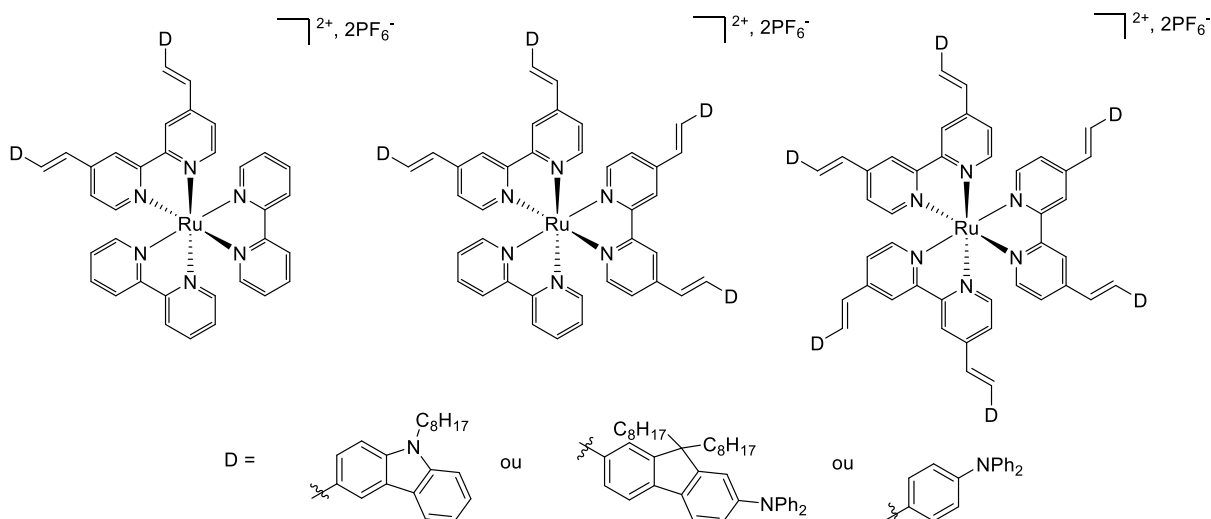


Figure 2.4 : Structures génériques des complexes visés.

L'objectif principal de notre étude était d'envisager les propriétés d'absorption biphotonique par les complexes, au sein d'une même famille, en fonction du nombre de ligands π -étendus autour du métal. Afin de comparer l'influence du type de chemin conjugué du système bipyridyl étendu. Ces études feront l'objet du chapitre 3 de cette thèse. C'est pourquoi nous nous sommes penchés sur les effets de la substitution en position 4,4' de ligands 4,4'-styryl-2,2'-bipyridyl par des systèmes conjugués de longueur variable électro-donneurs tel que la diphenylamine (L^D), la 2-diphénylaminefluorenyl (L^F) et le carbazolyl (L^C) (Figure 2.4). Les groupements diphenylamine et carbazole ont été choisis comme groupements électro-donneurs dans ces bipyridines quadrupolaires de type D- π -A-A- π -D.

Le premier ligand (L^D) présente un groupement donneur diphenylamine choisi parce que c'est un des meilleurs donneurs d'électrons connus,¹⁹⁶ relié via un motif de type stilbène au groupement accepteur.^{197,198} Le second (L^F) intègre un groupement fluorényl à la place du phényl afin d'étendre le chemin de conjugaison entre le donneur et l'accepteur.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Le troisième ligand (L^C) est composé d'un groupement donneur différent, de type carbazole afin d'étudier l'impact d'un tel groupement sur les propriétés en A2P.^{202,203} La longueur du chemin de conjugaison entre les pôles donneur et accepteur est identique à celui rencontré dans L^D .

D'autre part, les ligands L^F et L^C impliquent l'introduction de chaînes aliphatiques, en position 9 du carbazole, et en positions 9,9' du fluorène. L'incorporation de ces groupements aliphatiques permet d'augmenter la solubilité du composé dans les solvants organiques. On remarquera que la présence de ces chaînes aliphatiques permet d'envisager l'introduction de différentes chaînes de type PEG 16 ou $(CH_2)_nNR_4^+$ ou $(CH_2)_nCO_2^-$ afin par exemple d'obtenir des composés solubles dans l'eau pour des applications en biologie.²⁰⁴

Synthèse des ligands

Nous avons expérimenté différentes méthodes d'accès à ces ligands fonctionnalisés par des groupements styryles en nous appuyant sur les méthodes décrites dans la littérature, développées à partir de la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy).²⁰⁵⁻²⁰⁷

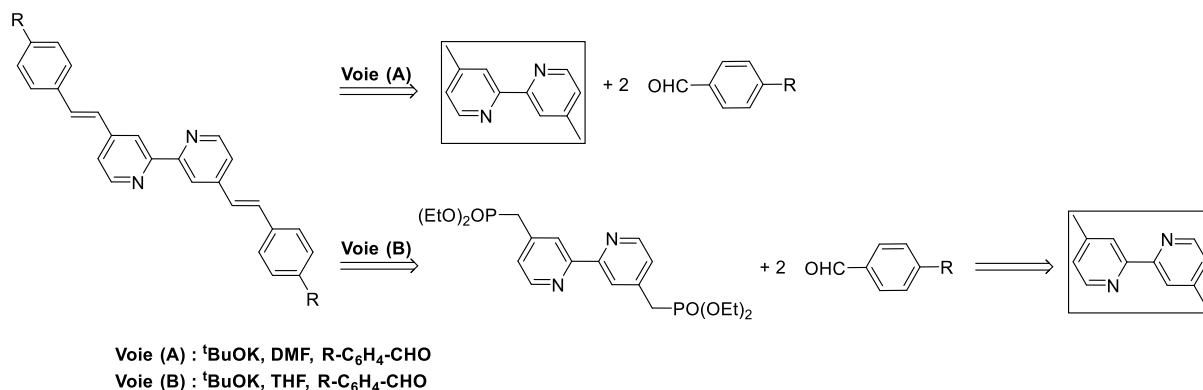


Figure 2.5 : Rétrosynthèse des ligands cibles.

La première voie (A) implique une réaction de type « Knoevenagel » et est utilisée pour préparer des bipyridines fonctionnalisées par des groupements fortement donneurs d'électrons, tels que des groupements dialkylamino. Cette réaction de Knoevenagel, appliquée à des dérivés méthylés activés de la pyridine ou plus largement d'hétérocycles azotés, conduit en une seule étape à des structures arylène-vinylène-hétéroarylène, qui constituent les éléments structurels de base de molécules entièrement π -conjuguées. Elle était plus traditionnellement appliquée au laboratoire sur les bipyrimidines,²⁰⁸ qui sont des cœurs aromatiques plus électro-déficients, donc plus susceptibles d'être actives pour cette réaction ; nous avons tenté de l'étendre à nos systèmes. L'autre voie (B) utilise la réaction de Wadsworth-Emmons et permet ainsi d'avoir une plus grande variété de bipyridines substituées en introduisant des groupements faiblement donneurs, voire accepteurs d'électrons.^{209,210} Cependant, cette méthode nécessite une synthèse multi-étape préalable pour obtenir la 4, 4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine.

Les ligands L^{C} et L^{D} ont été obtenus en appliquant la voie A, à partir des aldéhydes correspondants. La synthèse du composé L^{F} selon cette voie n'a pas été possible. Nous avons donc obtenu ce composé en appliquant la voie « conventionnelle » de type Wadsworth-Emmons.

Les aldéhydes **2** et **3** précurseurs des ligands L^{C} et L^{D} sont obtenus par une réaction de formylation de type de Vilsmeier-Haack.²¹¹

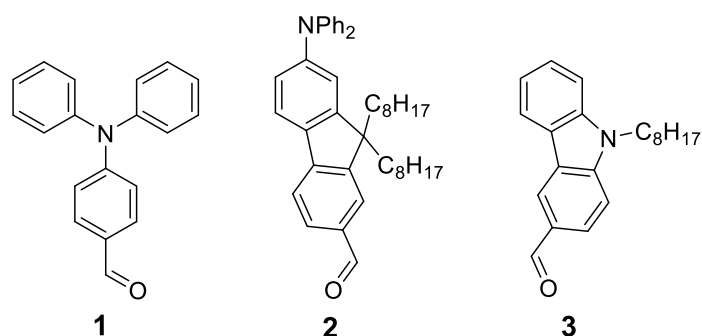


Figure 2.6 : Représentation des trois aldéhydes synthétisés.

Synthèse de l'aldéhyde 1

Le 4-(diphénylamino)benzaldéhyde (aldéhyde **1**) est donc obtenu en une étape à partir de la triphénylamine **4**, commerciale, sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 86%. Le composé **1** est identifié par spectrométrie de masse et en RMN, où l'on note la présence d'un singulet à 10,05 ppm, attribué à l'aldéhyde formé lors de la réaction.^{211,212}

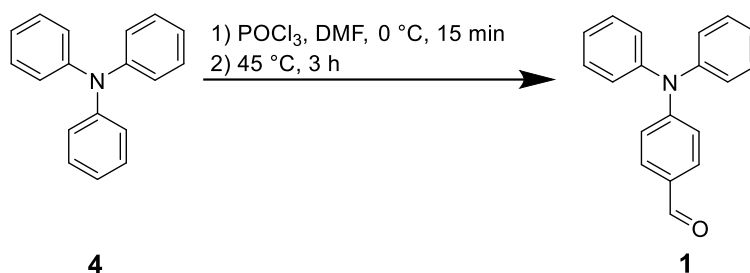


Figure 2.7 : Synthèse de l'aldéhyde 1.

Synthèse de l'aldéhyde 2

L'aldéhyde **2** a été obtenu à partir du fluorène **5** en quatre étapes. Une étape de dialkylation de la position 9,9' du fluorène suivie d'une dibromation des positions 2,2'. Les deux positions porteuses d'un bromure seront successivement substituées : tout d'abord l'un des bromes est remplacé par un aldéhyde lors d'une étape de formylation et le second est par la suite transformé, au moyen d'une réaction catalytique de Buchwald-Hartwig, en groupement donneur, la diphénylamine.

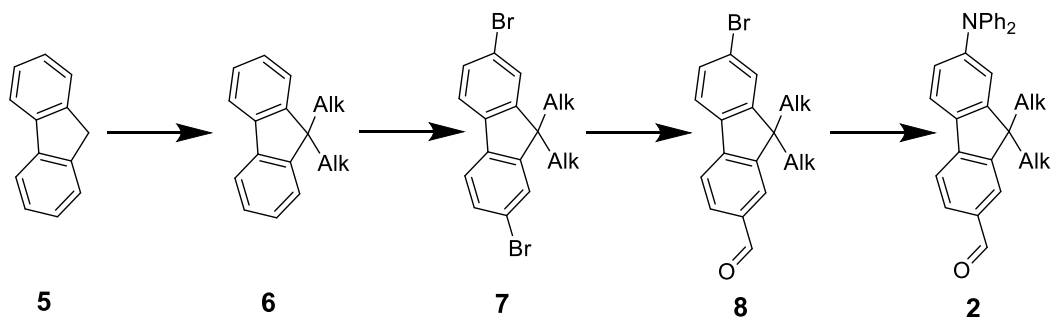


Figure 2.8 : Voie de synthèse de l'aldéhyde 2.

L'étape d'alkylation se déroule dans le DMSO. Elle est poursuivie jusqu'à disparition de la couleur violette qui résulte de la présence d'un anion en position 9. Après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé **6** (9,9'-dioctylfluorène) est obtenu sous la forme d'une huile avec un rendement de 81%. En RMN, les signaux notables sont un multiplet fortement blindé à 0,63 ppm, attribué au groupements CH₂ en alpha du carbone en position 9 du fluorène, un triplet à 0,81 ppm attribué au groupements CH₃ terminaux, un quintuplet à 1,97 ppm attribué au groupement CH₂ situé en alpha des CH₃ puis à un multiplet compris entre 1,05 et 1,30 ppm attribué au protons restants des deux chaines aliphatiques. La molécule étant symétrique, les signaux aromatiques se divise en deux parties, un doublet de triplet compris entre 7,73 et 7,69 ppm attribué aux protons 2,2' et un multiplet compris entre 7,37 et 7,30 ppm attribué aux protons aromatiques restants.

Cette étape est effectuée en premier afin de prévenir les dégradations et réactions parasites sur le carbone en position 9 qui possède des protons assez acides (pKa ≈ 22).²¹³

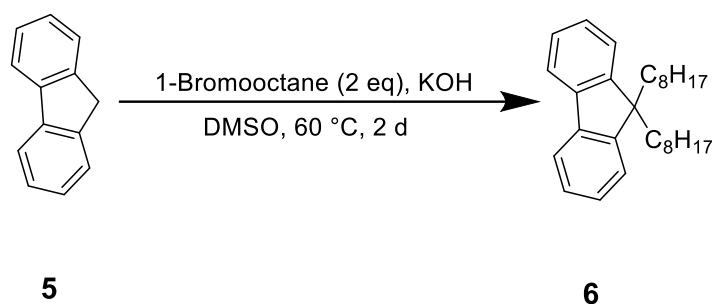


Figure 2.9 : Synthèse du produit **6**.

Le 2,7-dibromo-9,9'-dioctylfluorène **7** est obtenu par dibromation du composé **6** catalysée par FeCl₃. La réaction doit être surveillée par chromatographie sur couche mince afin d'éviter de poursuivre la bromation au-delà du produit souhaité et donc de former le produit tribromé, une fois le produit de départ consommé. Le mélange est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice afin d'éliminer les produits secondaires (mono- et tribromé). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 70%.

En RMN, le produit **7** est différentiable du produit **6** par ses signaux aromatiques. Le spectre RMN ¹H du produit **7** contient deux doublets de doublets, l'un compris entre 7,55 et 7,52 ppm attribué aux protons non-isolés en ortho des atomes de brome et le second compris entre 7,49 et 7,46 ppm attribué aux protons isolés en position ortho et en position méta des atomes de brome.²¹⁴

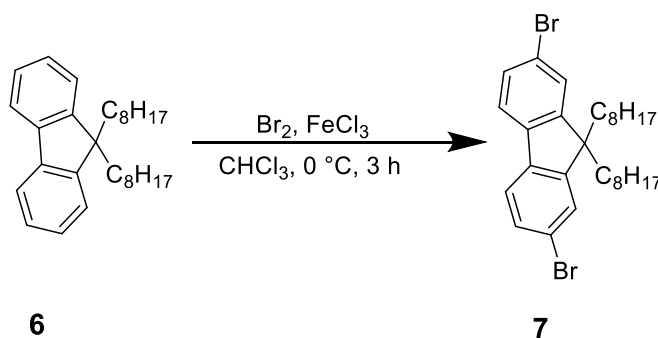


Figure 2.10 : Synthèse du produit **7**.

L'étape suivante consiste en une substitution d'un des deux halogènes par une fonction aldéhyde. La réaction se fait par ajout d'un équivalent de n-BuLi qui entraîne un échange halogène-lithium sur le 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène **7** à -78°C suivi d'un ajout de DMF en excès. Le 7-bromo-9,9-dioctylfluorène-2-carbaldéhyde est formé majoritairement et obtenu après purification sur colonne de gel de silice (élimination du produit de départ ainsi que le dérivé possédant deux aldéhydes) sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 66%.

En RMN, le produit **8** possède un singulet à 10 ppm caractéristique de l'aldéhyde formé et quatre signaux (3 doublets de doublet et un multiplet) pour les 6 protons aromatiques.²¹⁵ Les protons du cycle aromatique porteur de la fonction aldéhyde sont plus déblindés que ceux proches du brome (effet mésomère donneur).

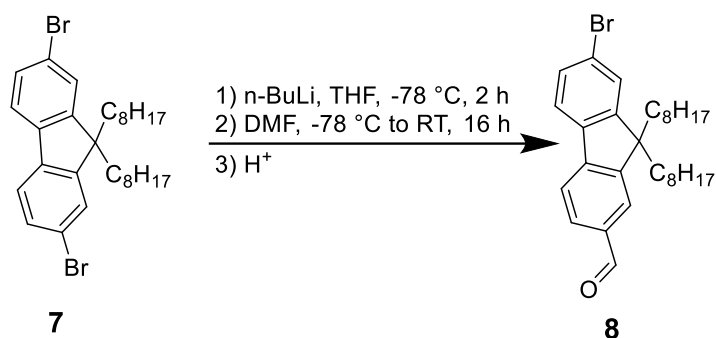


Figure 2.11 : Synthèse du produit **8**.

Le composé **2** est obtenu par catalyse au palladium (réaction de Buchwald-Hartwig) par activation de la liaison Aryl-Br du composé **8**, permettant ainsi le couplage entre le composé **6** et la diphenylamine en présence de carbonate de césium. Ce dernier sert à déprotoner l'espèce $[(^t\text{Bu}_3\text{PH})^+.\text{BF}_4^-]$ *in situ*. Le produit est obtenu après purification sur colonne de gel de silice sous la forme d'une huile verte avec un rendement de 90%.

Le spectre RMN ^1H du produit **2** se différencie de celui du produit **8** par ses signaux aromatiques. La zone aromatique du produit **2** est ainsi composée de 9 signaux. Les signaux à 7,30, 7,22 et 7,10 ppm nous permettent clairement d'identifier les groupements aromatiques de la diphenylamine.²¹⁴

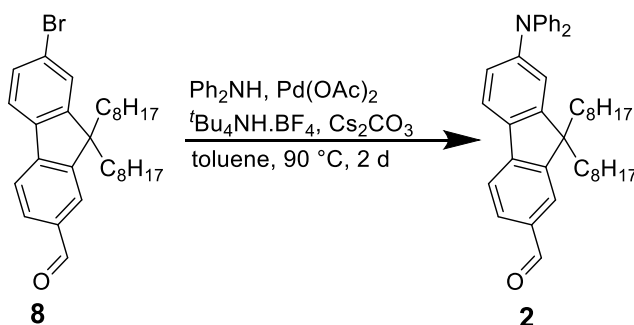


Figure 2.12 : Synthèse de l'aldéhyde **2**.

Synthèse de l'aldéhyde **3**

Le N-octylcarbazole-carbaldéhyde (aldéhyde **3**) est obtenu à partir du carbazole en deux étapes. La première étape consiste à alkyler le carbazole en position 9, par déprotonation en présence de KOH dans le DMSO. La position 9 du carbazole se montrant très sensible aux conditions acides ($pK_a = -19,9$)²¹⁶, l'ajout d'un groupement alkyle prévient les réactions parasites sur l'azote (attaque nucléophile de cet azote sur le $POCl_3$). Après ajout de 1-bromooctane, le composé **10** se forme progressivement (2 jours à 60°C, Figure 2.13). L'huile obtenue après traitement classique est purifiée sur colonne de gel de silice. Le composé **10** se présente sous la forme d'une huile marron avec un rendement de 73%.

Le composé **10** est identifié par RMN. Les signaux notables sont un triplet à 4,34 ppm, attribué au groupement CH_2 en alpha de l'azote, la chaîne aliphatique que l'on peut diviser en trois signaux distincts : un triplet à 0,91 ppm attribué au groupement CH_3 terminal, un quintuplet à 1,91 ppm attribué au groupement CH_2 en alpha du groupement CH_3 puis à un multiplet compris entre 1,20 et 1,43 ppm attribué au reste de la chaîne aliphatique. Et le dernier groupe de signaux au niveau des aromatiques se divise en quatre signaux distincts : un triplet à 7,27 ppm, un doublet à 7,45, un triplet à 7,52 et un doublet fortement déblindé à 7,52 correspondant aux protons situés sur le carbone 2,2'.

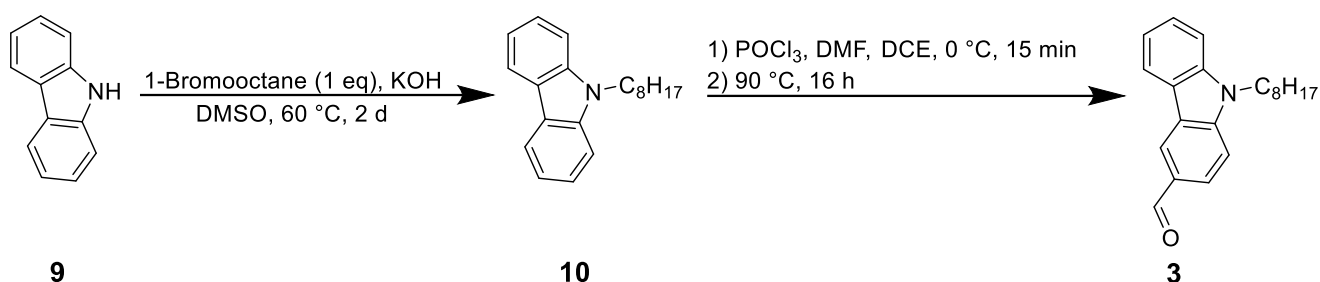


Figure 2.13 : Voie de synthèse de l'aldéhyde **3**.

La formylation du composé **10** par réaction de Vilsmeier-Haack régiosélective, en para de l'azote, a été réalisée dans des conditions stoechiométriques, ce qui nous a permis d'obtenir l'aldéhyde **3** attendu, avec un rendement de 66%, après purification par colonne chromatographique sur gel de silice.

Le produit **3** est différenciable du réactif **10** en RMN 1H par son signal à 10 ppm qui caractérise l'aldéhyde et par ses signaux aromatiques qui montrent une dissymétrie de la molécule.²¹⁷ Le réactif **10** possède ainsi 5 signaux aromatiques (2 triplets, 2 doublets) alors que le produit **2** présentait 6 signaux dont un fortement déblindé ($\approx 8,6$ ppm), attribué au proton isolé en position ortho de l'aldéhyde.

Couplage de l'aldéhyde à la 2,2'-diméthylbipyridine par une réaction de type Knoevenagel

Comme indiqué précédemment (Figure 2.5), deux voies d'accès sont envisageables pour obtenir les ligands L^C , L^D et L^F . La voie « d'accès direct » a pu être appliquée aux seuls ligands L^D et L^C . Cette voie consiste en une réaction de Knoevenagel, basée sur l'activation des groupements méthyl de la bipyridine, rendus acides par la présence en position para de l'azote de la pyridine.

Dans ces cas (L^C , L^D), la réaction de Knoevenagel se déroule en deux étapes, la première étape consiste à préparer le di-anion par déprotonation de la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy) par le $t\text{BuOK}$. Celui-ci est ensuite mis en réaction avec l'aldéhyde approprié pour former le diol correspondant. La deuxième étape est la déshydratation du diol précédemment formé pour générer la double liaison carbone-carbone. Cette méthode a abouti avec les aldéhydes **1** et **3**, avec des rendements de l'ordre de 65%.

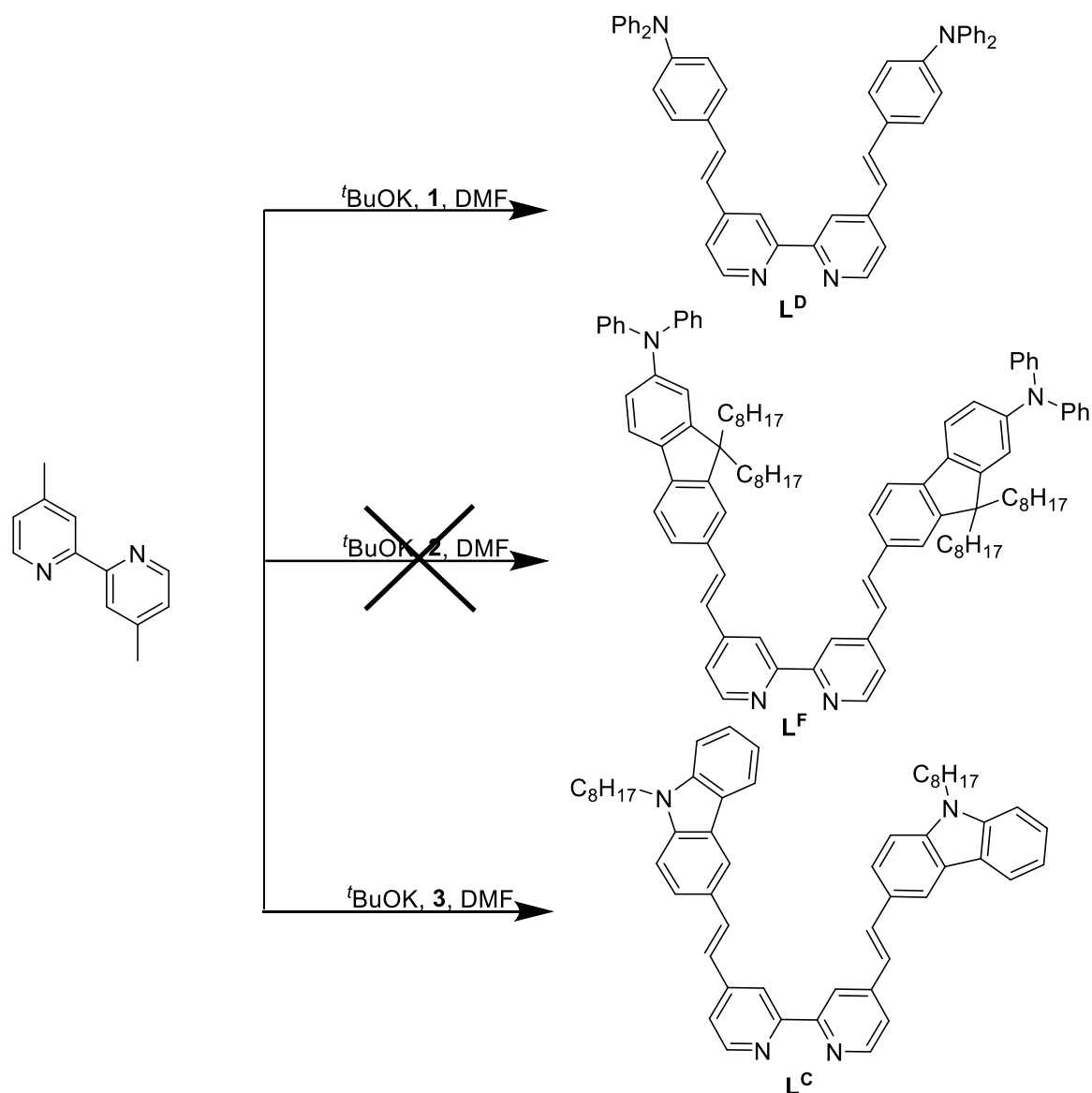


Figure 2.14 : Voies de synthèse des différents ligands.

Couplage de l'aldéhyde à la 2,2-diméthylbipyridine par une réaction de type Wadsworth-Emmons

Nous avons tenté la même procédure à partir de la diméthylbipyridine en présence de 2 équivalents de l'aldéhyde **2**. Les différents essais, au travers desquels nous avons modifié les temps de réaction, la température, le nombre d'équivalents des réactifs ont été infructueux : le processus aboutit à l'obtention de mélanges, où subsistaient des groupements méthyles, des motifs transformés, alors que

la disparition totale des aldéhydes était constatée. Nos études ne nous ont pas permis d'identifier le problème (étape 1 ou 2 ?). Ceci dénotait cependant d'une différence de réactivité de l'aldéhyde **2** par rapport à **1** et **3**, qui peut être mise en parallèle avec la modification du pont conjugué entre le groupement électro-donneur et le groupement aldéhyde. La procédure directe, de type Knoevenagel, n'étant pas adaptable pour l'obtention de L^F , nous avons donc opté pour une réaction de Wadsworth-Emmons, adaptable à tout type d'aldéhyde, pour l'obtention de ce ligand.

La réaction consiste en un couplage entre la 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine **13** et l'aldéhyde **2** en présence de $t\text{BuOK}$ dans le THF à température ambiante.²¹⁸ Le composé **12** est obtenu par réaction au LDA (lithium diisopropylamide) sur la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine **11**, le dianion formé réagira ainsi très rapidement avec le chlorure de triméthylsilane. Le composé **12** réagit ensuite avec l'hexachloroéthane en présence de fluorure de césium pour former le 4,4'-dichlorométhyl-2,2'-bipyridine (**13**). Le produit final (**14**) est obtenu de deux manières différentes. Soit par action du diéthylphosphite en présence d'hydruure de sodium dans le toluène soit par action du triéthylphosphate en présence de NaI.

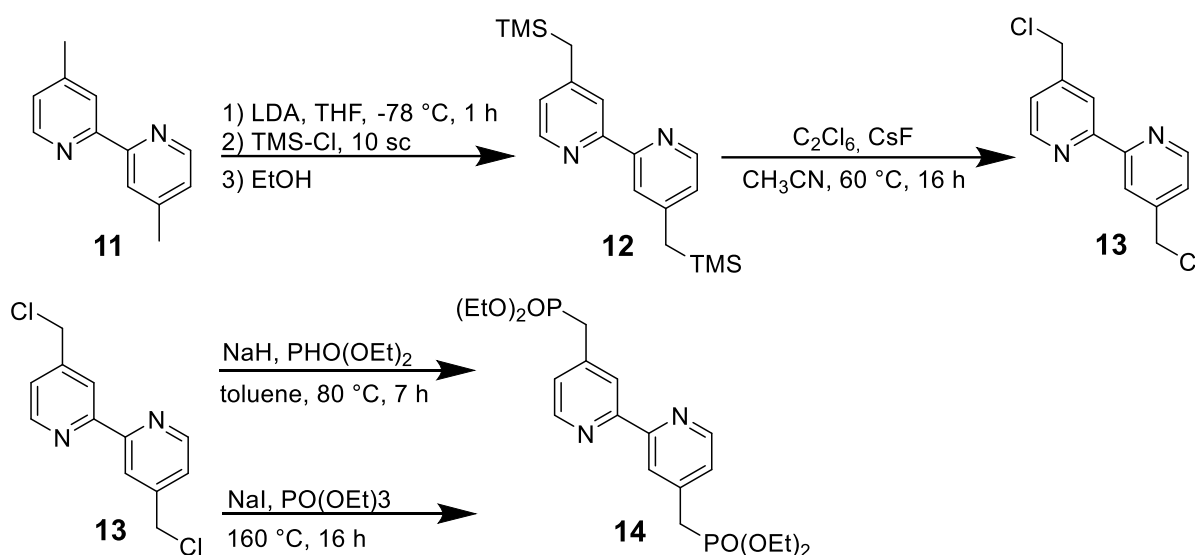


Figure 2.15 : Voie de synthèse du composé **14**.

La présence du groupement phosphonate rend les protons du méthyl plus acides que ceux de la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine ce qui permet une déprotonation à température ambiante et ainsi évite une potentielle dégradation thermique. Le ligand L^F est obtenu sous la forme d'une poudre orange/jaune fortement luminescente à l'état solide et en solution. L^F a été caractérisé par RMN ^1H où l'on note la présence de deux doublets (7,62 et 7,28 ppm) attribués aux protons en position trans de l'alcène ainsi que par le déblindage des protons proche (3 et 5) de l'azote de la bipyridine.

Synthèse des complexes de Ruthénium (II)

A ce stade, nous avons opté pour des méthodes de synthèses simple, potentiellement utilisables pour l'ensemble des ligands L^C , L^D , L^F pour construire les complexes homoleptiques et hétéroleptiques. La synthèse des composés homoleptiques $[\text{RuL}_3]^{2+}$ s'appuie sur l'utilisation de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ comme précurseur que l'on a synthétisé en partant du $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.^{185,219}

Ce même précurseur a été utilisé pour la synthèse séquentielle du complexe intermédiaire $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ qui a ensuite été utilisé pour synthétiser indirectement les complexes hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{bpy})\text{L}_2]\text{Cl}_2$. Cette voie originale s'avère simple et nous a permis de nous affranchir de difficultés rencontrées en tentant de reproduire les méthodes décrites dans la littérature.^{195,220} Plusieurs voies ont été envisagées.

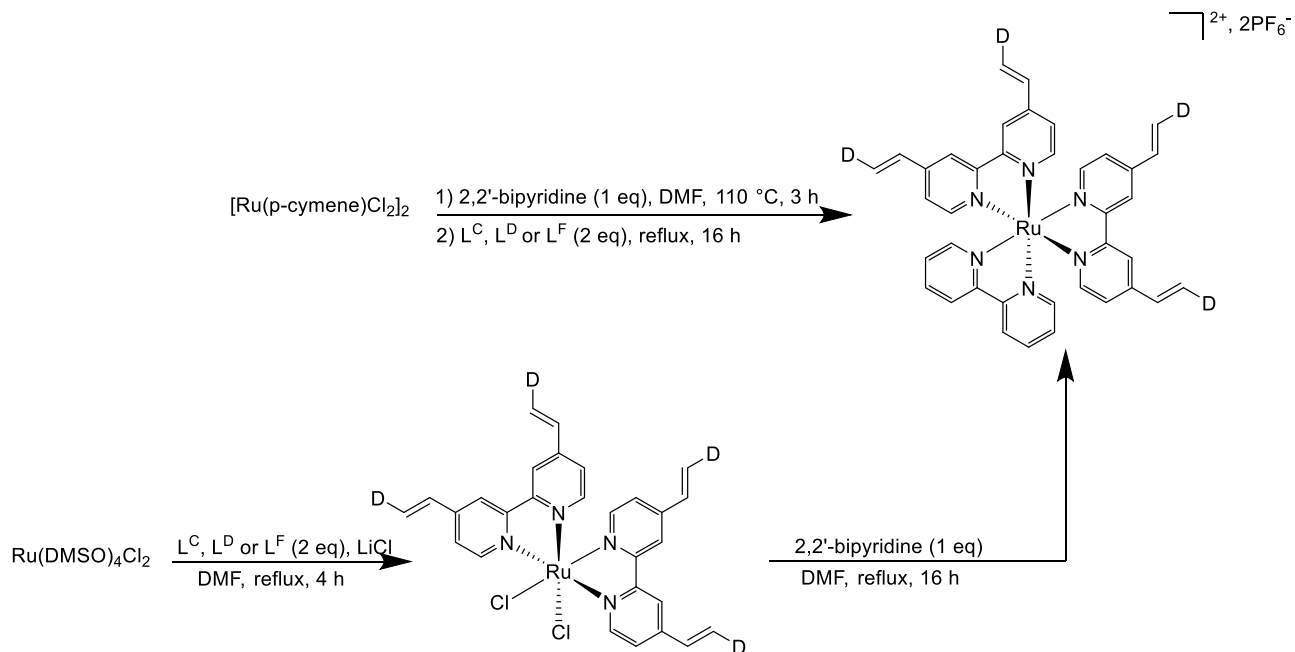


Figure 2.16 : Différentes voies de synthèse du complexe hétéroleptique de type $[\text{RuL}_2(\text{bpy})]^{2+}$.

La première approche consiste à réaliser la réaction en « one-pot », en ajoutant initialement un équivalent de 2,2'-bipyridine en présence du précurseur $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$ dans le DMF à 110°C pendant 3 heures puis d'ajouter deux équivalents de bipyridine L^{C} , L^{D} , L^{F} étendue en laissant à reflux 1 jour.²²¹ La seconde consiste en la synthèse du précurseur $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]$ en faisant réagir deux équivalents de bipyridine L^{C} , L^{D} , L^{F} étendue avec le précurseur $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2]$ en présence d'un excès de chlorure de lithium à reflux pendant 4 heures.¹⁹¹ Ces deux méthodes se sont montrées non concluantes avec nos ligands : pour la première, nous obtenions un mélange de complexe $[\text{RuL}(\text{bpy})_2]^{2+}$ et $[\text{RuL}_2(\text{bpy})]^{2+}$ que nous ne pouvions pas séparer à cause de leur rapport frontal proche. La deuxième méthode nous a permis d'obtenir le composé attendu, dans le cas de L^{D} , avec des rendements extrêmement faibles. La synthèse « one pot » que nous décrivons ci-dessous, qui passe donc par la synthèse intermédiaire, *in situ*, de $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$, nous a permis d'obtenir les complexes souhaités avec des rendements allant de 30 à 70 %.

Les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{Cl}_2$, enfin, ont été obtenus en utilisant le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ commercial ou synthétisé au titre de précurseur.²²²

Dans un premier temps nous allons nous intéresser aux différentes synthèses des complexes $[\text{RuL}_3]^{2+}$.

Composé $[\text{RuL}_3]^{2+}$

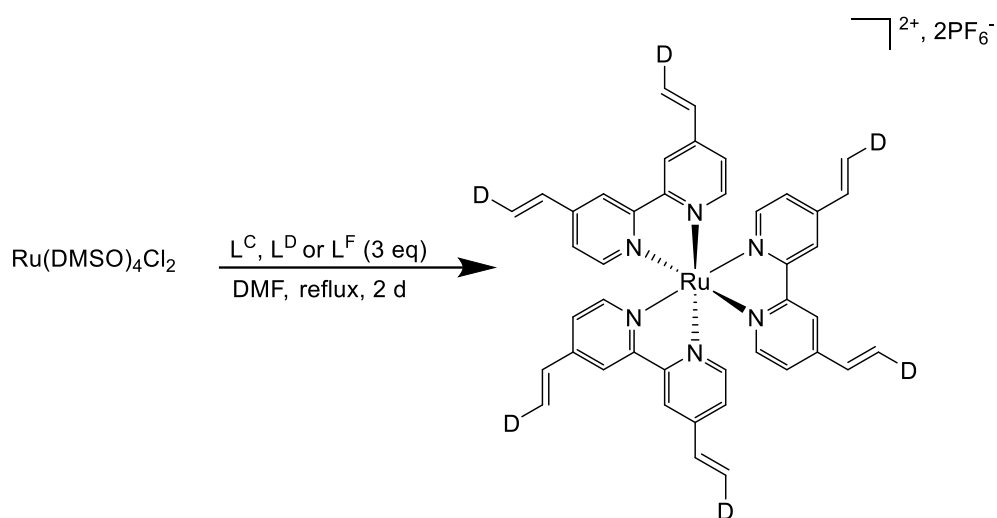


Figure 2.17 : Voie de synthèse du complexe homoleptique de type $[\text{Ru}_3]^{2+}$.

Les complexes homoleptiques de bipyridines L^{C} , L^{D} , L^{F} étendus ont été obtenus par addition de trois équivalents de ligand sur le précurseur $[\text{Ru(dmsO)}_4\text{Cl}_2]$. Le précurseur métallique se trouve déjà au degré d'oxydation +II, s'affranchissant ainsi d'éventuels réducteurs que l'on retrouve en présence de RuCl_3 . La procédure est semblable pour tout type de ligand L^{C} , L^{D} ou L^{F} . Après deux jours à reflux dans le DMF, le mélange brut est rouge et ne présente pas de luminescence évidente. Le produit est sous forme de chlorure et doit être purifié à ce stade par chromatographie (ce qui s'est révélé impossible après échange d'ions avec PF_6^-). Une purification sur colonne chromatographique de gel de silice nous permet d'obtenir en premier lieu une large bande jaune diffuse caractéristique du ligand non coordonné, puis, nettement séparée, une fine bande verte que l'on peut attribuer à l'intermédiaire de type $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]$ et une fine bande rouge fortement émissive. Ces observations ont été obtenues pour une durée de chauffage équivalente et plus longue (7 jours de reflux), nous avons donc une répartition statistique entre le complexe attendu et l'intermédiaire ce qui diminue le rendement final. Une fois le produit obtenu, l'échange de contre-ion par une solution aqueuse saturée de KPF_6 est effectué et nous permet après filtration d'obtenir l'espèce $[\text{RuL}_3](\text{PF}_6)_2$ avec un rendement avoisinant 50%.

Composé $[\text{RuL}(\text{bpy})_2]^{2+}$

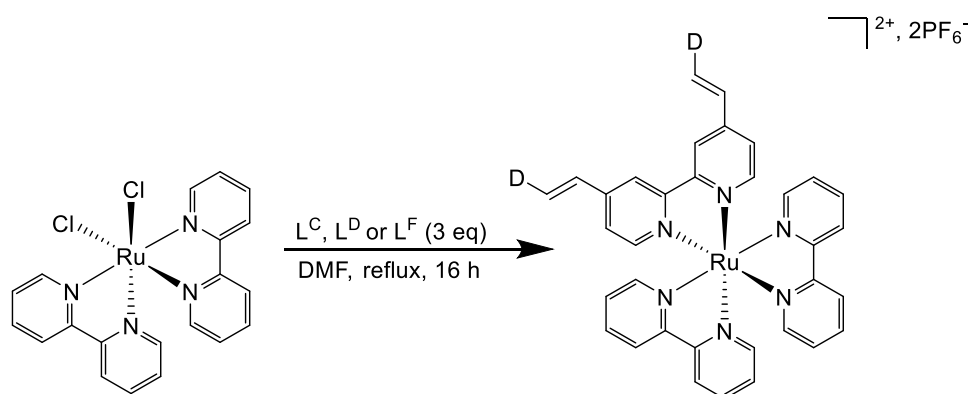


Figure 2.18 : Voie de synthèse du complexe hétéroleptique de type $[\text{RuL}(\text{bpy})_2]^{2+}$.

La synthèse des complexes $[\text{RuL}(\text{bpy})_2]^{2+}$ a été effectuée dans le DMF à reflux pendant 1 jour par l'ajout de bipyridine étendue sur le précurseur $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, commercial ou synthétisé comme rapporté dans la littérature.²²³ Le complexe final a été isolé de sous forme de sel d'hexafluorophosphate de manière similaire aux complexes homoleptiques après avoir été purifié sur colonne chromatographique de gel de silice. Ces complexes ont été obtenus avec un rendement avoisinant 30%.

Composé $[\text{RuL}_2(\text{bpy})]^{2+}$

Afin de répondre à la problématique des faibles rendements des précurseurs $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]$, nous avons cherché une nouvelle voie de synthèse. L'option que nous avons choisie a consisté à synthétiser le précurseur $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ à partir du $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ comme rapporté dans la littérature.²²⁴ Nous mettons ensuite ce nouveau précurseur en présence de deux équivalents de bipyridine à système π étendu (L^{C} , L^{D} ou L^{F}) dans le DMF à reflux pendant 2 jours, avant de traiter le mélange obtenu en appliquant le protocole précédemment appliqué aux complexes homoleptiques. L'option choisie nous permet ainsi d'obtenir le complexe attendu en deux étapes, avec un rendement global moyen de 40%, sous la forme d'un sel d'hexafluorophosphate.

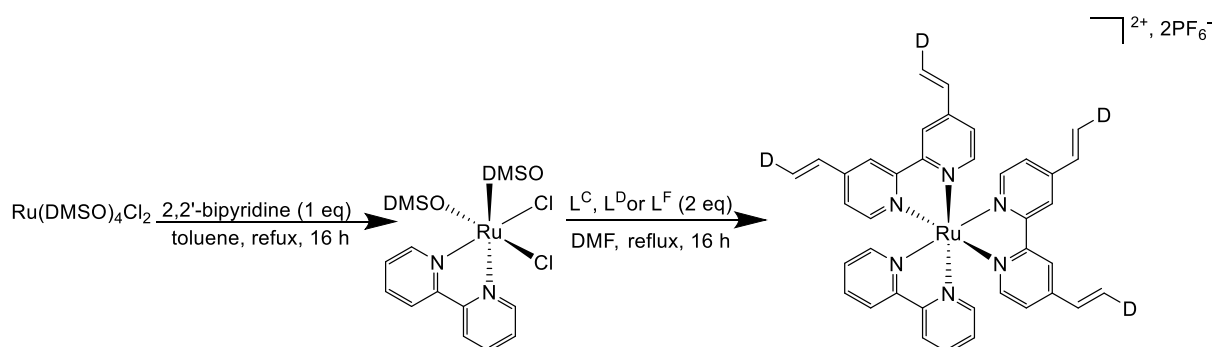


Figure 2.19 : Voie de synthèse du complexe hétéroleptique de type $[\text{RuL}_2(\text{bpy})]^{2+}$.

Caractérisation RMN des ligands

Les données de spectrométrie de masse et d'analyse élémentaire apportent des informations partielles sur la formation des complexes. Les informations les plus précises sont apportées par l'analyse des spectres RMN ^1H et ^{13}C des ligands et complexes.

La figure 21 présente le spectre RMN ^1H du ligand L^{C} . Sa bonne résolution nous permet d'intégrer parfaitement les 24 protons aromatiques et 34 protons aliphatiques. Les protons de la partie aliphatiques du ligand se scindent en quatre signaux bien distincts. Un triplet à 0.91 ppm attribué au groupements méthyles terminaux (D) suivi d'un multiplet compris entre 1.44 ppm et 1.28 ppm caractéristique des protons méthyléniques de la chaîne alkyle (B). Ensuite, le quintuplet situé à 1.93 ppm est attribué aux protons du carbone en alpha du méthyl terminal (C). Le triplet situé à 4.36 ppm est fortement déblindé et est caractéristique des protons situés en alpha d'un hétéroatome, ce signal est donc attribué aux protons du méthylène situé en alpha de l'azote du carbazole (A).

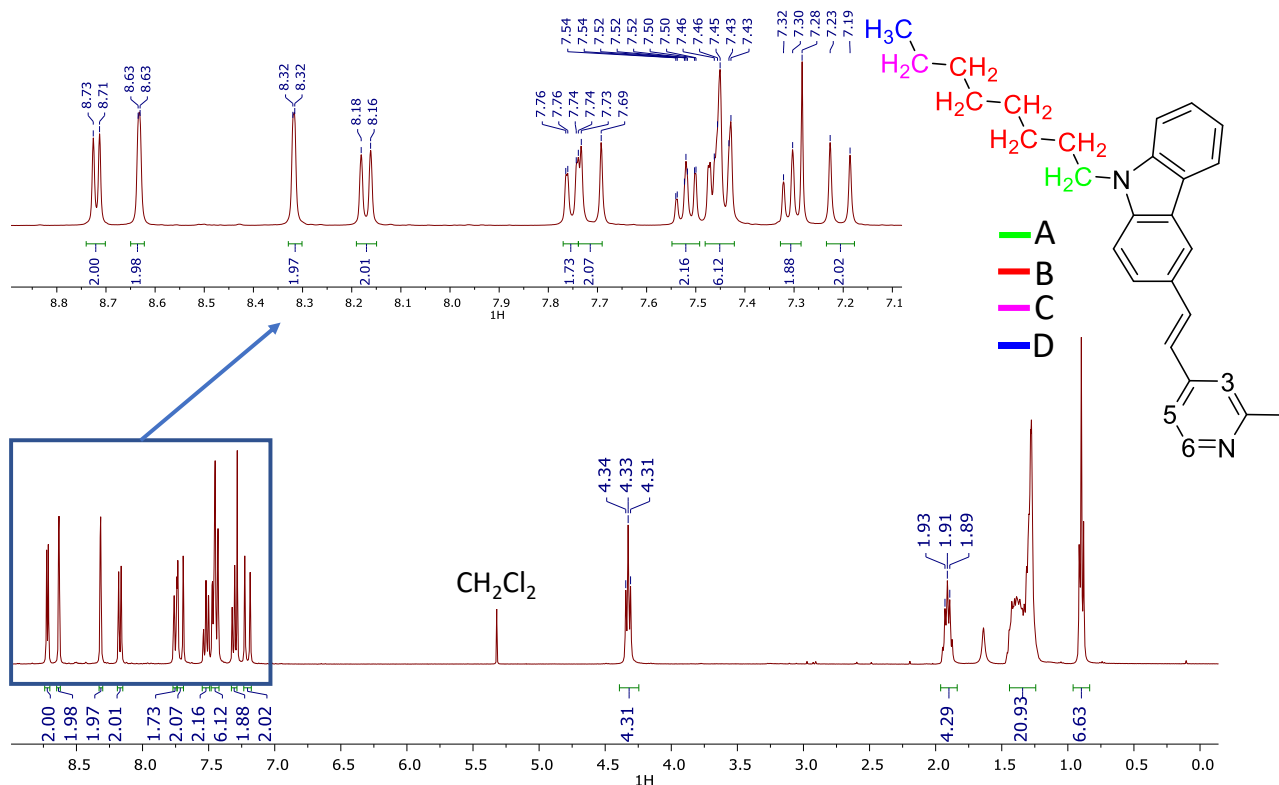


Figure 2.20 : Spectre RMN ¹H du ligand L^c dans le CD₂Cl₂.

Les protons restants sont localisés au niveau des carbazoles et de la bipyridine, et tous sont identifiés dans la région comprise entre 7.0 ppm et 9.0 ppm. Cependant, dans cette région, deux signaux (7.19 ppm et 7.69 ppm) se distinguent de par leur forte constante de couplage ($J^3 \approx 16$ Hz). Ces fortes constantes sont caractéristiques des protons vinyliques en position *trans*, ce qui nous permet ainsi de confirmer la configuration *trans* de notre ligand.

En comparant les déplacements chimiques des protons de la bipyridine et de l'alcène des trois ligands (Tableau 2.1), nous observons de légères différences.

Tableau 2.1 : Déplacements chimiques en ppm des principaux protons (partie aromatique) des ligands dans le CDCl₃.

	H _{6,6'}	H _{3,3'}	H _{5,5'}	CH=CH	CH=CH
L ^c	8.71	8.63	7.43	7.74	7.27
L ^d	8.65	8.52	7.36	7.41	7.01
L ^f	8.70	8.62	7.45	7.67	7.26

Une différence notable à observer est la différence de déplacement chimique entre les deux signaux des protons portés par la double liaison. Nous obtenons un Δ de 0.47, 0.40 et 0.41 pour L^c, L^d, L^f respectivement. En relevant les valeurs de δ cités dans la littérature pour les modèles A et B, on peut observer comment la différence entre ces deux signaux est influencée par la nature du groupement attracteur et donneur.

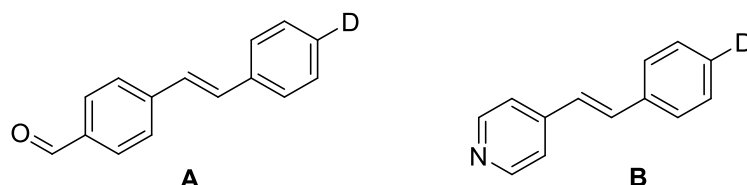


Figure 2.21 : Représentation de deux molécules (A et B) modèle afin de comparer la différence de déplacement chimique des protons de la double liaison en fonction des groupements donneurs et accepteurs.

Ainsi, pour la molécule A nous obtenons des Δ qui augmente proportionnellement avec la force du donneur. Dans la molécule B, nous avons un meilleur attracteur et de ce fait le Δ est encore plus grand avec les meilleurs groupements donneurs.²²⁵⁻²³⁰

Tableau 2.2 : Tableau récapitulatif des différences de déplacements chimiques entre les deux protons de la double liaison (Δ).²²⁵⁻²³⁰

	Me	Ome	NMe ₂
A	0.17	0.24	0.27
B	0.30	0.40	0.46

Caractérisation RMN des complexes

Les RMN protons des complexes étant difficiles à interpréter dans la zone comprise entre 7.0 ppm et 8.0 ppm, nous avons eu besoin de recourir à une RMN 2D de type COSY afin de pouvoir discerner les différents protons et ainsi les protons aux alcènes, bipyridines ou autres groupement (fluorényl, carbazoyl, diphénylamine) des ligands.

Il est également important de noter que dans les neuf spectres RMN ¹H des complexes, les signaux attribués aux protons vinyliques nous confirment le maintien de la conformation trans de cette double liaison avec deux constantes de couplage d'environ 16 Hz chacune.

L'analyse la plus « simple » est celle des complexes homoleptiques ([RuL₃]²⁺). En effet, ces complexes sont composés de trois ligands totalement identiques ce qui nous permet d'avoir une RMN constituée d'un seul jeu de signaux GAMMA comme nous pouvons le voir sur la RMN ci-dessous.

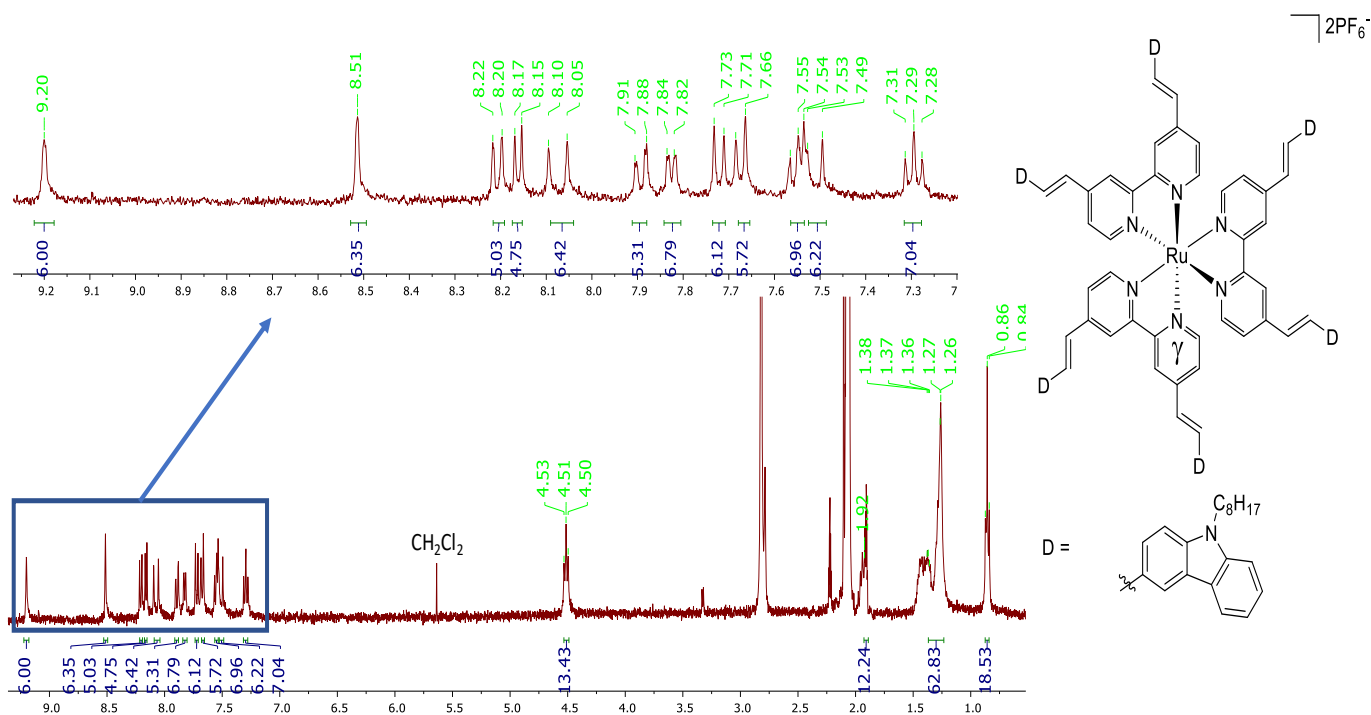


Figure 2.22 : Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_3]^{2+}$ dans l'acétone d_6 .

Ainsi, sur le spectre du complexe homoléptique $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_3](\text{PF}_6)_2$ représenté ci-dessus, nous pouvons tout d'abord discerner un signal $\text{CH}=\text{}$ à 8.05 ppm qui intègre parfaitement pour 6 protons et possède comme nous l'attendions une constante de couplage de 16 Hz. Le 2^{ème} signal correspondant au groupement $\text{CH}=\text{}$ est partiellement masqué par des protons aromatiques et se situe à 7.52 ppm.

Outre ces signaux propres aux groupements $\text{CH}=\text{CH}$, le complexes $\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_3^{2+}$ se distingue par un ensemble de signaux propres aux ligands L^{C} (c'est également le cas pour les 2 autres complexes hétéroléptiques). Dans notre exemple, nous observons un singulet à 9.20 ppm, signal correspondant aux protons en position 3,3' de la bipyridine L^{C} . Ces mêmes signaux se retrouvent dans $\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{bpy})^{2+}$ (9.13 ppm, 4H) et $\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})(\text{bpy})_2^{2+}$ (9.11 ppm, 2H). Les intégrations de ces signaux sont significatives du nombre de ligands L^{C} par complexe. De la même manière, les signaux correspondant aux protons en position 6,6' et 5,5' sont observés dans l'ensemble des complexes $\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_{3-n}(\text{bpy})_n^{2+}$ ($n = 1, 2$ ou 3).

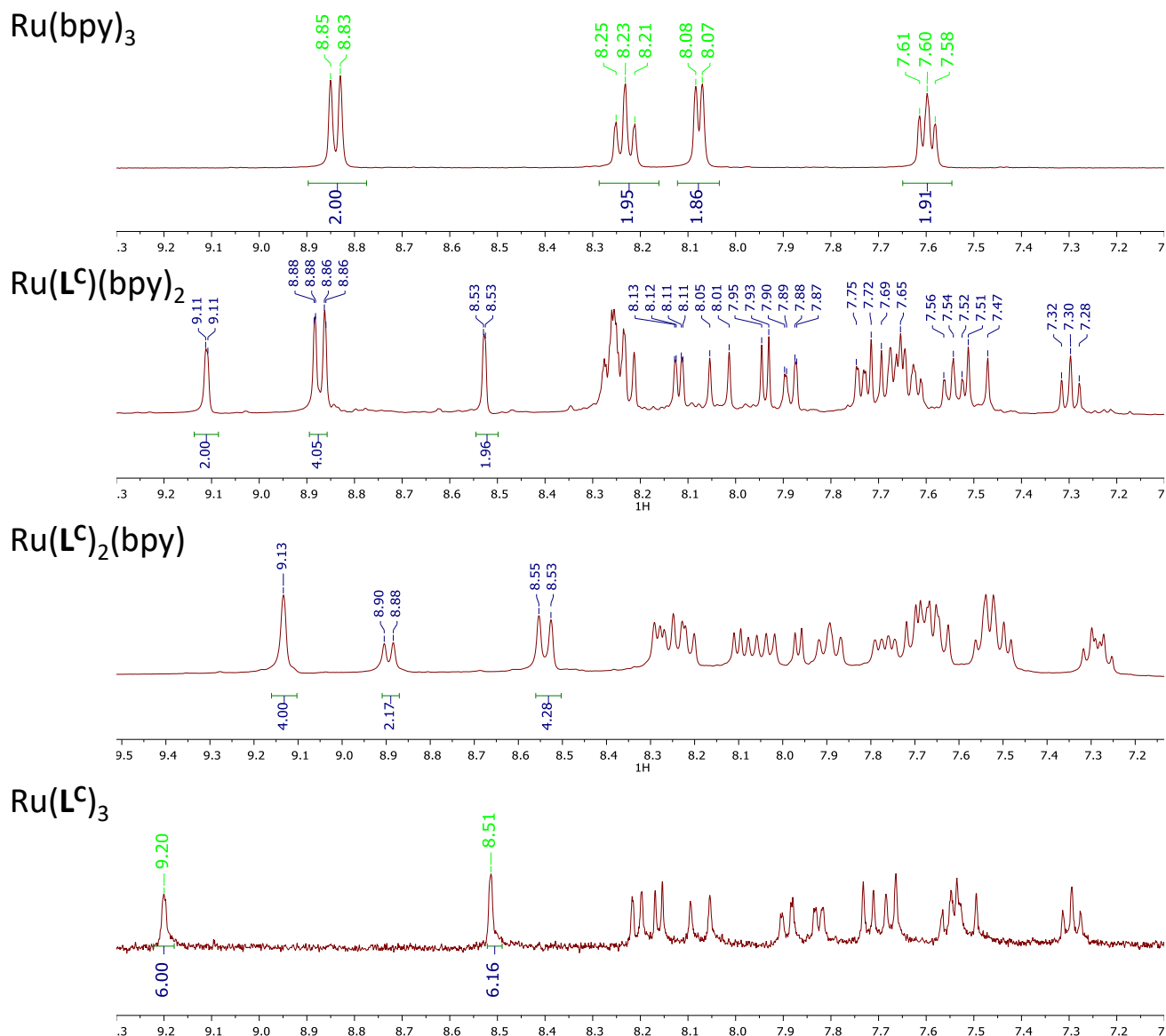


Figure 2.23 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone- d_6 de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et des trois complexes portant le ligand L^{C} .

Comme nous pouvons le voir, l'introduction d'un ligand L^{C} au sein de la sphère de coordination du complexe ajoute de nombreux signaux caractéristiques du ligand. L^{C} . L'intégration des signaux à 9.11 ppm et 8.90 ppm nous permet de quantifier le nombre de ligand L^{C} par rapport au ligand bipyridine simple. En effet, comme nous l'avons énoncé précédemment, le signal à 9.11 ppm équivaut à 2H par ligand L^{C} et le signal à 8.90 ppm à 2H par ligand bipyridine. Dans la RMN du complexe comportant un motif L^{C} , nous avons un rapport de $\frac{1}{2}$ ($\text{L}^{\text{C}}/\text{bpy}$), ce qui prouve bien que nous avons deux ligands bipyridine pour un ligand L^{C} . Ce rapport est inversé dans la RMN du complexe comportant deux ligands L^{C} . Le signal à 8.90 disparaît totalement dans la RMN du complexe homoleptique preuve de la coordination de trois ligands L^{C} autour de notre métal central.

Le signal à 8.50 correspond aux protons en position 6,6', et le doublet que nous apercevons pour le complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{bpy})]^{2+}$ est dû à un environnement chimique distinct pour deux de

ces protons. En effet deux d'entre eux seront voisins d'une bipyridine et deux autres du ligand L^C , ce qui va influencer faiblement sur leur déplacement chimique.

Nous observons la même tendance pour les complexes $[Ru(L^D)_2(bpy)]^{2+}$ (7.80 et 7.57 ppm) et $[Ru(L^F)_2(bpy)]^{2+}$ (7.77 et 7.67 ppm).

L'analyse des spectres ^{13}C de ces complexes confirment ces enseignements. Les spectres les plus simples sont ici encore ceux relatifs aux composés $[RuL_3]^{2+}$, puisqu'ils ne comportent que des carbones semblables d'un ligand à l'autre. Les complexes hétéroleptiques comportent quant à eux la superposition de ces mêmes signaux et ceux liés aux ligands bipyridines non substituées. Ces signaux sont aisément indexés puisque nous les retrouvons dans le complexe modèle $Ru(bpy)_3^{2+}$.

Cependant, nous pouvons remarquer que certains de ces signaux semblent dédoublés, ce qui est probablement imputable à des effets conformationnels liés à la situation en trans de ligands substitués ou non. On remarquera également que les spectres ^{13}C des complexes $[Ru(L^C)_{3-n}(bpy)_n](PF_6)_2$ ($n = 1, 2$) présentent un certain nombre de signaux distincts mais proches. Nous attribuons cette remarque à de possibles effets d'isomères conformationnels, du fait de la nature asymétrique de ces ligands.

Conclusion

Ce chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles familles de complexes homoleptiques et hétéroleptiques du ruthénium, intégrant des ligands bipyridine à système π conjugué étendu. Le choix des ligands L^C , L^D et L^F repose sur des attentes en termes de longueur du système π , de force du groupement donneur périphérique. Ces effets sont sensibles au niveau même de la construction des ligands puisque nous avons dû adapter les voies de synthèse en fonction de la nature du pont conjugué. Ces différences ne sont pas ressenties au niveau de la synthèse des complexes. Cependant, nous avons opté pour des méthodologies différentes pour concevoir les complexes homoleptiques et hétéroleptiques souhaités, pour lesquels les purifications ont dû être mises au point. Finalement, les synthèses ont abouti, avec des rendements parfois modestes, à des complexes dont la qualité a pu être attestée via les méthodes de caractérisations usuelles. Ces séries de complexes ont ensuite fait l'objet d'études spectroscopiques OL et ONL afin de tenter d'établir des relations structures-propriétés. Ces études sont au cœur du chapitre suivant.

3. Étude des propriétés photophysiques des ligands (L^C , L^D , L^F) et des complexes de ruthénium(II) correspondants.

Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à l'étude spectroscopique à un et deux-photons des ligands L^D , L^C et L^F , et des complexes $[Ru(L)_{3-n}(bpy)_n](PF_6)_2$ ($n = 0, 1, 2$) respectifs. Nous nous intéresserons d'abord à l'étude des différences dues à la variation des groupements donneurs et taille du chemin π -conjugué. Puis à l'influence du nombre de ligands fonctionnalisés autour du métal central. Ces études ont été confortées par des calculs TD-DFT afin de mieux préciser la contribution des modifications des unités D de diphénylamine, carbazole ou fluorényle sur les états fondamentaux et les transitions au sein des complexes hétéro et homoleptiques $[Ru(L)_{3-n}(bpy)_n](PF_6)_2$ ($n = 0, 1, 2$). Cette étude systématique visait également à mettre en lumière l'incidence potentielle des transferts de charges antagonistes ou synergétiques ILCT, MLCT et LLCT sur les propriétés de ces complexes de ruthénium multipolaires en tant qu'absorbants de deux photons. Enfin, ces études doivent nous permettre d'anticiper sur le choix de complexes adaptés à des applications spécifiques étudiées par la suite.

Nous détaillerons donc successivement les propriétés d'absorption des ligands puis des complexes, et leurs analyses en nous appuyant sur les calculs DFT réalisées en collaboration par le professeur Abdou Boucekkine et le Dr. Anissa Amar, avant d'aborder les études en émission de ces systèmes, puis leurs propriétés en absorption biphotonique. Puis nous ferons une description précise des caractéristiques au sein de chaque série, et nous comparerons les séries entre elles.

Spectroscopie d'absorption à un-photon

Dans cette partie nous discuterons des propriétés des ligands bipyridyls et complexes correspondants synthétisés dans le chapitre II. Afin d'identifier la position et la nature des transitions électroniques présentes au sein des bandes d'absorption, des calculs DFT et TD-DFT avec les méthodes PBE0 et CAM-B3LYP ont été effectués par le Pr. Abdou Boucekkine à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.

Ligand bipyridyl disubstitué

Par choix, nous discuterons des observations sur le ligand L^D dans un 1^{er} temps, avant de comparer et discuter des observations portant sur les ligands L^F et L^C .

Spectre d'absorption du ligand L^D

Le spectre d'absorption UV-visible du ligand L^D est représenté Figure 3.1. Le spectre présente deux bandes intenses d'absorption, la première se situe à un λ_{max} de 392 nm et la seconde a un λ_{max} de 299 nm présentant des coefficients d'extinction molaire (ϵ) de 46100 et 46000 L.cm⁻¹.mol⁻¹ respectivement.

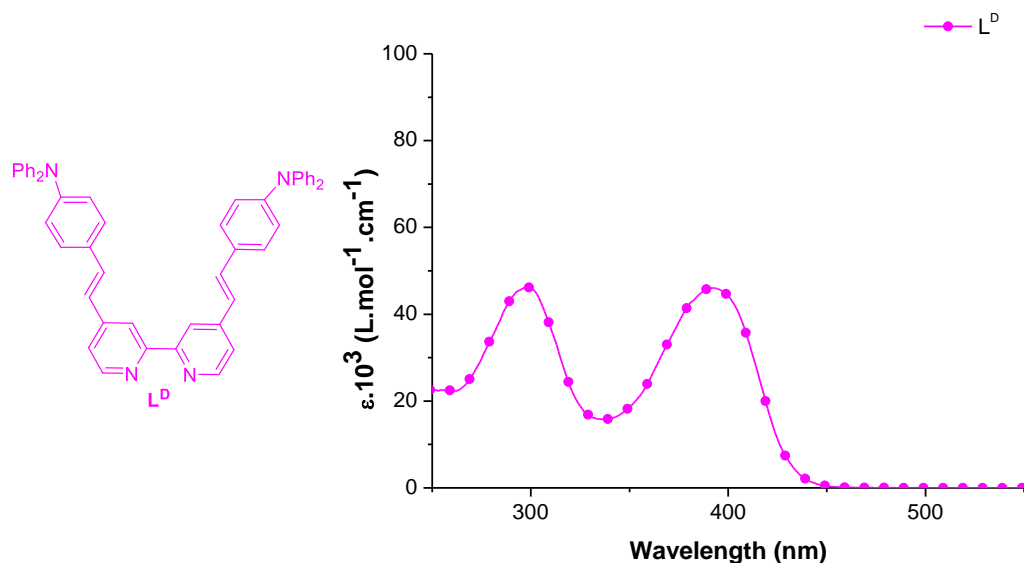


Figure 3.1 : Spectre d'absorption du ligand L^D réalisé dans une cuve de quartz ($l = 1$ cm) à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante.

Ces bandes peuvent être attribuées à des transitions $\pi - \pi^*$ des bipyridines pour celle de plus haute énergie (299 nm) et à un transfert de charge intramoléculaire (ICT) entre le donneur et l'accepteur pour la bande de plus basse énergie (392 nm).

Ces attributions sont confirmées par les études théoriques et sont visibles sur la Figure 3.2 où sont représentées les orbitales moléculaires frontières du ligand ainsi que leur niveau d'énergie en eV. Les groupements phényles terminaux ont été remplacés par des groupements méthyles afin de simplifier les temps de calculs, de plus il a été vérifié que ce changement a un impact minime sur les longueurs d'onde d'absorption.

Ainsi la première transition située à 299 nm est attribuée à la transition HOMO-2 \rightarrow LUMO, dont les orbitales impliquées sont centrées sur la bipyridine. La seconde située à 392 nm est attribuée aux transitions HOMO-1 \rightarrow LUMO et HOMO \rightarrow LUMO+1 et est typique d'un transfert de charge ICT puisque la densité électronique des orbitales HOMO et HOMO-1 est centrée sur le groupement donneur (le groupement diméthylamine) et se délocalisent vers l'orbitale LUMO centrée sur la bipyridine.

Cependant, la valeur de la transition de plus basse énergie que nous avons attribuée à la transition ICT était de 3.16 eV expérimentalement contrairement à la valeur de 3.52 eV calculée. Cette différence peut s'expliquer par la méthode de calcul utilisé (CAM-B3LYP) qui sur-corrige les longueurs d'ondes théoriques calculées, et ainsi donne des valeurs d'énergie plus élevées qu'expérimentalement.

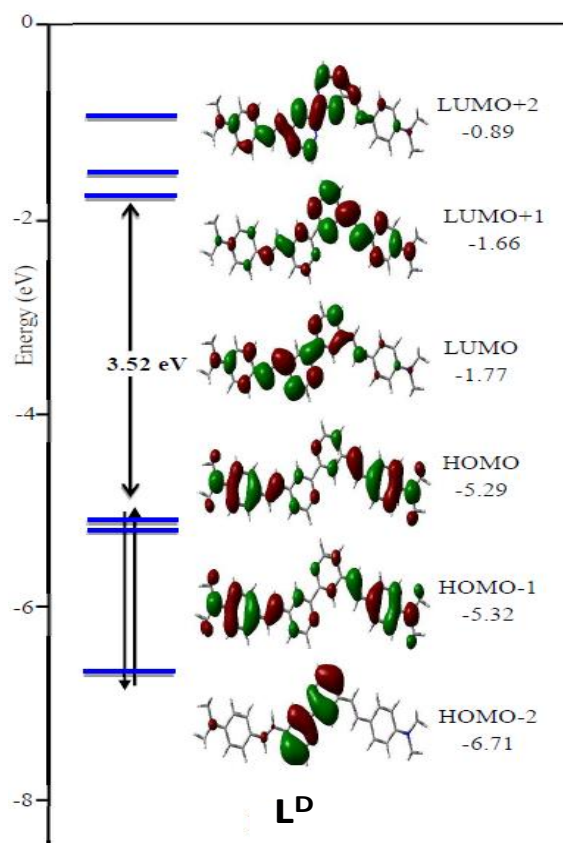


Figure 3.2 : Représentation des orbitales moléculaires (HOMO-2 à LUMO+2) du ligand L^D .

Spectre d'absorption du ligand L^F

Le spectre d'absorption du ligand L^F , représenté Figure 3.3, présente également deux bandes intenses d'absorption dont les maxima sont situés à 309 et 395 nm. Ces deux bandes présentent des coefficients d'extinction molaire de 57200 et 76200 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ respectivement. La bande de plus haute énergie (309 nm) peut être attribuée par analogie au ligand L^D à des transitions $\pi - \pi^*$ centrées sur la bipyridine. La seconde bande située à 395 nm est attribuée à un transfert de charge ICT.

Un très faible écart énergétique de 0.02 eV est observé entre les ligands L^D et L^F pour la transition ICT (3.16 et 3.14 eV respectivement) et de 0.14 eV pour les transitions $\pi - \pi^*$ à plus haute énergie. Cependant les deux bandes d'absorption du ligand L^F sont plus intenses avec un ϵ de 76200 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ contre 46100 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ pour le ligand L^F et L^D pour la bande ICT. Une exaltation que nous pouvons attribuer à l'extension de conjugaison au sein du ligand L^F .

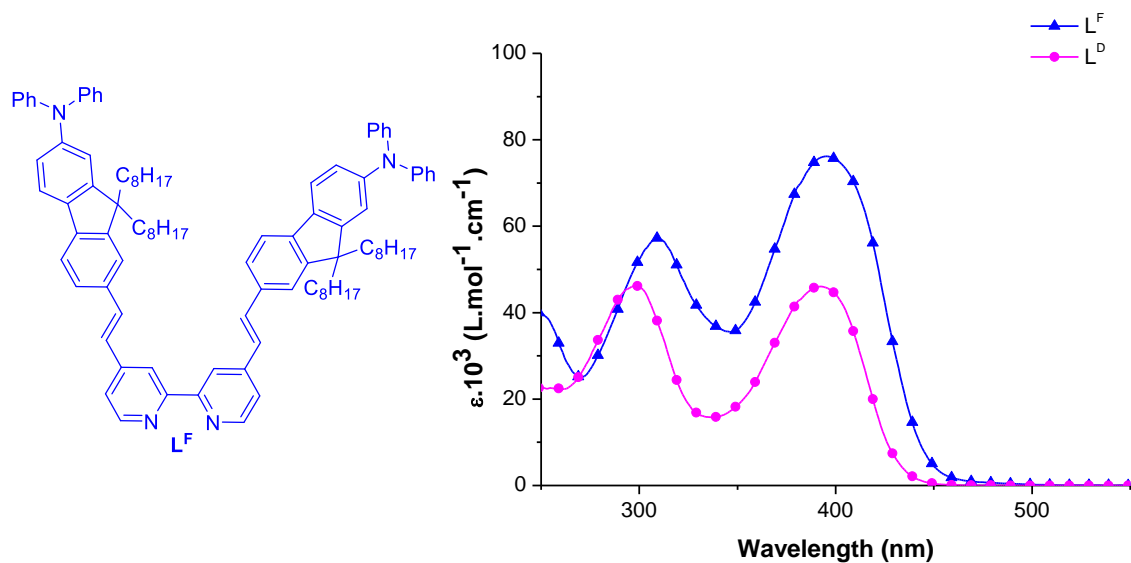


Figure 3.3 : Spectres d'absorption du ligand L^F et L^D réalisés dans une cuve de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.

Cette hypothèse a été confirmée par des calculs TD-DFT pour lesquels les orbitales moléculaires frontière des ligands L^D et L^F sont représentées sur la Figure 3.4. On observe un écart HOMO-LUMO de 3.15 eV pour L^F et 3.52 eV pour L^D . Les groupements diphenylamine (NPh_2) ont également été remplacés par des groupements diméthylamine (NMe_2) et les chaînes octyles par des méthyles.

La répartition de la densité électronique des orbitales impliquées suit la même tendance que dans le cas du ligand L^D , *i.e.* une transition $\pi - \pi^*$ attribuée à la transition HOMO-4 \rightarrow LUMO, dont les orbitales impliquées sont centrées sur la bipyridine. La bande ICT est attribuée aux transitions HOMO-1 \rightarrow LUMO et HOMO \rightarrow LUMO+1 dont les orbitales HOMO-1 et HOMO sont centrées majoritairement sur le groupement diméthylamine et les niveaux LUMO et LUMO+1 centrées majoritairement sur les bipyridines.

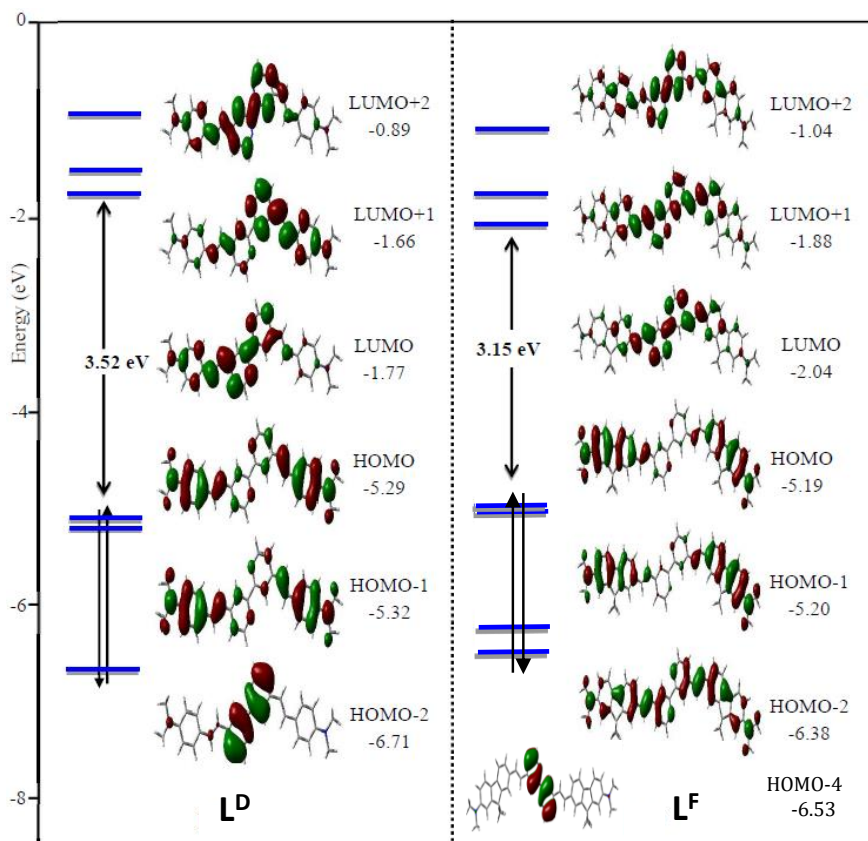


Figure 3.4 : Représentation des orbitales moléculaires (HOMO-2 à LUMO+1) du ligand L^D et du ligand L^F (HOMO-4 à LUMO+2).

Spectre d'absorption du ligand L^C

Le spectre d'absorption du ligand L^C , représenté Figure 3.5, présente également deux bandes intenses d'absorption, une première à 298 nm similaire à celles observées pour les ligands L^D et L^F attribuée par analogie à la transition $\pi - \pi^*$ de la bipyridine et une seconde à 362 nm caractéristique de la transition ICT. Cette dernière présente un aspect différent des spectres des ligands L^D et L^F et laisse apparaître des épaulements, ce qui pourrait provenir de la présence de plusieurs conformères.²³¹ Cette bande ICT subit également un fort déplacement hypsochrome (362 nm) comparativement au ligand L^D et L^F , où elles se situent à 392 et 395 nm respectivement. Différence que l'on peut expliquer par la modification du groupement donneur, la diphenylamine pour les ligands L^D et L^F , par un groupement carbazole.

Le carbazole est connu pour être un moins bon donneur que la diphenylamine du fait de son implication dans la mésomérie du cycle aromatique. Donc la présence de ce groupement aura pour effet de déstabiliser les niveaux HOMO et ainsi augmentera l'écart HOMO-LUMO.

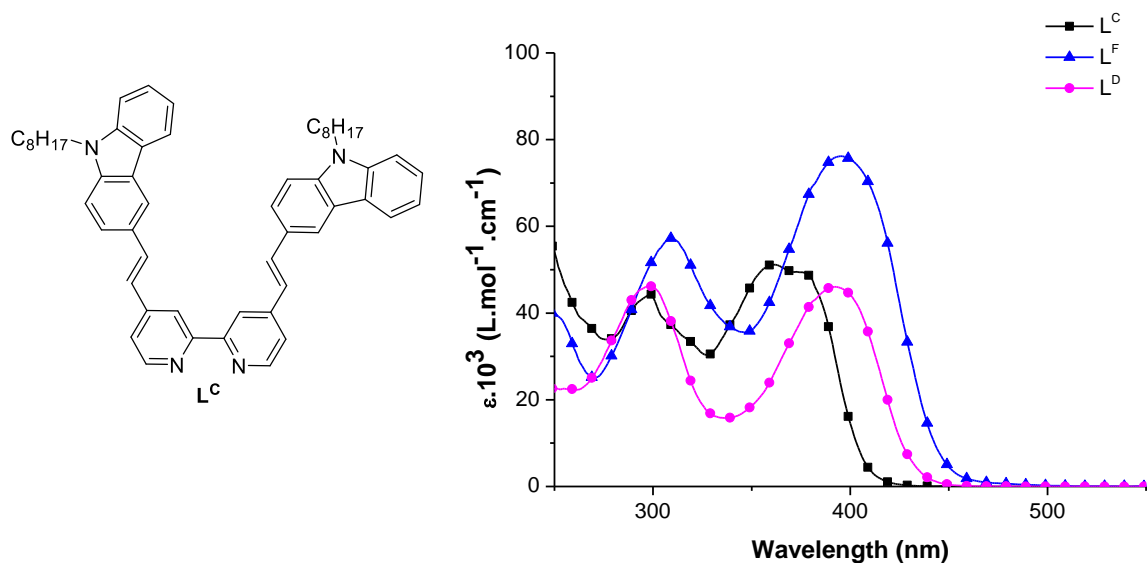


Figure 3.5 : Spectres d'absorption des différents ligands réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.

Cette hypothèse a de nouveau été confirmée par calculs TD-DFT et les orbitales moléculaires frontières des ligands L^C , L^D et L^F sont représentées Figure 3.6. On observe un écart HOMO-LUMO de 3.68 eV pour le ligand L^C et de 3.58 et 3.15 eV pour les ligands L^D et L^F . Le ligand L^C présente donc le plus grand écart HOMO-LUMO et ainsi confirme que le groupement carbazole stabilise moins les orbitales HOMO/LUMO d'où l'effet hypsochrome observé en absorption à un-photon.

La bande de plus haute énergie située à 298 nm est attribuée à la transition HOMO-4 \rightarrow LUMO, dont les orbitales impliquées sont centrées majoritairement sur la bipyridine.

La seconde bande ICT est attribuée aux transitions HOMO-1 \rightarrow LUMO et HOMO \rightarrow LUMO+1, dont les orbitales HOMO-1 et HOMO sont centrées sur le carbazole et les orbitales LUMO et LUMO+1 centrées sur la bipyridine.

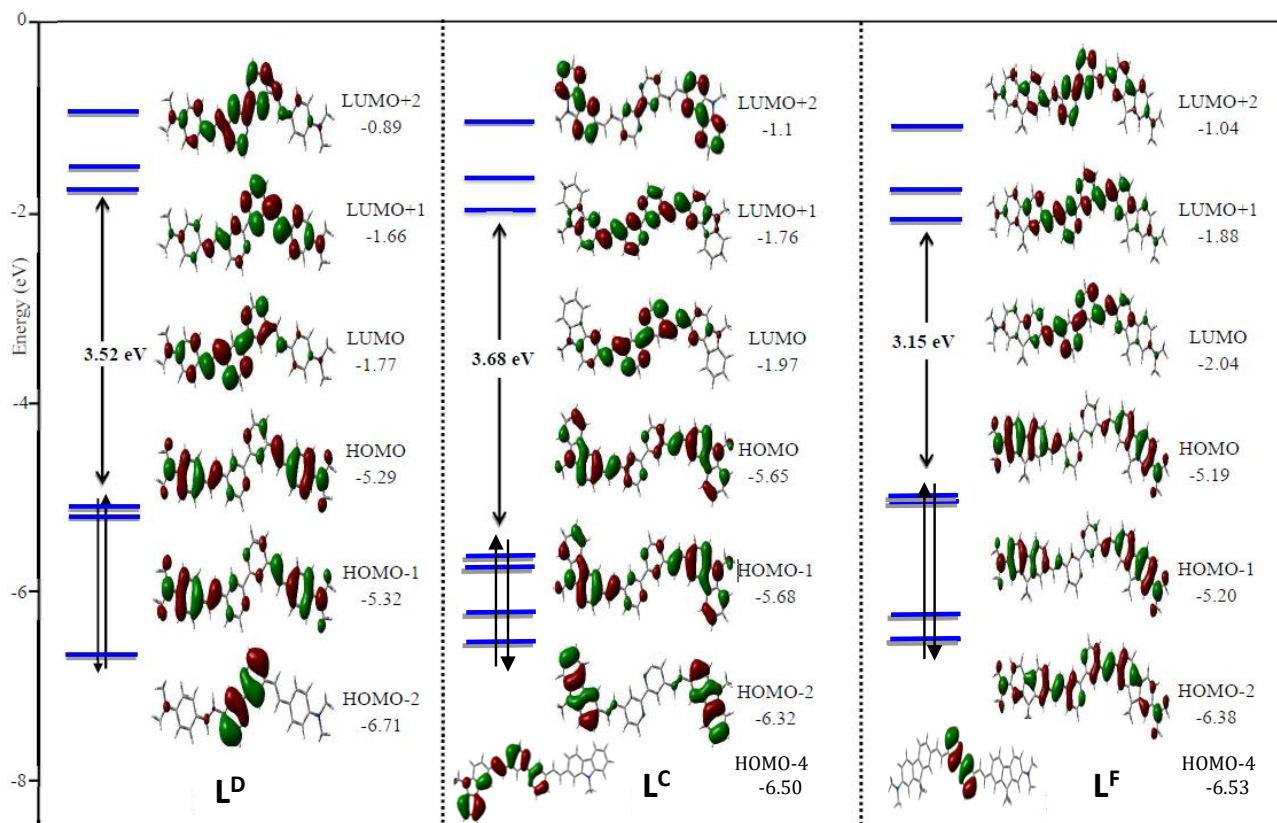


Figure 3.6 : Représentation des orbitales moléculaires des ligands L^C (HOMO-4 à LUMO+2), L^D (HOMO-2 à LUMO+2) et L^F (HOMO-4 à LUMO+2).

Conclusion

Nous avons vu, en comparant les propriétés des ligands L^D et L^F, qu'une extension du chemin π -conjugué entraîne un changement très faible du λ_{\max} d'absorption et une très forte exaltation du coefficient d'extinction molaire.

Tableau 3.1 : Tableau des propriétés d'absorption des ligands et leurs calculs TD-DFT correspondants.

	λ_{\max} expérimental (nm) ($\epsilon \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹))	λ_{\max} théorique (nm)	f^a	Transition principale (%) ^b	Type de transition
L ^C	362 (51)	352	2.58	H ₋₁ → L (43) H ₋₁ → L ₊₁ (41)	ICT
	298 (44)	278	0.49	H ₋₄ → L (19)	π - π^*
L ^D	392 (46.1)	365	2.77	H ₋₁ → L (41) H → L ₊₁ (39)	ICT
	299 (46)	268	0.47	H ₋₂ → L (62)	π - π^*
L ^F	395 (76.2)	383	3.57	H ₋₁ → L (39) H → L ₊₁ (39)	ICT
	309 (57.2)	276	0.54	H ₋₄ → L (49)	π - π^*

^a Force d'oscillation. ^b Seul les transitions principales sont représentées, H = HOMO et L = LUMO.

En revanche, un changement du groupement donneur provoque un fort déplacement bathochrome de la bande de transfert de charge ICT.

Complexes de ruthénium

Dans cette partie, nous discuterons des propriétés des complexes hétéro et homoleptiques de ruthénium (II) présentant des ligands L^D . Ces observations permettront une discussion des effets d'une modification de chemin conjugué puis de groupement donneur au sein des ligands sur les propriétés des complexes correspondants en absorption monophotonique. Les mesures ont été réalisées dans le dichlorométhane à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} mol.L $^{-1}$.

Spectres d'absorption des complexes $[Ru(L^D)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3)

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe homoleptique $[Ru(L^D)_3](PF_6)_2$ et du ligand L^D est représenté sur la Figure 3.7. Le complexe possède une bande intense de λ_{max} situé à 303 nm et une bande large et intense comprise entre 400 et 550 nm dans laquelle nous observons deux maxima à 436 et 504 nm.

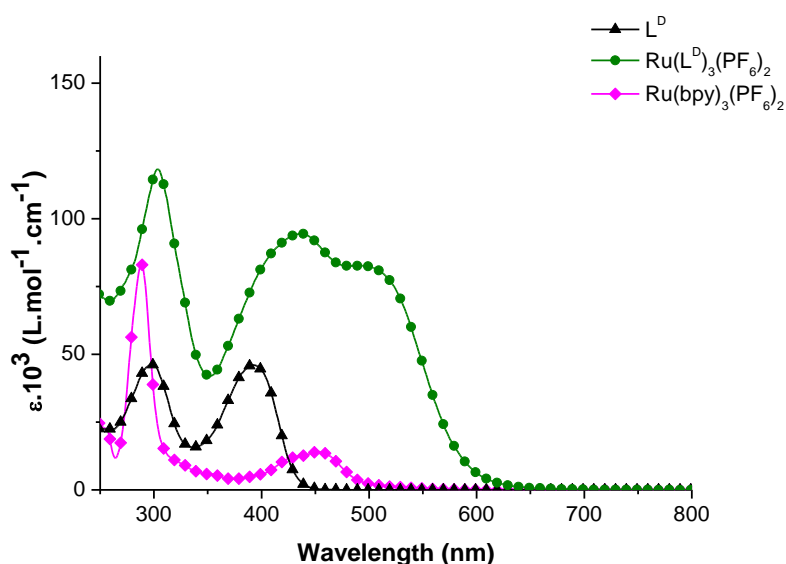


Figure 3.7 : Spectres d'absorption du complexe homoleptique $[Ru(L^D)_3](PF_6)_2$, $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ et du ligand L^D réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1$ cm) à concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L $^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.

La bande de plus haute énergie (303 nm) peut être attribuée à la transition $\pi - \pi^*$ centrée sur les bipyridines et la bande large centrée sur 436 nm peut être attribuée à des transitions à caractère ILCT (transfert de charge intraligand) prépondérant et peut être assimilée à la transition ICT observée pour les ligands libres. Ces deux bandes subissent un léger déplacement bathochrome de 0.06 et 0.32 eV pour la transition à 303 et 436 nm. La seconde bande large centrée sur 504 nm est attribuée à des transitions à caractère MLCT (transfert de charge du métal vers le ligand) par analogie à ce qui est généralement indiqué dans la littérature.

En comparant le spectre des complexes $[Ru(L^D)_3](PF_6)_2$ et $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$, lequel présente également une bande intense à caractère MLCT centrée sur 460 nm avec un ϵ de 14400 L.cm $^{-1}$.mol $^{-1}$, un fort déplacement bathochrome et une hyperchromie de cette bande d'absorption (504 nm, 94500 L.cm $^{-1}$.

1 .mol $^{-1}$) sont observés. Ces changements peuvent être attribués à l'élongation du système π -conjugué, qui abaissera les niveaux d'énergie des transferts de charge ILCT et MLCT.

Les orbitales moléculaires frontières de ce complexe ont été calculées par calculs TD-DFT et sont représentées sur la Figure 3.8.

Tableau 3.2 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe $[Ru(L^D)_3]^{2+}$ pour chaque niveau d'énergie.

	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+3
Energy (eV)	-5.68	-5.67	-5.67	-2.92	-2.78	-2.36
Ru (w%)	10	11	11	1	6	0
L^D₁ (w%)	28	43	11	12	4	40
L^D₂ (w%)	34	8	46	68	24	0
L^D₃ (w%)	23	35	26	21	67	60

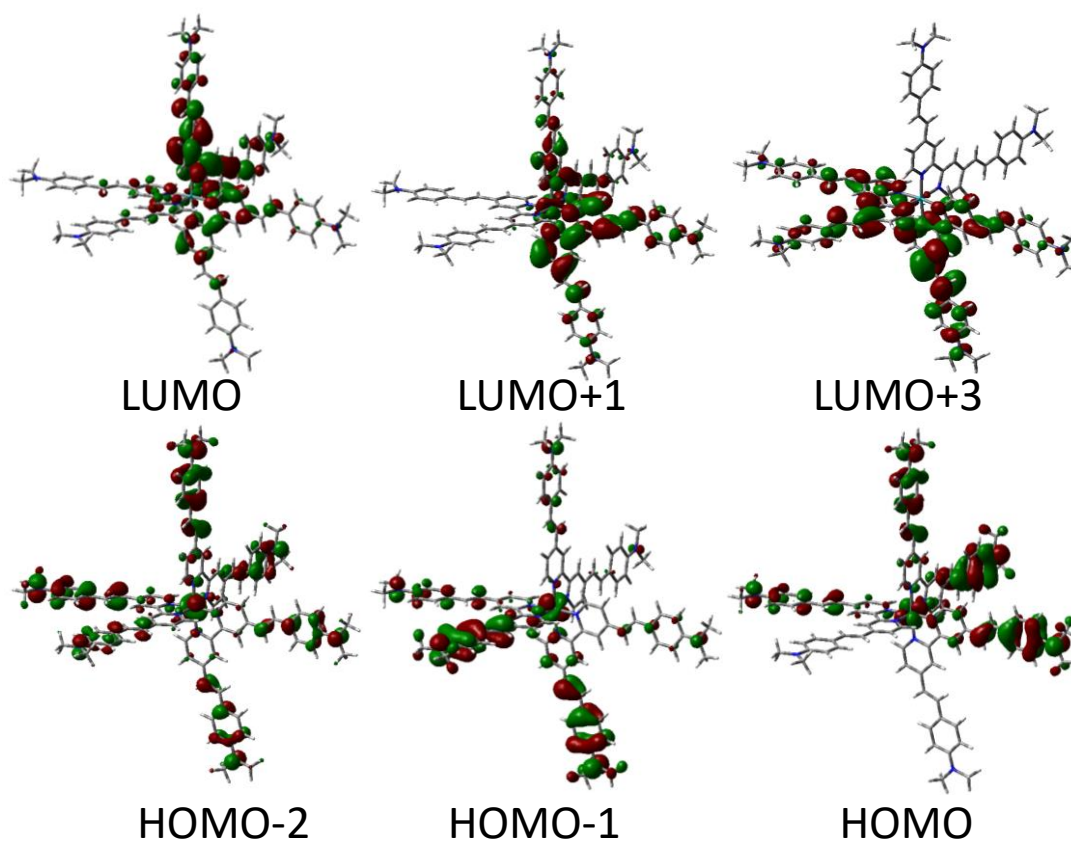


Figure 3.8 : Représentation des orbitales moléculaires du complexe $[Ru(L^D)_3]^{2+}$ (HOMO-2 à LUMO+3).

La bande centrée sur 436 nm est attribuée à la superposition de transitions HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 et HOMO-1 \rightarrow LUMO+3. L'orbitale HOMO-2 est centrée majoritairement sur les groupements donneurs (85 w%) et le métal (10 w%). L'orbitale HOMO-1 a une densité électronique partagée entre deux ligands L^D (78 w%) et le métal (11 w%). L'orbitale LUMO+3 est plus centrée sur deux bipyridines des ligands L^D (100 w%), ce qui confère à ces transitions un caractère mixte ILCT/LLCT/MLCT où LLCT est un transfert de charge d'un ligand L^D vers un autre ligand L^D .

La bande centrée sur 504 nm est attribuée à la transition HOMO-1 → LUMO₊₁, dont l'orbitale LUMO+1 a une densité électronique centrée majoritairement sur une bipyridine (67 w%). Cette bande est donc une superposition de transitions ILCT, LLCT et MLCT, puisqu'impliquant l'orbitale HOMO-1.

Les spectres des complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_x(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) représentés sur la Figure 3.9 permettent de discuter de l'évolution (ϵ et λ_{max}) en fonction du nombre de ligands L^{D} .

A l'instar du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_3](\text{PF}_6)_2$, les spectres des complexes mono et bis-ligand L^{D} présentent également une bande intense à haute énergie centrée sur 294 et 300 nm respectivement ainsi qu'une bande intense et large comprise entre 400 et 550 nm.

On observe une hyperchromicité croissante avec le nombre de ligands L^{D} qui va permettre de faire la distinction entre les deux bandes pour le complexe homoleptique contrairement à ce que l'on observe pour les complexes hétéroleptiques, dont les spectres présentent une seule bande large entre 400 et 550 nm.

Il est important de préciser, dans le cas des complexes hétéroleptiques, que cette large bande est susceptible de recouvrir deux types de transitions MLCT :

- Une transition $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ qui pourrait être localisée dans une zone vers 430 et 460 nm en se basant sur le spectre d'absorption du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, tout en tenant compte de l'évolution probable de la rétrodonation ($\text{Ru} \rightarrow \text{bpy}$) suite à la modification de l'environnement du Ru.
- Une transition $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy substituée})$, à plus faible énergie, potentiellement localisée entre 490 et 520 nm.

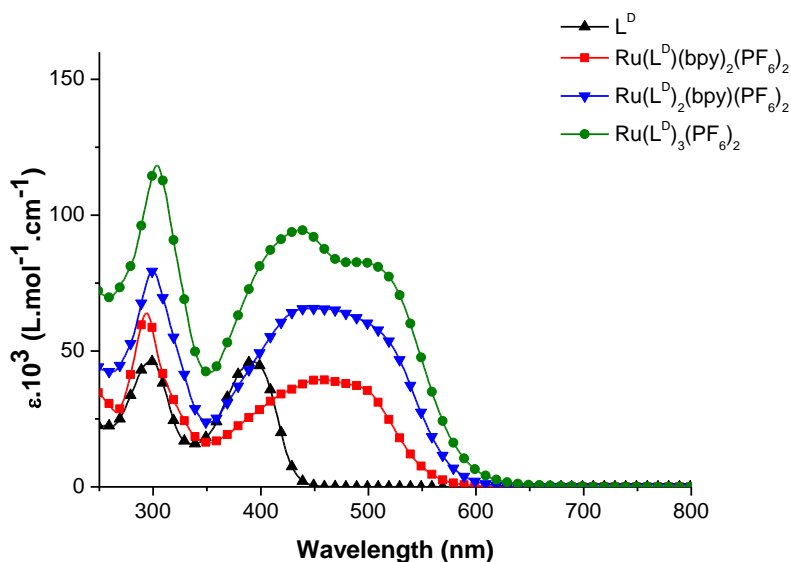


Figure 3.9 : Spectres d'absorption des complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_n(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et du ligand L^{D} réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.

On observe un effet bathochrome des transitions à plus basse énergie, difficile à discerner lorsque nous comparons les maxima de chaque spectre mais qui devient visible lorsque nous nous intéressons

aux seuils d'absorption (points de plus basse énergie à partir desquels il y a un début d'absorption). En effet, nous pouvons voir que ce seuil est déplacé vers le rouge en accord avec le nombre de ligands fonctionnalisés autour du métal central (Tableau 3.3) avec des seuils d'absorption de 626 et 664 nm pour les complexes mono et tris-ligand L^D par exemple. Cet effet bathochrome peut traduire l'importance relative des transferts de charge ($d\pi$ (Ru) $\rightarrow \pi^*$ (bpy) et $d\pi$ (Ru) $\rightarrow \pi^*$ (L^D)) de ces complexes.

Tableau 3.3 : Seuils d'absorption des transitions MLCT des complexes $[Ru(L^D)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3).

$[Ru(L^D)_n(bpy)_{3-n}]^{2+}$	n =	1	2	3
Longueur d'onde du seuil d'absorption (nm)		626	642	664

Les attributions précédentes sont confirmées par les calculs théoriques TD-DFT pour le complexes $[Ru(L^D)(bpy)_2]^{2+}$ et sont représentées sur la Figure 3.10. Les longueurs d'onde théoriques des complexes $[Ru(L^D)(bpy)_2]^{2+}$ et $[Ru(L^D)_3]^{2+}$ (calculées par la méthode PBE0) ainsi que leurs transitions majoritaires sont répertoriées dans le Tableau 3.4. Les calculs pour le complexe $[Ru(L^D)_2(bpy)]^{2+}$ n'ont pas été effectués du fait des temps de calculs qui auraient été nécessaires.

Tableau 3.4 : Tableau des propriétés d'absorption des complexes $[Ru(L^D)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ ($n = 1$ ou 3) et leurs calculs TD-DFT correspondants.

	λ_{\max} expérimental (nm) ($\epsilon \cdot 10^3$ L.cm $^{-1}$.mol $^{-1}$)	λ_{\max} théorique (nm)	f^a	Transition principale (%) ^b	Type de transition
$[Ru(L^D)(bpy)_2]^{2+}$	455 (39.5)	420	0.52	H $_{-1}$ \rightarrow L $_{+3}$ (37)	ILCT/MLCT
				H $_{-4}$ \rightarrow L (34)	ML'CT
	489 (37.3)	548	0.51	H \rightarrow L (88)	ILCT/ML'CT
$[Ru(L^D)_3]^{2+}$	437 (94.5)	447	3.30	H $_{-1}$ \rightarrow L $_{+3}$ (60)	ILCT/LLCT/MLCT
				H $_{-2}$ \rightarrow L $_{+3}$ (17)	ILCT/LLCT/MLCT
	504 (82.0)	525	0.85	H $_{-1}$ \rightarrow L $_{+1}$ (66)	ILCT/LLCT/MLCT

^a Force d'oscillation. ^b Seul les transitions principales sont représentées, H = HOMO et L = LUMO.

Le complexe hétéroleptique $[Ru(L^D)(bpy)_2]^{2+}$ présente une bande large d'absorption centrée sur 472 nm s'étalant à mi-hauteur de 400 à 550 nm. La différenciation des transitions à fort caractère MLCT ou ILCT n'est pas possible, du fait du profil de cette bande.

Cependant, les calculs théoriques attribuent une absorption théorique à 420 nm qui résulte de la superposition des transitions HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 et HOMO-4 \rightarrow LUMO. L'orbitale HOMO-4 a une densité fortement localisée sur le métal (66 w%) et l'orbitale HOMO-1 a une densité majoritairement localisée sur les groupements donneurs du ligand L^D (69 w%) et sur le métal (9 w%). L'orbitale LUMO est plus centrée sur les bipyridines non substituées (77 w%) alors que la LUMO $_{+3}$ a une densité localisée sur les bipyridines du ligand L^D (78 w%). Cette transition présente donc un caractère mixte ILCT et ML'CT ($d\pi$ (Ru) $\rightarrow \pi^*$ (bpy)) et un faible caractère MLCT ($d\pi$ (Ru) $\rightarrow \pi^*$ (bpy substituée))

Une seconde absorption théorique à 548 nm est attribuée à la transition HOMO \rightarrow LUMO, dont la densité électronique sur l'orbitale HOMO est partagée entre le métal (18 w%) et le ligand L^D (64 w%) alors que l'orbitale LUMO est centrée sur les bipyridines non substituées (77 w%). Cette transition présente donc un caractère mixte LL'CT (transfert de charge du ligand L^D vers le ligand L' (bipyridine non substituée)) et ML'CT ($d\pi$ (Ru) $\rightarrow \pi^*$ (bpy)).

Tableau 3.5 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe $[Ru(L^D)(bpy)_2]^{2+}$ pour chaque niveau d'énergie.

	HOMO-4	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+3
Energy (eV)		-5.83	-5.82	-3.10	-2.98
Ru (w%)	66	9	18	7	0
L^D (w%)	3	69	64	8	78
Bis(bpy) (w%)	27	6	3	77	1

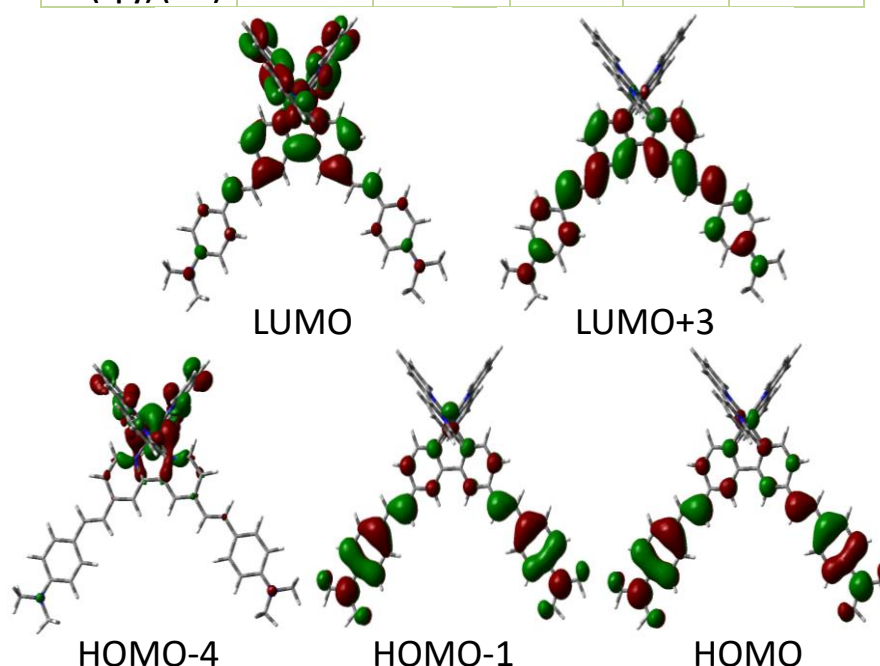


Figure 3.10 : Représentation des orbitales moléculaires du complexe $[Ru(L^D)(bpy)_2]^{2+}$ (HOMO-4 à LUMO+3).

Pour la série de complexes présentant le ligand L^D, on observe une bande large et intense comprise entre 400 et 520 nm que nous avons attribuée à des transitions à caractère ILCT et MLCT prépondérantes, en accord avec ce qui est généralement admis dans la littérature.^{208,209,232} Cependant, les calculs DFT soulignent que l'ensemble des transitions impliquent simultanément des transferts de charge de type ILCT, MLCT, ML'CT, LLCT ou LL'CT et il est donc illusoire de vouloir discerner des bandes à transitions de caractère « pur » MLCT ou « pur » ILCT.

Spectre d'absorption des complexes $[Ru(L^F)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3)

Les spectres d'absorption expérimentaux des complexes portant le ligand L^F suivent une tendance similaire à la série précédente, *i.e.* trois bandes d'absorption, l'une centrée sur 500 nm, une seconde vers 420 nm et une troisième vers 300 nm attribuée à la transition $\pi-\pi^*$. Les deux bandes à plus faible énergie ne se distinguent que dans le cas du complexe homoleptique $[Ru(L^F)_3](PF_6)_2$ et forment une seule bande large comprise entre 400 et 520 nm pour les complexes hétéroleptiques.

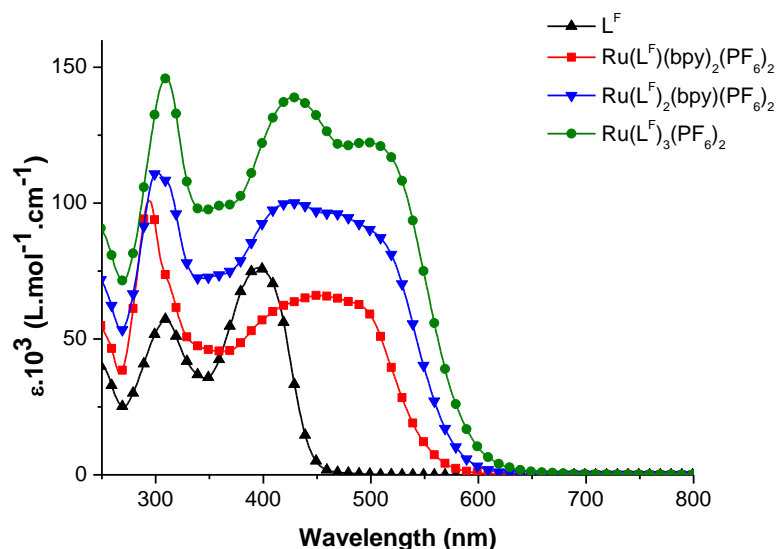


Figure 3.11 : Spectres d'absorption des complexes $[Ru(L^F)_3(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et du ligand L^F réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1$ cm) à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L $^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.

Un effet bathochrome de la bande large est également observable en comparant une nouvelle fois les seuils d'absorption. Ce seuil se déplace vers les grandes longueur d'onde en allant de 608 à 659 nm pour $[Ru(L^F)(bpy)_2](PF_6)_2$ et $[Ru(L^F)_3](PF_6)_2$.

Les calculs théoriques TD-DFT des complexes mono et tris-ligand L^F (Figure 3.12, Figure 3.13 et Tableau 3.6) permettent d'affiner nos précédentes attributions.

Tableau 3.6 : Tableau des propriétés d'absorption des complexes $[Ru(L^F)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ ($n = 1$ ou 3) et leurs calculs TD-DFT correspondants

	λ_{\max} expérimental (nm) ($\epsilon \cdot 10^3$ L.cm $^{-1}$.mol $^{-1}$)	λ_{\max} théorique (nm)	f^a	Transition principale (%) ^b	Type de transition
$[Ru(L^F)(bpy)_2]^{2+}$	450 (66)	330	0.71	H $_2$ → L $_{+3}$ (21)	ILCT/MLCT
				H $_1$ → L (14)	ILCT/LL'CT
	493 (61.7)	450	1.66	H → L (56)	ILCT/LL'CT
				H $_4$ → L $_{+3}$ (18)	MLCT/ILCT
				H $_3$ → L (14)	ILCT/MLCT LL'CT/ML'CT
$[Ru(L^F)_3]^{2+}$	429 (138.9)	335	0.64	H $_3$ → L (15)	LLCT/ILCT
				H → L (8)	ILCT/LLCT
	502 (122.1)	455	1.34	H $_2$ → L $_{+2}$ (14)	ILCT
				H $_8$ → L (12)	MLCT/ILCT/LLCT

^a Force d'oscillation. ^b Seul les transitions principales sont représentées, H = HOMO et L = LUMO.

Le complexe $[Ru(L^F)(bpy)_2]^{2+}$ présente une première absorption théorique à 450 nm attribuée aux transitions HOMO → LUMO, HOMO-4 → LUMO+3 et HOMO-3 → LUMO. L'orbitale HOMO est centrée sur les groupements diméthylaminofluorène (92 w%), les orbitales HOMO-3 et HOMO-4 sont partagées entre le métal (32 et 66 w%) et le ligand L^F (60 et 16 w%). L'orbitale LUMO est partagée entre les bipyridines (15 w%) et la bipyridine substituée (83 w%), ce qui confère à cette absorption un

caractère mixte ILCT, MLCT ($d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy substituée})$) et un faible caractère ML'CT ($d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$) et LL'CT.

La seconde absorption théorique à 330 nm est attribuée aux transitions HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 et HOMO-1 \rightarrow LUMO. L'orbitale HOMO-2 a une densité partagée entre le ligand L^F (49 w%) et le métal (43 w%) et l'orbitale HOMO-1 a une densité majoritairement centrée sur le ligand L^F (92 w%). L'orbitale LUMO+3 est centrée sur la bipyridine du ligand substitué (98 w%). Cette transition est donc un mélange entre une transition à fort caractère ILCT et MLCT ($d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy substituée})$) et à faible caractère LL'CT.

Tableau 3.7 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})(\text{bpy})_2]^{2+}$ pour chaque niveau d'énergie.

	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+3
Energie (eV)		-6.72	-6.71	-5.53	-5.52	-3.20	-2.59
Ru (w%)	66	32	43	1	1	2	1
L^F (w%)	16	60	49	92	92	83	98
Bis(bpy) (w%)	18	5	6	0	0	15	0

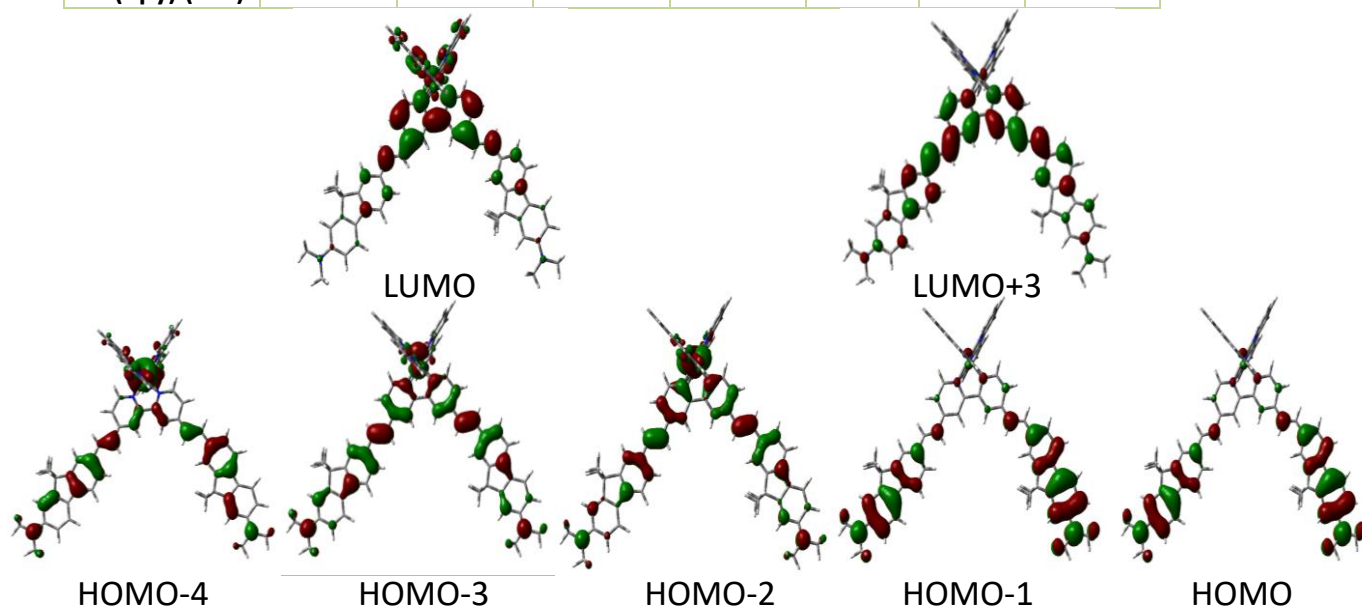


Figure 3.12 : Représentation des orbitales moléculaires du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (HOMO-4 à LUMO+3).

Les calculs théoriques TD-DFT du complexe homoleptique $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_3]^{2+}$ permettent d'attribuer la transition à 429 nm aux transitions HOMO-3 \rightarrow LUMO et HOMO \rightarrow LUMO dont les orbitales HOMO et HOMO-3 sont centrées sur les groupements donneurs des ligands (92 et 93 w%) et l'orbitale LUMO centrée sur les bipyridines des ligands (98 w%) (Figure 3.13), ce qui confère à ces transitions un caractère mixte ILCT/LLCT.

La seconde transition expérimentale à 502 nm est attribuée aux transitions HOMO-8 \rightarrow LUMO et HOMO-2 \rightarrow LUMO+2. L'orbitale HOMO₈ est partagée entre le métal (43 w%) et deux ligands L^F (58 w%). L'orbitale HOMO-2 a une densité majoritairement centrée sur les groupements donneurs de deux ligands L^F (89 w%). L'orbitale LUMO+2 est plus centrée sur deux bipyridines des ligands L^F (89 w%).

Cette transition adopte donc un caractère mixte MLCT ($d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (bpy substituée)) et ILCT ainsi qu'un faible caractère LLCT.

Tableau 3.8 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_3]^{2+}$ pour chaque niveau d'énergie.

	HOMO-8	HOMO-3	HOMO-2	HOMO	LUMO	LUMO+2
Energie (eV)		-5.55	-5.51	-5.48	-3.16	-3.03
Ru (w%)	43	0	0	0	0	6
L^F₁ (w%)	2	14	5	0	33	2
L^F₂ (w%)	26	0	47	44	32	34
L^F₃ (w%)	26	79	42	48	33	55

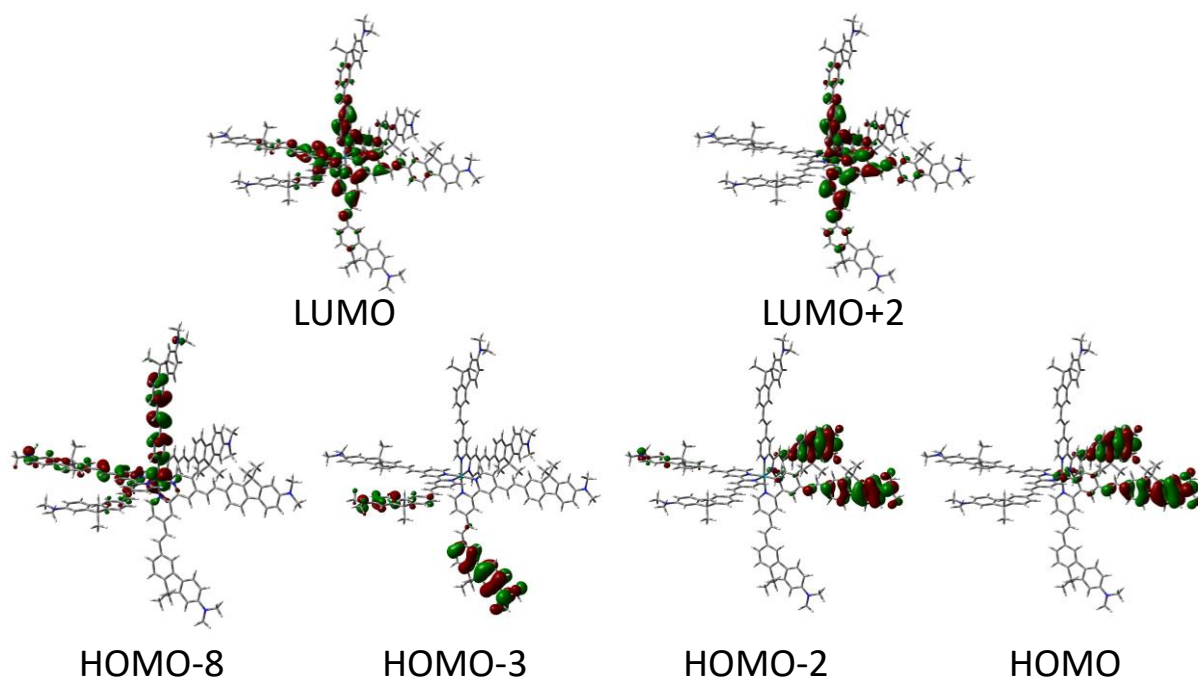


Figure 3.13 : Représentations des orbitales moléculaires du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_3]^{2+}$ (HOMO₋₈ à LUMO₊₂).

Spectre d'absorption des complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_n(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3)

La série de complexes portant le ligand L^{C} suit également la même tendance à savoir que le spectre présente trois bandes d'absorption, l'une centrée sur 500 nm, une seconde vers 420 nm et une troisième à plus haute énergie, vers 300 nm attribuée à la transition $\pi-\pi^*$. Les deux bandes à plus faible énergie se distinguent plus aisément que dans les séries L^{D} et L^{F} .

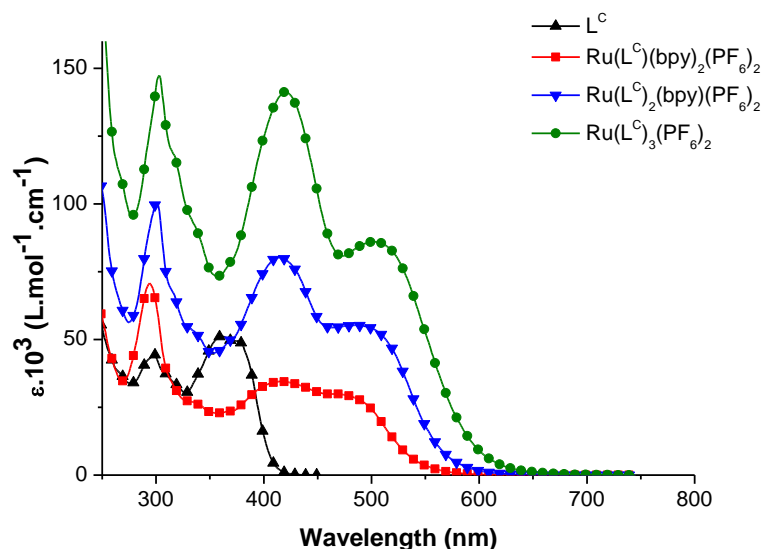


Figure 3.14 : Spectres d'absorption des complexes $[Ru(L^C)_3(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et du ligand L^C réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1$ cm) à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} mol.L $^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.

Les attributions sont confirmées par calculs théoriques TD-DFT et sont représentées Tableau 3.9. Pour le complexe $[Ru(L^C)(bpy)_2]^{2+}$, une bande située à 415 nm est attribuée aux transitions HOMO-1 \rightarrow LUMO+3, HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 et HOMO-6 \rightarrow LUMO+2. L'orbitale HOMO-1 est centrée sur un groupement carbazole (93 w%) et les orbitales HOMO-6 et HOMO-4 sont centrées sur le métal (69 et 64 w%). L'orbitale LUMO+3 est centrée sur la bipyridine du ligand L^C (98 w%) et l'orbitale LUMO+2 sur les bipyridines non substituées (94 w%). Nous avons donc une transition à caractère mixte ILCT, MLCT ($d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(bpy \text{ substituée})$) et ML'CT ($d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(bpy)$)

Tableau 3.9 : Tableau des données d'absorption des complexes $[Ru(L^C)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ ($n = 1$ ou 3) et leurs calculs TD-DFT correspondants.

	$\lambda_{\text{max}} \text{ expérimental (nm)}$ ($\epsilon \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max}} \text{ théorique (nm)}$	f^a	Transition principale (%) ^b	Type de transition
$[Ru(L^C)(bpy)_2]^{2+}$	415 (34.5)	399	0.7	H $_{-1} \rightarrow$ L $_{+3}$ (42)	ILCT
				H $_{-4} \rightarrow$ L $_{+3}$ (24)	MLCT/ILCT
				H $_{-6} \rightarrow$ L $_{+2}$ (11)	ML'CT
	469 (29.9)	504	0.72	H $_{-1} \rightarrow$ L (52)	ILCT/LL'CT
				H \rightarrow L (39)	ILCT/LL'CT
$[Ru(L^C)_3]^{2+}$	420 (141.4)	446	0.41	H $_{-7} \rightarrow$ L $_{+2}$ (37)	ILCT/LLCT
				H $_{-7} \rightarrow$ L $_{+1}$ (21)	ILCT/LLCT
	503 (86.1)	518	0.7	H $_{-3} \rightarrow$ L (67)	ILCT/MLCT/LLCT
				H $_{-1} \rightarrow$ L $_{+2}$ (10)	LLCT/MLCT

^a Force d'oscillation. ^b Seul les transitions principales sont représentées, H = HOMO et L = LUMO.

Une seconde bande d'absorption centrée à 469 nm est attribuée aux transitions HOMO-1 \rightarrow LUMO et HOMO \rightarrow LUMO dont les orbitales HOMO et HOMO-1 sont centrées principalement sur le groupement donneur (> 90 w%), l'orbitale LUMO est centrée sur la bipyridine du ligand L^C (78 w%) et la bipyridine non substituée (20 w%) ce qui confère à cette bande d'absorption un caractère mixte ILCT et LL'CT.*

Tableau 3.10 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe $[Ru(L^C)(bpy)_2]^{2+}$ pour chaque niveau d'énergie.

	HOMO ₋₆	HOMO ₋₄	HOMO ₋₁	HOMO	LUMO	LUMO ₊₂	LUMO ₊₃
Energy (eV)			-6.14	-6.13	-3.19	-3.04	-2.53
Ru (w%)	69	64	4	5	2	6	1
L^C (w%)	10	24	93	92	78	0	98
Bis(bpy) (w%)	20	10	1	1	20	94	0

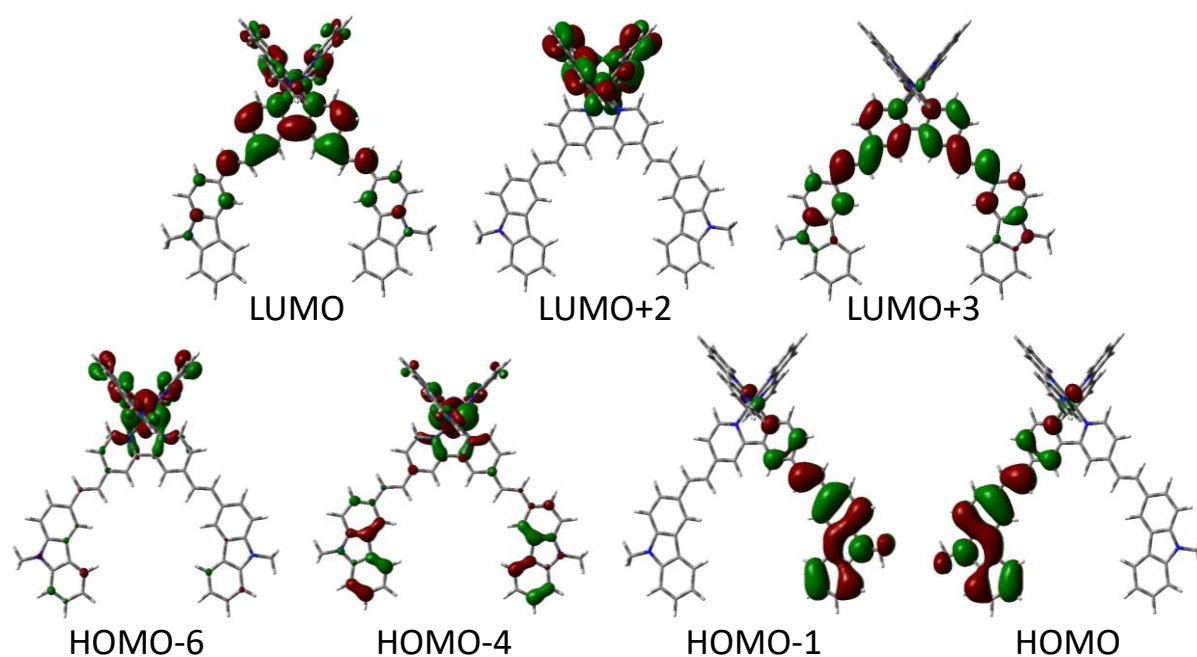


Figure 3.15 : Représentations des orbitales moléculaires du complexe $[Ru(L^C)(bpy)_2]^{2+}$ (HOMO-6 à LUMO+3).

Les calculs portant sur le complexe homoleptique $[Ru(L^C)_3]^{2+}$ indiquent la présence de deux bandes d'absorption intenses entre 400 et 500 nm.

Une première calculée à 446 nm est attribuée aux transitions HOMO-7 \rightarrow LUMO+2 et HOMO-7 \rightarrow LUMO+1. L'orbitale HOMO-7 est centrée sur un groupement donneur (65 w%) et les orbitales LUMO+2 et LUMO+1 sont centrées sur les bipyridines des ligands. Cette transition qui peut être associée à la bande observée expérimentalement à 420 nm se réfère à une transition à caractère mixte ILCT et LLCT.

La seconde, calculée à 518 nm, est attribuée aux transitions HOMO-3 \rightarrow LUMO et HOMO-1 \rightarrow LUMO+2. Les orbitales HOMO-3 et HOMO-1 sont centrées partiellement sur le métal (21 et 10 w%) et sur les groupements donneurs d'un ligand L^C (60 et 80 w%). L'orbitale LUMO a une densité partagée entre chaque bipyridine des ligands (33 w%). Cette transition est un mélange de transition à caractère mixte MLCT ($d\pi$ (Ru) \rightarrow π^* (bpy substituée)), ILCT et LLCT.

Tableau 3.11 : Représentation de la répartition de la densité électronique sur le complexe $[Ru(L^C)_3]^{2+}$ pour chaque niveau d'énergie.

	HOMO-7	HOMO-3	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
Energy (eV)		-6.23	-6.04	-6.03	-3.20	-3.07	-3.07
Ru (w%)	8	21	10	12	1	6	6
L ^C ₁ (w%)	65	2	6	44	32	55	8
L ^C ₂ (w%)	16	28	80	1	34	2	56
L ^C ₃ (w%)	1	41	2	42	32	37	27

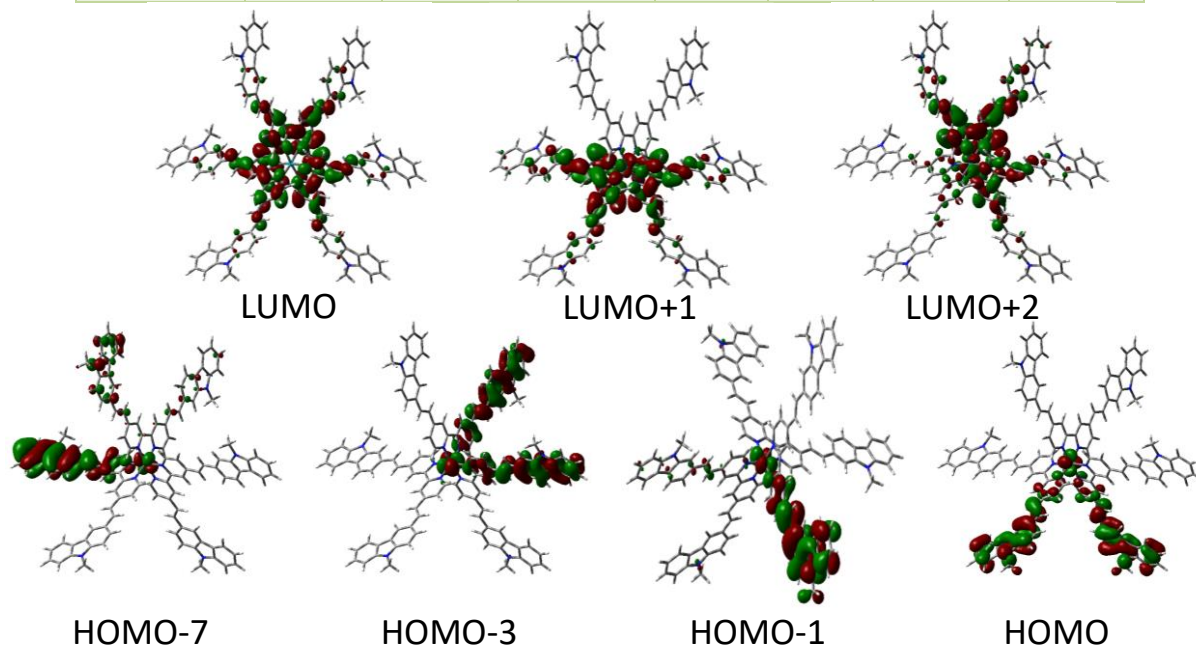


Figure 3.16 : Représentations des orbitales moléculaires du complexe $[Ru(L^C)_3]^{2+}$ (HOMO₋₇ à LUMO₊₂).

Conclusion

Nous avons vu en comparant les propriétés des ligands à ceux de leurs complexes respectifs, que deux transitions majoritaires se détachaient, une ILCT que l'on peut rapporter à l'ICT des ligands libres et une MLCT qui caractérise le transfert de charge du métal vers le ligand. Toutefois, ces transitions sont fortement modulées par l'apport de transitions LLCT, LL'CT et ML'CT, d'importance relative, très dépendantes de la nature des ligands L^D, L^C et L^F considérés, comme les calculs DFT et TD-DFT ont pu le mettre en évidence. De plus, au sein des différentes séries, aucun déplacement significatif de ces transitions majoritaires n'est remarqué mais une différence en termes de coefficient d'absorption molaire est observable.

Nous avons également observé que pour chaque complexe hétéroleptique possédant un ligand fonctionnalisé L ($[Ru(L)(bpy)_2]^{2+}$), les HOMOs sont majoritairement centrées et réparties entre le métal et les groupements donneurs alors que les LUMOs le sont sur les bipyridines des ligands étendus (L^C, L^F) et non-étendus (L^D). Quant aux complexes homoleptiques, les LUMOs sont toujours centrées et réparties entre les différentes bipyridines des ligands.

Par ailleurs, l'implication du métal dans les orbitales HOMOs diffère en fonction du type de ligand L autour du métal, donc d'une série à l'autre. Pour le complexe $[Ru(L^F)_3]^{2+}$, le métal a une contribution quasi-nulle dans les HOMOs contrairement aux deux complexes $[Ru(L^C)_3]^{2+}$ et $[Ru(L^D)_3]$ dont la

contribution est de l'ordre de 10 w%. Cette différence notable entre les séries L^F d'une part et L^D , L^C d'autre part est observée pour les complexes hétéroleptiques également : la contribution métallique aux HOMO à HOMO-3 est ainsi proche de 0 pour le complexe $[\text{Ru}(L)(\text{bpy})_2]^{2+}$, ce qui n'est jamais le cas pour les complexes $[\text{Ru}(L^D)(\text{bpy})_2]^{2+}$ et $[\text{Ru}(L^C)(\text{bpy})_2]^{2+}$.

Spectroscopie d'émission

Ligands

Les spectres d'émission des différents ligands, représentés figure ci-dessous, ont été mesurés dans le dichlorométhane. Les données obtenues ainsi que les rendements quantiques sont rapportées tableau 3.12.

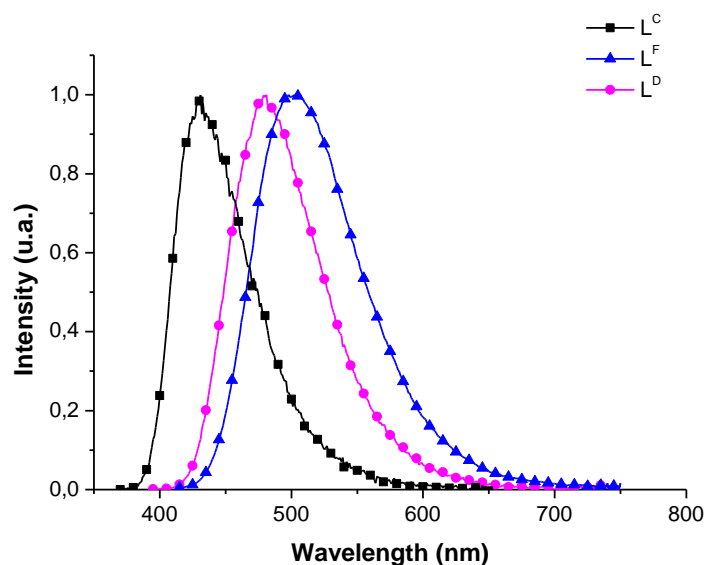


Figure 3.17 : Spectres d'émission des ligands réalisés à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} dans le dichlorométhane à température ambiante.

Les ligands L^C , L^F et L^D présentent une bande intense d'émission d'aspect symétrique dont les maxima sont à 433, 498 et 481 nm respectivement. Le spectre d'émission des ligands suit une tendance similaire à celle du spectre d'absorption, *i.e.* un déplacement bathochrome de l'émission influencé par l'extension du chemin conjugué (ligand L^F) et la force du groupement donneur (ligands L^D et L^C). Les rendements quantiques d'émission sont élevés (0.78 pour L^F et 0.80 pour L^D) contrairement au ligand L^C (0.11). On peut supposer que la chaîne alkyl présente sur l'azote du carbazole va engendrer une augmentation des processus de désexcitation non radiative ce qui diminuera fortement ce rendement quantique.

De plus, le caractère insensible à l'oxygène de l'émission des ligands et le déplacement de Stokes (différence entre le maxima d'émission et maxima d'absorption) des ligands L^C , L^D et L^F de 4454, 5236 et 4590 cm^{-1} nous permettent de conclure à une émission de fluorescence.

Tableau 3.12 : Tableau des données spectroscopiques d'absorption et d'émission des ligands dans le dichlorométhane à température ambiante.

Ligand	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^3$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ_{em}
L ^C	298, 362	44, 51	433	0.11
L ^F	309, 395	57, 76	498	0.78
L ^D	299, 392	46, 46	481	0.80

Complexes

Les complexes de ruthénium tris-bipyridine sont pour la plupart luminescents. Cette émission, sensible à l'oxygène, est de type phosphorescence et généralement attribuée à un état triplet (³MLCT) résultant d'un peuplement de cet état triplet par croisement intersystème (ISC) depuis le niveau de plus basse énergie ¹MLCT. Pour l'ensemble de notre étude, le complexe [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ en solution dans l'acétonitrile sera utilisé comme référence ($\lambda_{\text{em}} = 621$ nm, $\phi_{\text{em}} = 0.095$). Les mesures ont été réalisées dans le dichlorométhane, sous atmosphère inerte à température ambiante. Les spectres d'émission des complexes [Ru(L^D)_x(bpy)_{3-x}](PF₆)₂ et du ligand L^D sont représentés sur la figure ci-dessous.

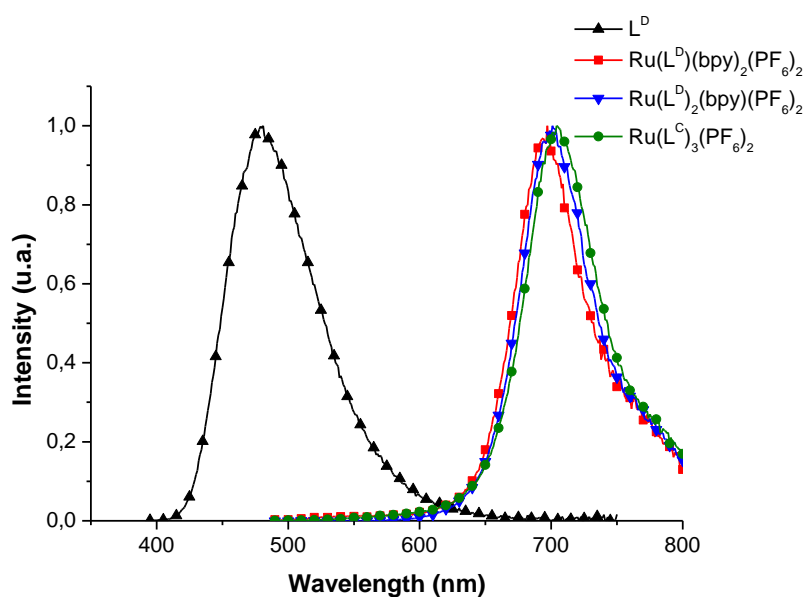


Figure 3.18 : Spectres d'émission des complexes $\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_x(\text{bpy})_{3-x}(\text{PF}_6)_2$ et du ligand L^{D} réalisés à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante et sous atmosphère inerte.

L'émission des complexes se présente sous la forme de bandes intenses dans une zone restreinte de 10 nm centrée sur 700 nm. La sensibilité de l'émission de ces complexes par rapport à l'oxygène se traduit par une diminution assez conséquente du rendement quantique d'émission (ϕ_{em}) qui, par exemple, passe de 0.014 sous atmosphère inerte à 0.0013 sous air pour le complexe hétéroleptique [Ru(L^D)(bpy)₂](PF₆)₂.

On peut observer que de $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ à $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_3](\text{PF}_6)_2$, le rendement quantique augmente avec le nombre de ligands L^{D} coordonnés au métal. Cette observation est valable pour les mesures effectuées sous atmosphère inerte et à l'air.

Ces rendements quantiques combinés à des déplacements de Stokes élevés nous permettent de confirmer que l'émission des complexes provient bien d'un état triplet et donc que nous sommes bien face à un phénomène de phosphorescence.

Tableau 3.13 : Tableau des données spectroscopiques des complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_n(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) dans le dichlorométhane à température ambiante, $[c] = 10^{-5} \text{ M}$.

L^{D}	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^3$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	ϕ_{em}
L^{D}	299, 392	46, 46.1	481	0.80
$\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})(\text{bpy})_2(\text{PF}_6)_2$	294, 450	63.9, 39.3	695	0.0013 (0.014) ^a
$\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_2(\text{bpy})(\text{PF}_6)_2$	300, 450	79.5, 65.5	700	0.0021 (0.031) ^a
$\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_3(\text{PF}_6)_2$	303, 436, 510	118.8, 64.5, 80.8	705	0.0032 (0.041) ^a

^a Saturée en N_2 .

De plus, les spectres d'émission effectués à différentes longueurs d'onde d'excitation situées entre 420 et 510 nm (zone des transferts de charge ILCT et MLCT sur le spectre d'absorption) n'ont pas montré de différence en termes d'intensité ou longueur d'onde. Nous pouvons donc conclure que l'état triplet MLCT peut être peuplé indifféremment de la zone d'excitation selon un processus de désactivation représenté dans la figure ci-dessous.

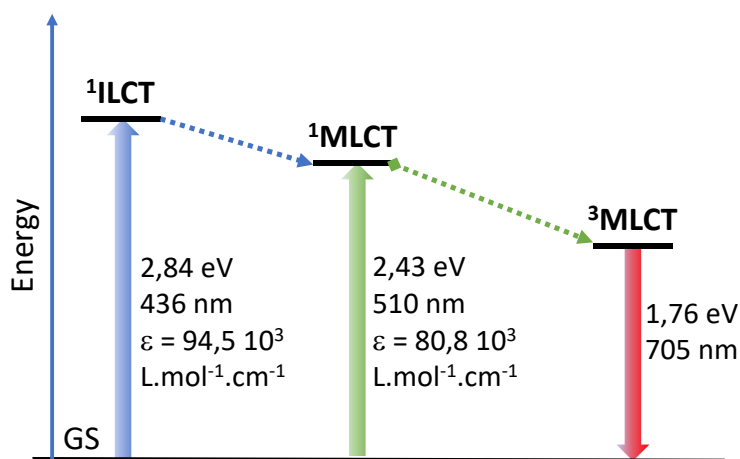


Figure 3.19 : Diagramme énergétique caractérisant la luminescence du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_3](\text{PF}_6)_2$.

L'émission des complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_x(\text{bpy})_{3-x}](\text{PF}_6)_2$ présente également une intense bande qui se situe sur une zone restreinte de 20 nm centrée sur 700 nm ainsi qu'une forte sensibilité à l'oxygène. Les rendements quantiques sont cependant inférieurs pour la série L^{F} comparés à la série de complexes L^{D} ($\phi_{\text{em}} = 4.1 \%$ et 2.9% pour $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_3](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_3](\text{PF}_6)_2$ respectivement).

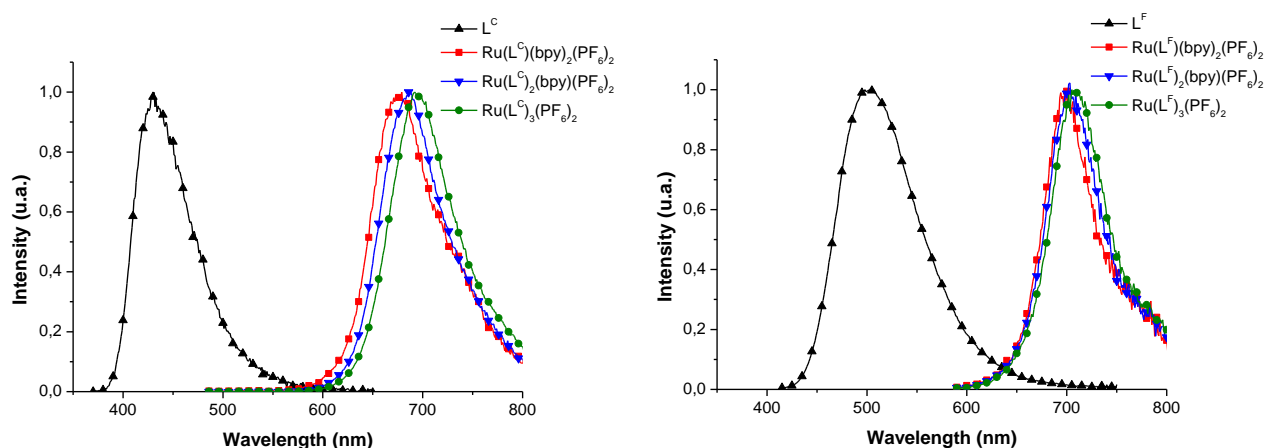


Figure 3.20 : (a) Spectres d'émission des complexes réalisés à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹ à température ambiante et sous atmosphère inerte des complexes $[Ru(L^C)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ et du ligand L^C ($n = 1, 2$ ou 3) (à gauche) et des complexes $[Ru(L^F)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ et du ligand L^F ($n = 1, 2$ ou 3) (à droite)

La série des complexes du ligand L^C suit une tendance similaire, *i.e.* une émission centrée sur 685 nm et une forte sensibilité à l'oxygène. Cependant, nous pouvons remarquer que les rendements quantiques d'émission sont supérieurs pour cette série de complexes, ce qui est d'autant plus surprenant que l'observation inverse avait été faite pour les ligands libres et attribuée à la présence de chaîne N-alkyl au sein de L^C , qui favorisent l'existence de processus de désexcitation non-radiative. Nous faisons donc l'hypothèse que les différences de rendement quantique entre les séries L^C , L^D et la série L^F sont induites par des différences de coordination entre le ligand et le complexe dans ces trois séries. Deux facteurs peuvent contribuer à ces différences d'une série à une autre :

- L'encombrement stérique intrinsèque des ligands qui va diminuer la vitesse de diffusion de l'oxygène au sein du complexe
- La force de coordination métal-ligand qui va augmenter le recouvrement des orbitales

Ces hypothèses renforcées par les travaux de V. Balzani qui ont démontré que la sensibilité à l'oxygène des complexes de ruthénium (II) pouvait être modifiée en fonction de l'encombrement stérique autour du métal central.²³³

Les complexes des séries de ligands L^C et L^D présentent un fort accroissement de leurs rendements quantiques sous atmosphère inerte en allant de $[Ru(L)(bpy)_2](PF_6)_2$ à $[Ru(L)_2(bpy)](PF_6)_2$ ($L = L^C$ ou L^D) avec une augmentation de 276 et 221 % respectivement. Cet accroissement est plus modéré en allant de $[Ru(L)_2(bpy)](PF_6)_2$ à $[Ru(L)_3](PF_6)_2$ avec des valeurs de 119 et 132 % pour les complexes de la série L^C et L^D . La série de complexes du ligand L^F présente une progression plus constante avec des augmentations de 155 et 171 % en passant du mono au bis-ligand L^F et du bis au tris-ligand L^F . Ces différences pourraient provenir de différences d'efficacité des croisements inter-système (ISC) entre états $^1MLCT^*$ et $^3MLCT^*$.

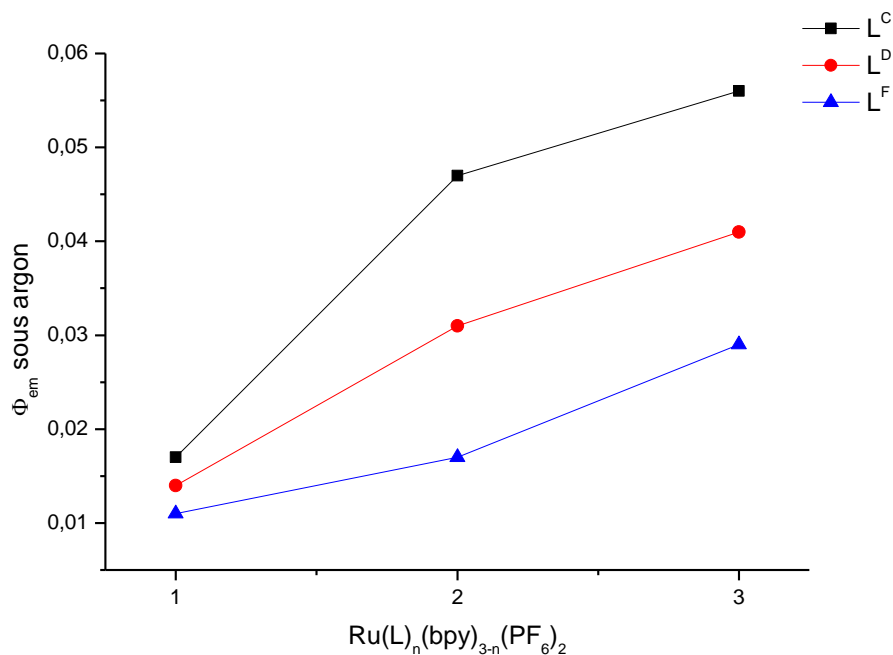


Figure 3.21 : Evolution du rendement quantique d'émission (Φ_{em}) en fonction du nombre de ligand L étendus et du type de ligand (L^C , L^D et L^F).

Ces considérations sont à relier aux observations issues des calculs DFT précédents qui indiquaient que l'implication du métal était plus faible dans la série des complexes $[Ru(L^F)_3]^{2+}$ et $[Ru(L^F)(bpy)_2]^{2+}$ ce qui pouvait induire un caractère 1MLCT faible. Cependant, l'émission de l'état 3MLCT est liée directement à l'ISC et donc à l'état $^1MLCT^*$, or si cet état a un caractère faible, l'émission attendue sera également faible contrairement aux deux autres séries où le métal est toujours impliqué.

Ensuite, la plus forte sensibilité à l'air est observée pour les complexes de la série L^D avec des diminutions importantes de l'ordre 92 % contrairement aux deux autres séries L^C et L^F (86 et 89 %). Cette plus faible sensibilité peut provenir de l'encombrement stérique des ligands L^C et L^F qui réduira la diffusion de l'oxygène au sein de la sphère de coordination, ce qui aura pour effet d'écranter le métal et ainsi de réduire les transferts d'énergie entre l'état triplet MLCT et l'oxygène.

Cependant, le ligand L^C est moins encombrant que le ligand L^F mais est moins sensible à l'air une fois coordiné au métal. Ceci peut s'expliquer par les deux hypothèses évoquées précédemment, *i.e.* un bon encombrement stérique additionné à une forte coordination entre le métal et le ligand, ce qui augmentera la proximité du ligand L^C du métal et ainsi que permettra un meilleur écrantage que dans le cas du ligand L^F qui sera plus éloigné du métal central.

Tableau 3.14 : Tableau des données spectroscopiques d'absorption et d'émission des complexes $[Ru(L^C)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$, $[Ru(L^F)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ et des ligands L^C et L^F ($n = 1, 2$ ou 3).

	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^3$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ_{em}
L^F	309, 395	57.2, 76.2	498	0.78
Ru(L^F)(bpy)₂(PF₆)₂	294, 453	100.9, 65.5	695	0.0012 (0.011) ^a
Ru(L^F)₂(bpy)(PF₆)₂	300, 420, 497	111.5, 100, 92.9	700	0.0018 (0.017) ^a
Ru(L^F)₃(PF₆)₂	309, 429, 508	145.8, 138.9, 120.9	705	0.0028 (0.029) ^a
L^C	300, 362	44, 51	433	0.11
Ru(L^C)(bpy)₂(PF₆)₂	294, 415, 469	71, 35, 30	679	0.0034 (0.017) ^a
Ru(L^C)₂(bpy)(PF₆)₂	300, 415, 494	100, 80, 55	686	0.0057 (0.047) ^a
Ru(L^C)₃(PF₆)₂	303, 415, 504	147, 141, 86	692	0.0063 (0.056) ^a

^a Saturée en N₂.

Conclusion partie monophotonique

Pour la partie absorption mono-photonique et émission, nous avons vu que les spectres des ligands révèlent de fortes absorption et émission de fluorescence. Lorsqu'un ligand est coordonné au ruthénium, les propriétés d'absorption observées précédemment augmentent fortement (effet hyperchrome) et subissent un fort déplacement bathochrome. Déplacement qui devient plus important avec le nombre de ligands bipyridyles substitués autour du métal. L'émission des complexes est attribuée à de la phosphorescence, ce qui est confirmé par un fort déplacement de Stokes et une forte différence de rendements quantiques entre la solution sous atmosphère inerte ou sous air.

Des différences sensibles entre les différentes séries sont à souligner, qui sont significatives d'effets électroniques et stériques différents, lesquels ont une incidence forte sur les caractéristiques d'émission (rendements quantiques et sensibilité relative à l'oxygène) des complexes considérés.

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés en optique non linéaire de nos complexes et plus particulièrement aux propriétés d'absorption à deux photons.

Spectroscopie d'absorption à deux-photons

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, essentiellement deux méthodes sont actuellement disponibles pour mesurer la section efficace à deux photons (σ_{max}). La première, le Z-scan, permet de mesurer le σ_{max} de l'échantillon en enregistrant la transmittance en fonction de la position de l'échantillon par rapport au point focal.

La seconde, la TPEF (Two-Photon Excitation Fluorescence ou Fluorescence par excitation à deux-photons), permet de reconstruire le spectre d'absorption à deux-photons en mesurant l'intensité d'émission à chaque longueur d'onde d'absorption. Un échantillon luminescent et dont le spectre d'émission ne varie pas en fonction de la zone d'excitation est requis pour utiliser cette méthode. Les

trois séries de ligands et complexes de ruthénium étudiées remplissent parfaitement ces conditions, c'est pourquoi nous avons opté pour cette méthode.

Ligands

La figure ci-dessous montre le spectre d'absorption à 2P du ligand L^D dans le THF, superposé à son spectre d'absorption (A1P). Selon la résolution de notre spectre mesuré entre 700 et 900 nm, le ligand présente une bande intense à 780 nm dont le $\lambda/2$ (390 nm) correspondant à une zone de forte absorption monophotonique, centrée sur 392 nm, à caractère ICT.

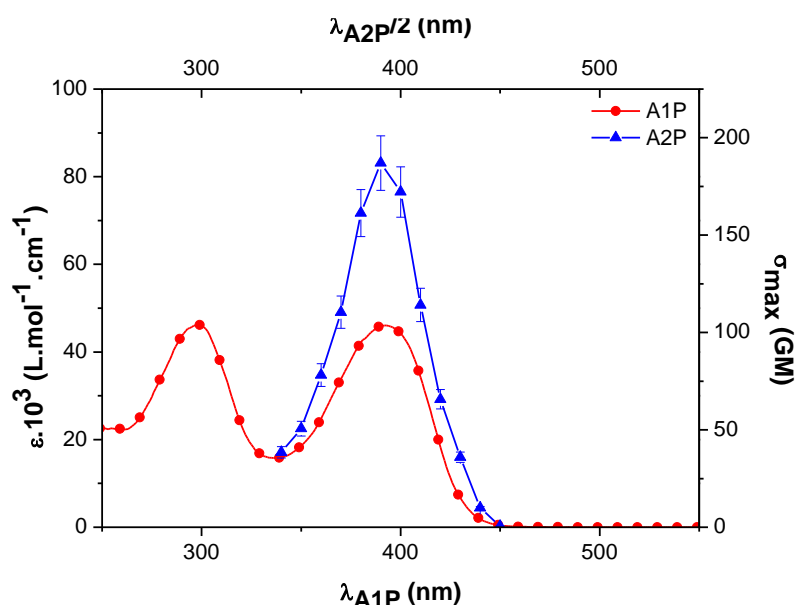


Figure 3.22 : Spectres d'absorption à un-photon (rouge) et à deux-photons (bleu) du ligand L^D. réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante.

Les deux autres ligands L^C et L^F suivent une tendance similaire, *i.e.* une bande intense en A2P qui correspond parfaitement avec les zones à caractère ICT observées en absorption à un-photon. (Figure 3.23).

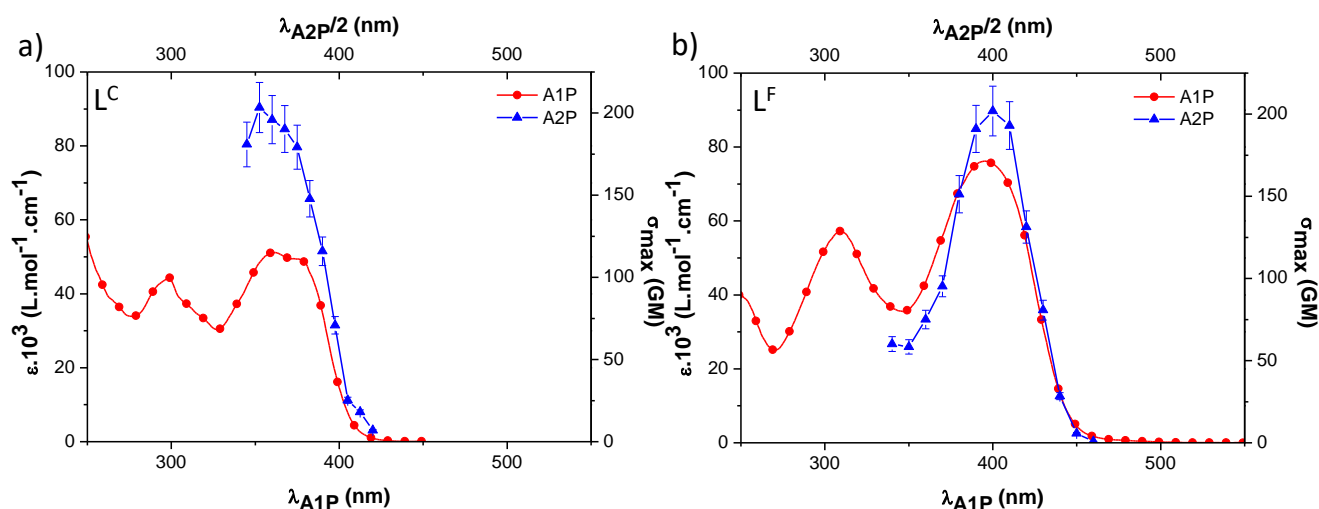


Figure 3.23 : Spectres d'absorption à un-photon (rouge, A1P) et à deux-photons (bleu, A2P) du ligand L^C (a) et L^F (b) réalisés à une concentration de l'ordre de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante.

La différence de groupements donneurs entre L^C et L^D influe tout comme nous l'avons vu en OPA sur la bande d'absorption à deux-photons avec un maximum à 705 et 780 nm pour L^C et L^D respectivement. L'élongation du chemin π -conjugué a un effet plus mineur sur cette bande, dont résulte une différence de 20 nm entre les λ_{\max} de L^D et L^F.

Les sections efficaces sont assez proches pour l'ensemble des ligands avec des valeurs de l'ordre de 200 GM, valeurs proches de celles citées dans la littérature pour des molécules similaires.^{234,235}

Nous observons que le changement de groupement donneur ou de taille du chemin conjugué ont donc peu d'influence sur ces valeurs (*Tableau 3.15). Ces valeurs peuvent être corrélées à la géométrie quasi centrosymétrique de ces ligands ce qui amène théoriquement à une transition S₀ → S₁ interdite à deux-photons.

*Tableau 3.15 : Tableau des données spectroscopiques à un et deux-photons et d'émission des différents ligands.

	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	σ_{max} (GM) [λ_{max} (nm)]
L ^C	300, 363	433	200 [705]
L ^D	297, 394	481	187 [780]
L ^F	309, 395	498	208 [800]

Complexes

La figure ci-dessous montre le spectre d'absorption à deux-photons du complexe homoleptique [Ru(L^D)₃](PF₆)₂ dans le THF superposé à son spectre d'absorption (A1P) et le spectre à deux-photons de ce complexe et du ligand L^D. Selon le spectre mesuré entre 780 et 1020 nm, le spectre du complexe présente une bande principale intense dont le λ_{\max} se situe à 855 nm et une mineure moins intense dont le λ_{\max} se situe à 975 nm.

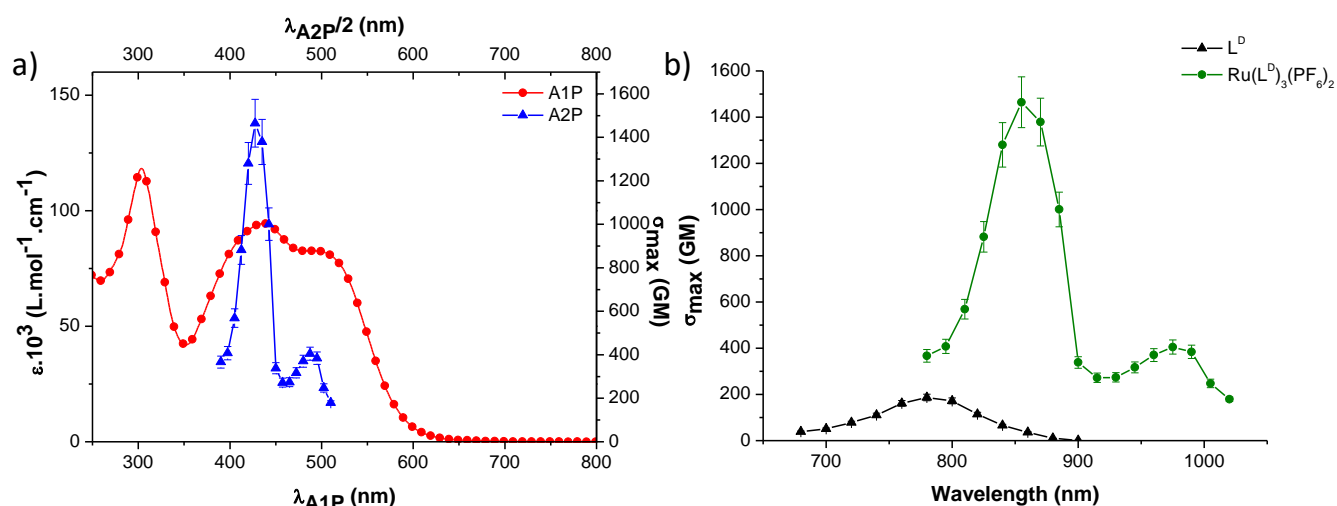


Figure 3.24 : (a) Spectres d'absorption à un-photon (rouge) et à deux-photons (bleu) du complexe [Ru(L^D)₃](PF₆)₂ réalisés à une concentration de l'ordre de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante. (b) Spectres d'absorption à deux-photons du complexe [Ru(L^D)₃](PF₆)₂ et du ligand L^D réalisés à une concentration de l'ordre de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante.

La bande intense du spectre TPA du complexe pourrait correspondre à la zone à caractère mixte ILCT/LLCT/MLCT observée en A1P. La bande mineure, d'énergie plus basse, correspond à la transition mixte MLCT/LLCT observée en A1P. Ces observations confirment que les transitions MLCT et LLCT sont peu actives à deux-photons contrairement aux transitions ILCT. Nous pouvons donc conclure que la bande observée en A1P à 435 nm a un caractère ILCT très prononcé à l'inverse de la bande centrée sur 505 nm.

La valeur de section efficace (δ_{\max}) du complexe [1465 GM], à 870 nm, est huit fois supérieure à celle de son ligand libre [187 GM] à 780 nm. Ceci peut être attribuée à la rigidification du ligand dans une géométrie (D-A-A-D) favorable ce qui rend la transition $S_0 \rightarrow S_1$ autorisée pour ce type de complexe.

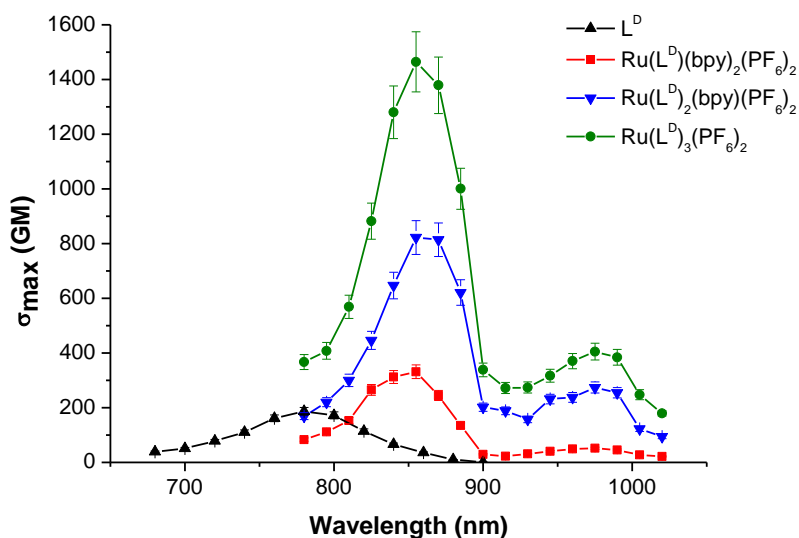


Figure 3.25 : Spectres d'absorption à deux-photons du complexe $[Ru(L^D)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et du ligand L^D réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane à température ambiante.

Les valeurs de δ_{\max} évoluent de façon très marquée dans la série de $[Ru(L^D)(bpy)_2](PF_6)_2$ [311 GM] à $[Ru(L^D)_2(bpy)](PF_6)_2$ [822 GM] et $[Ru(L^D)_3](PF_6)_2$ [1465 GM], ce qui est significatif de l'incidence du nombre de ligands bipyridines substitués autour du centre métallique. Inversement, l'augmentation du nombre de ligands bipyridines fonctionnalisés ne provoque pas de déplacement bathochrome du δ_{\max} , le λ_{\max} restant centré sur 855 nm, ce qui est significatif que l'absorption biphotonique implique le même type de transitions dans la série.

De plus, la très faible absorption (≈ 50 GM) observée dans les basses énergies est en adéquation avec l'attribution que nous avons envisagée lors de l'analyse TD-DFT des spectres en A1P, *i.e.* une zone à caractère MLCT/LLCT prépondérant et faible caractère ILCT.

Tableau 3.16 : Tableau des données spectroscopiques d'absorption à un et deux-photons et d'émission des complexes $[Ru(L^D)_n(bpy)_{3-n}](PF_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et du ligand L^D .

	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	σ_{max} (GM) [λ_{max} (nm)]
L^D	297, 392	481	187 [780]
$[Ru(L^D)(bpy)_2](PF_6)_2$	294, 472	697	331 [855], 52 [975]
$[Ru(L^D)_2(bpy)](PF_6)_2$	300, 475	701	822 [855], 274 [975]

$[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_3](\text{PF}_6)_2^{2+}$	304, 436, 504	704	1465 [855], 405 [975]
--	---------------	-----	-----------------------

Pour la série de complexes L^{C} , les spectres en A2P présentent également deux zones d'absorption. Une première comprise entre 800 et 900 présentant un δ_{max} allant de 395 à 1381 GM ($[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ à $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_3](\text{PF}_6)_2$) centrée sur 795 et 855 nm. Cette bande se superpose avec celle que nous avons en A1P comprise entre 400 et 470 nm et que nous avons attribuée à des transitions à caractère mixte ILCT, MLCT et ML'CT. Sachant que les transitions MLCT sont peu actives à deux-photons, nous pouvons admettre que cette transition a un caractère ILCT prédominant.

La seconde zone, comprise en 900 et 1000 nm, présente une très faible absorption allant jusqu'à 173 GM pour le complexe homoleptique. En A1P, nous avons attribué cette zone à des transitions ILCT, MLCT et LL'CT, ce qui semble nous confirmer que le caractère ILCT est très faible pour cette transition et ainsi laisse le caractère MLCT et LL'CT prépondérant, transitions qui absorbent peu à deux-photons.

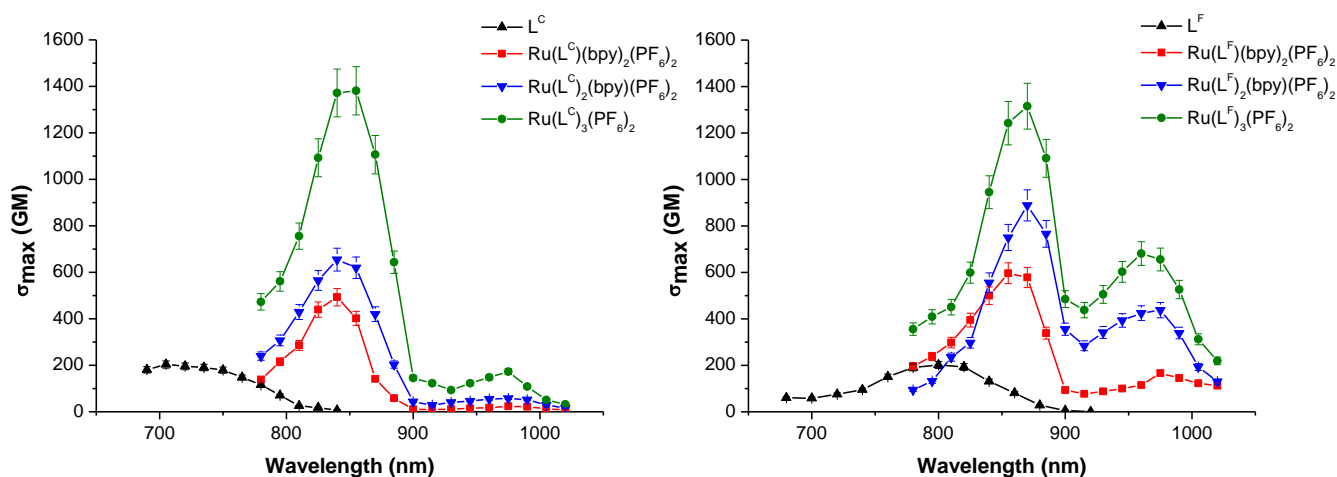


Figure 3.26 : (a) Spectres d'absorption à deux-photons du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_n(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et du ligand L^{C} réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L $^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante. (b) Spectres d'absorption à deux-photons du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_n(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et du ligand L^{F} réalisés à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L $^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.

Les spectres d'A2P pour les complexes de la série L^{F} , présentent deux zones comprises entre 800 et 900 nm et 900 et 1000 nm comme pour les deux séries précédentes. La première bande présente des sections efficaces élevées allant de 596 à 1315 GM. Cette bande se superpose avec la bande en A1P que nous avons attribuée à des transitions à caractère ILCT, MLCT et LL'CT. Le caractère prédominant de la transition ILCT est donc visible dû à la forte section efficace de cette transition.

La seconde bande présente des sections efficaces non négligeables allant jusqu'à 681 GM. Cette bande se superpose à la bande en A1P que nous avons attribuée à des transitions à caractère mixte ILCT, MLCT et LLCT. La transition ILCT est dans cette série non négligeable pour cette transition, vu les fortes sections efficaces.

Tableau 3.17 : Tableau des données spectroscopiques d'absorption à un et deux-photons et d'émission des complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_n(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_n(\text{bpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ ($n = 1, 2$ ou 3) et des ligands L^{C} et L^{F} .

	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	σ_{max} (GM) [λ_{max} (nm)]
L^{C}	300, 362	433	200 [705]
$[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})(\text{bpy})_2]^{2+}$	294, 415, 469	679	395 [795], 23 [975]
$[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{bpy})]^{2+}$	300, 415, 485	686	655 [840], 57 [975]
$[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_3]^{2+}$	309, 420, 503	692	1381 [855], 173 [975]
L^{F}	309, 395	498	208 [800]
$[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})(\text{bpy})_2]^{2+}$	294, 472	695	596 [855], 166 [975]
$[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_2(\text{bpy})]^{2+}$	300, 467	700	889 [870], 437 [975]
$[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_3]^{2+}$	309, 429, 502	705	1315 [870], 681 [960]

Nous constatons que pour les trois séries de complexes, le δ_{max} croit avec le nombre de ligands L^{C} , L^{D} ou L^{F} . Les valeurs issues des tableaux ne permettent cependant pas d'en discuter dans l'absolu.

Afin de mieux comparer l'évolution dans les trois séries, nous avons représenté dans un graphique (figure ci-dessous) la section efficace en fonction du nombre de ligand ($\delta_{\text{max}} = f(\text{L})$) pour chaque série de complexes. Nous avons choisi d'introduire le modèle $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ au titre de référence « point zéro » commune. Premièrement, nous pouvons voir l'influence de l'introduction d'un ligand substitué qui va augmenter la valeur de section efficace en allant de 27 GM^{74} pour la référence à des valeurs comprises entre 300 et 600 GM pour les complexes de type $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$. L'introduction de ligands L supplémentaires va augmenter la valeur de section efficace jusqu'à atteindre des valeurs comprises entre 1300 et 1500 GM pour les complexes homoleptiques.

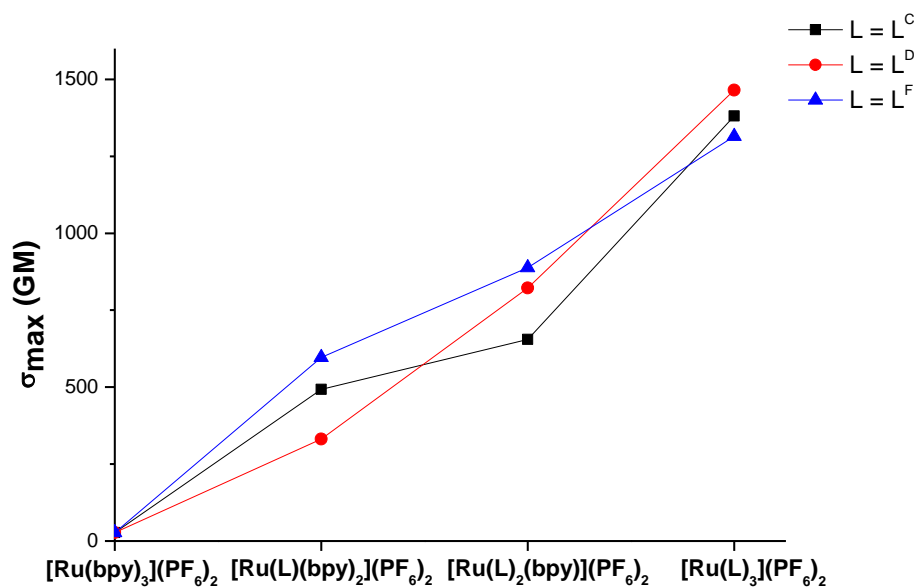


Figure 3.27 : Evolution de la section efficace en fonction du nombre de ligand L étendu et du type de ligand.

Cependant, de façon inattendue, on peut observer qu'une augmentation forte dès l'introduction d'un 1^{er} ligand ne garantit pas une section efficace plus importante des complexes RuL₂ et RuL₃ correspondant (cf. série L^F comparativement à L^D). L'accroissement ne se limite donc pas à un simple effet additif de contributions ILCT amplifiées par coordination.

Avant de quantifier cette différence, il est important de rappeler que la section efficace augmente de façon quadratique avec le nombre effectif d'électrons- π (N_{eff}) qui contribuent à la réponse en optique non-linéaire (Equation 1). En effet, les travaux de Kuzyk⁸⁴ ont permis de fonder l'hypothèse que la section efficace est normalisée par N_{eff}^2 afin d'accéder à la section efficace intrinsèque qui rapprochera de la véritable efficacité de la molécule en TPA (Equation 2). Pour déterminer N_{eff} , nous utilisons la méthode proposée par Kuzyk *et al* qui consiste à calculer N_{eff} en pondérant le nombre d'électrons de chaque chemin conjugué de la molécule. Les valeurs de section efficace intrinsèque sont présentées Tableau 3.18, Figure 3.28 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et un exemple est montrée en annexe II.

$$(1) N_{eff} = \sqrt{\sum_i N_i^2} \qquad (2) \sigma_{EN} = \frac{\sigma_{max}}{N_{eff}^2} (GM)$$

Tableau 3.18 : Tableau représentant les sections efficaces intrinsèques et le N_{eff} en fonction du nombre de ligand autour du métal et le type de ligand L.

Ru(L) _n (bpy) _{3-n} (PF ₆) ₂	Ligand L ^C	L = L ^C			Ligand L ^D	L = L ^D			Ligand L ^F	L = L ^F		
		1	2	3		1	2	3		1	2	3
n	/	1	2	3	/	1	2	3	/	1	2	3
N_{eff}	28.3	38.3	42.1	48.8	23.1	28.6	35	40.1	30.7	35.2	44.9	53.5
σ_{EN} (GM)	0.25	0.27	0.37	0.58	0.35	0.38	0.67	0.91	0.22	0.48	0.44	0.46

La série de complexes comportant le ligand L^D présente une augmentation de sa section efficace intrinsèque (σ_{EN}) qui croit de façon quasi-linéaire avec le nombre de ligands (Figure 3.28). De plus, le complexe homoleptique RuL présente la meilleure section efficace intrinsèque avec une valeur de 0.91 GM.

La série de complexes portant le ligand carbazole (L^C) présente également une forte augmentation de σ_{EN} allant de 0.27 à 0.58 GM pour les complexes mono et tris-ligand L^C.

Ensuite, la série de complexes portant le ligand L^F présente des résultats inattendus. En effet, les σ_{EN} sont constants tout au long de la série, et ainsi semblent transcrire une saturation de cette efficacité à deux-photons pour n = 2 et 3. Alors que cette efficacité est la meilleure pour le complexe [Ru(L^F)(bpy)₂](PF₆)₂ avec un δ'_{max} de 0.48 GM contrairement à 0.27 et 0.38 GM pour ses homologues portant le motif L^C et L^D.

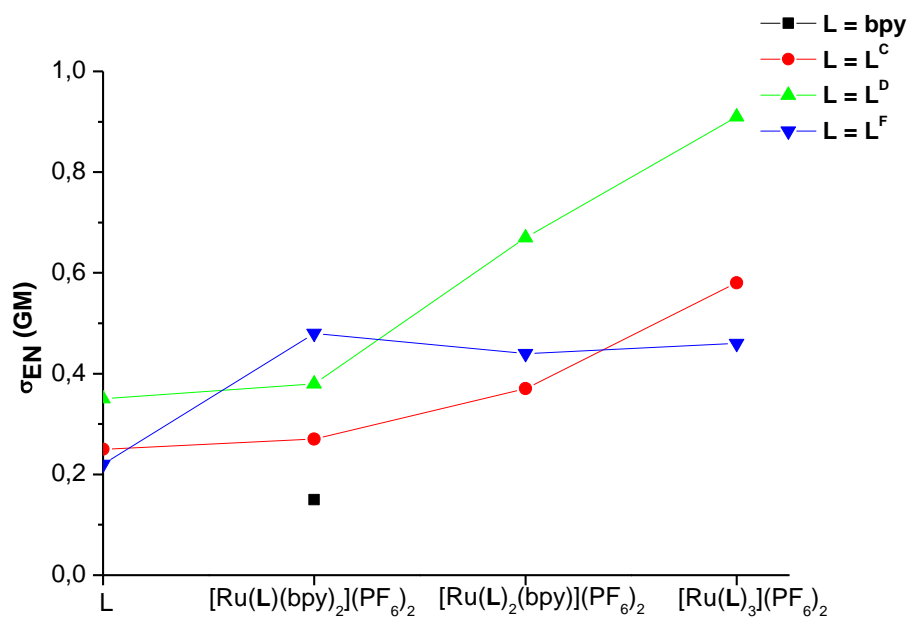


Figure 3.28 : Evolution de la section efficace intrinsèque de chaque composé en fonction de la taille du chemin conjugué

Deux comportements se distinguent au sein des trois séries de complexes. Premièrement, la série du ligand L^F ne présente pas d'augmentation constante de σ_{EN} mais plutôt une valeur constante quel que soit le nombre de ligands L^F coordonnés au métal central. Il semblerait donc que le nombre de ligands L^F autour du métal n'a pas d'influence sur ce σ_{EN} , ce qui amènerait à émettre l'hypothèse que les ligands n'interagissent quasiment pas entre eux et laissent peu de place à des transitions à caractère LLCT. De plus, nous avons pu observer que pour cette série de complexes, la transition ILCT était prépondérante quelle que soit la bande d'absorption.

Les séries des ligands L^C et L^D présentent une forte augmentation de leur section efficace intrinsèque (σ_{EN}) avec une croissance plus forte pour la série des complexes portant le ligand L^D. Ces augmentations croissant avec le nombre de ligands L autour du métal amène à envisager un caractère plus complexe. Cette forte augmentation semble suggérer un caractère ILCT prédominant pour ces deux séries, dans la zone 800 à 900 nm. De plus, nous avons remarqué un caractère MLCT plus présent pour ces deux séries, dans la zone 900 à 1000 nm, cette zone correspondant à une transition au caractère mixte MLCT et LLCT prépondérant. Ces indications sont également en cohérence avec les faibles valeurs d'absorption biphotonique observées pour ces séries, dans cette zone. Les valeurs extrêmement faibles observées pour la série L^C dans cette zone pourraient provenir d'interactions antagonistes : nous émettons l'hypothèse que la transition MLCT présente dans la série L^C antagoniste à la transition ILCT contrarie l'absorption biphotonique parce que contrariant l'effet des transferts de charge. Ces effets sont moins sensibles en série LD, d'une part parce que les niveaux LUMO et LUMO+1 sont portés par la bipyridine non substituée, ce qui contribue à orienter favorablement les transferts de charge ILCT et MLCT dans les complexes hétéroleptiques. Par ailleurs, nous avons pu indiquer à la lecture des rendements quantiques d'émission des complexes que le croisement intersystème pour la série L^D semblait moins favorable que pour la série L^C, ce qui est en faveur d'effets antagonistes MLCT moindres.

A contrario, le caractère MLCT faible pour la série des complexes portant les ligands L^F , dans la zone 900 à 1000 nm, transparaîtrait au travers d'absorptions non négligeables (de 100 à 600 GM ; soit de 0.08 à 0.21 pour les sections efficaces intrinsèques, alors que les valeurs pondérées pour cette série, dans la zone 800 à 900 nm, semblent faire écho à un caractère MLCT plus présent impliquant les HOMO-3 ($[Ru(L^F)(bpy)_2](PF_6)_2$) ou HOMO-8. $[Ru(L^F)_3](PF_6)_2$)

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés en optiques linéaire et non linéaire de ligands de type 4,4'-aminoaryl-2,2'-bipyridine et complexes correspondants. Les ligands présentent deux bandes intenses en absorption monophotonique, la première attribuée à des transitions $\pi-\pi^*$ et la seconde à un transfert de charge ICT. Ces ligands présentent également une forte et intense luminescence dans le vert avec de très bons rendements quantiques (de l'ordre de 0.8) pour les ligands L^D et L^F . Le ligand L^C par contre présente un rendement quantique faible ce qui laisse supposer qu'il est sujet à de nombreuses voies de désexcitation non-radiative. Ces ligands sont actifs en optique non-linéaire du 3^{ème} ordre avec des sections efficaces comprises entre 180 et 210 GM. La nature du groupement donneur ou la longueur du chemin conjugué n'influe pas significativement sur les transferts de charge ICT, ce qui explique ces valeurs de section efficace très proches.

Ensuite, les trois séries de complexes de ruthénium polypyridines comportant 1, 2 ou 3 ligands substitués ont été synthétisés. Les spectres de ces complexes se présentent sous la forme de larges bandes d'absorption dans le visible (de 400 à 500 et 500 à 600 nm) que nous avons attribuées à des transitions présentant respectivement des caractères ILCT et MLCT prépondérants initialement. Après analyse des calculs TD-DFT, nous avons remarqué que les transitions étaient mixtes et présentaient donc différentes transitions de types ILCT, MLCT et LLCT. De plus, nous avons remarqué que le métal était très peu impliqué dans les orbitales HOMO de plus haute énergie du complexe $[Ru(L^F)_3](PF_6)_2$ à l'inverse des homologues $[Ru(L^D)_3](PF_6)_2$ et $[Ru(L^C)_3](PF_6)_2$. Les complexes, homo et heteroleptiques présentent une émission dans le rouge attribuée à de la phosphorescence. Les rendements quantiques mesurés sous atmosphère inerte se sont avérés différents entre les trois séries, ce qui a été expliqué par des différences de force de coordination entre les ligands et le Ru, ce qui pourrait contribuer à un affaiblissement des croisements intersystèmes d'une part, des différences de perméabilité à l'oxygène d'autre part.

Ces complexes se sont aussi montrés actifs en absorption à deux-photons. Là encore, on peut distinguer deux zones, de 800 à 900 nm puis de 900 à 1000 nm, qui semblent correspondre aux zones monophotoniques de 400 à 500 et 500 à 600 nm précédemment évoquées. La zone la plus active s'étend de 800 à 900 nm. Une forte augmentation de la section efficace y est observée en accord avec le nombre de ligands substitués. Ces observations sont en accord avec l'hypothèse que la zone en A1P comprise entre 400 et 450 nm serait associée à des transitions à caractère ILCT prépondérant, pondéré par des transitions MLCT et LLCT, alors que la seconde zone 450 à 520 nm présenterait un caractère MLCT marqué, pondéré par des transitions MLCT et LLCT, pour les séries L^C et L^D . La série L^F se distingue des précédentes en ce que la zone en A1P comprise entre 400 et 450 nm serait assujéti à un caractère MLCT plus marqué, toujours associé à des transitions à caractère ILCT prépondérant, et pondéré par des transitions LLCT, alors que la seconde zone 450 à 520 nm présenterait un caractère ILCT associé à MLCT très faible.

Ces résultats semblent indiquer qu'au-delà de la prise en compte de modifications électroniques des ligands, par la modification des effets de groupements donneurs périphériques ou d'une extension de conjugaison, de telles modifications peuvent avoir des effets sur la coordination au métal et sont à prendre en compte dans l'efficacité des complexes en absorption biphotonique. Les calculs TD-DFT sont alors un outil appréciable aidant à mieux cerner les contributions des transferts MLCT et LLCT.

4. Chapitre 4 : Complexe de
ruthénium(II) porteur d'un ligand
Bodipy pour la photothérapie
dynamique

Introduction

Ce chapitre aborde la synthèse et l'étude de complexes bifonctionnels dans l'objectif de coupler absorption à deux photons et longue durée de vie de l'état triplet pour favoriser une production en $^1\text{O}_2$ élevée.

Au cours de la dernière décennie, une attention particulière a été portée sur la recherche et le développement d'agents photosensibilisateurs (PSs) de par leur large variété d'applications, notamment en médecine. Ces PSs sont plus particulièrement utilisés pour le traitement médical de cellules cancéreuses avec la photothérapie dynamique (PDT). Nous avons indiqué dans le rappel bibliographique que constitue le premier chapitre de cette thèse que les complexes polypyridyles Ru(II) sont reconnus comme des candidats potentiels pour la photothérapie dynamique. Leur forte capacité d'absorption de la lumière visible et la durée des temps de vie de l'état triplet permettant la génération efficace de $^1\text{O}_2$ sont des avantages évidents. Ces approches sont également étayés par le succès des essais cliniques du TLD1433, un photosensibilisateur développé dans les laboratoires McFarland et Lilge, indiqué pour le traitement du cancer de la vessie.¹⁶⁵

La photothérapie dynamique (PDT) est une forme de photothérapie impliquant des molécules non-toxiques sensibles à la lumière qui une fois exposées à une excitation lumineuse, deviennent toxiques ou génèrent d'autres espèces toxiques qui vont cibler les cellules cibles non-saines. La PDT a été initialement mentionnés par Tappeiner en 1903 en utilisant une éosine pour un traitement tumorale de la peau.²³⁶

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, la PDT implique deux types de mécanisme, type I et II (Figure 4.1).^{159,160}

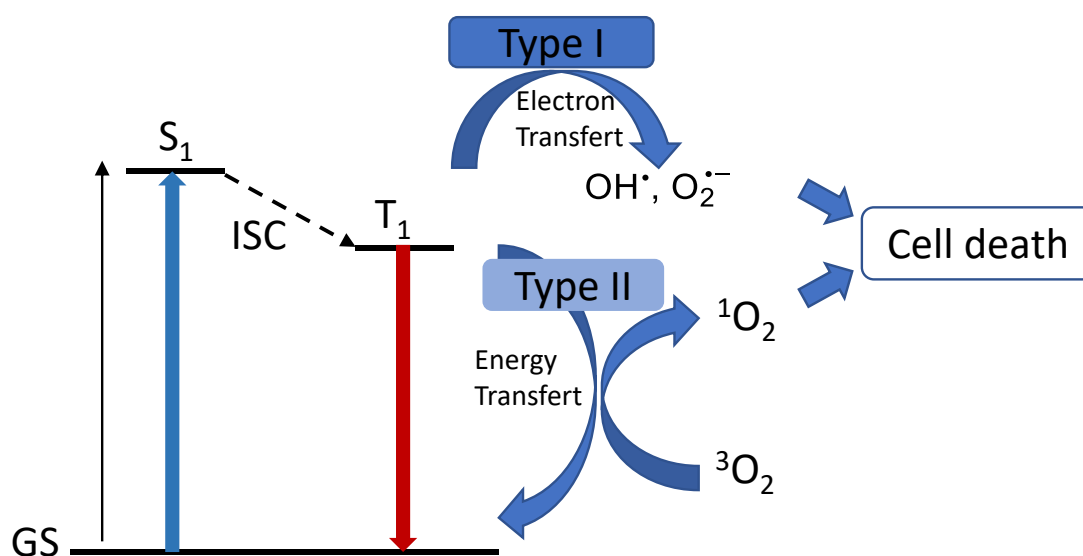


Figure 4.1 : Diagramme de Jablonski simplifié de la génération en oxygène singulet avec un PS. GS est l'état fondamental (S_0). S_1 est l'état excité singulet du PS. T_1 est l'état triplet du PS. $^1\text{O}_2$ est l'état excité singulet de l'oxygène. $^3\text{O}_2$ est l'état triplet de l'oxygène.

De nombreux articles sur la photothérapie dynamique avec des agents PSs basés sur des nanoparticules, des colorants synthétiques composés de BODIPYs,^{237,238} phénalénones²³⁹ ou de

complexes de métaux de transitions ont été publiés.^{162,240} Ainsi, ces complexes de Ru(II) polyimines, tel que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, se sont également avérés être des PS intéressants pour de nombreuses applications. Ces complexes présentent de faibles absorptions dans le domaine du visible au-delà de 400 nm ($< 20000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). De plus, même si remarquablement longs si on les compare à nombre de molécules émissives, le temps de vie de l'état excité triplet de ces complexes est généralement inférieur à 5 μs ce qui ne favorise pas ces transferts d'énergie.

Afin de palier à ces « défauts » (faible temps de vie et faible absorption dans la fenêtre biologique), différents groupes de recherche dont celui de S. M. Draper ou encore celui de J. Zhao ont préparé des complexes de Ru(II) possédant de long temps de vie de l'état excité triplet en se basant sur des processus établis tel que le peuplement de l'état IL centré sur un ligand ciblé.^{221,241} Ces groupes se sont effectivement intéressés à des complexes mixtes Ru(II) bipyridyle - boron-dipyrromethene (Bodipy) (**Ru0** et **Ru0Ru**, Figure 4.2). Ces complexes sont formés sur la base de l'ajout d'un motif boron-dipyrromethene (Bodipy) sur l'un des ligands bipyridines en position 5.

Les temps de vie des complexes ainsi obtenus sont considérablement augmentés puisqu'une valeur de 279.7 μs pour le complexe mononucléaire (**Ru0**) est obtenue. La durée de vie proche de 300 μs associé à un rendement en oxygène singulet élevé ($\phi_{\Delta} = 0.93$) en font un modèle intéressant. Ces propriétés ont été attribuées à la conjugaison π -présente entre le chromophore Bodipy et le ruthénium (II) qui permet d'augmenter l'absorption monophotonique du complexe de ruthénium(II) et ainsi permettre un transfert d'énergie efficace de l'état singulet centrée sur la Bodipy vers l'état triplet centrée sur ce même groupement.

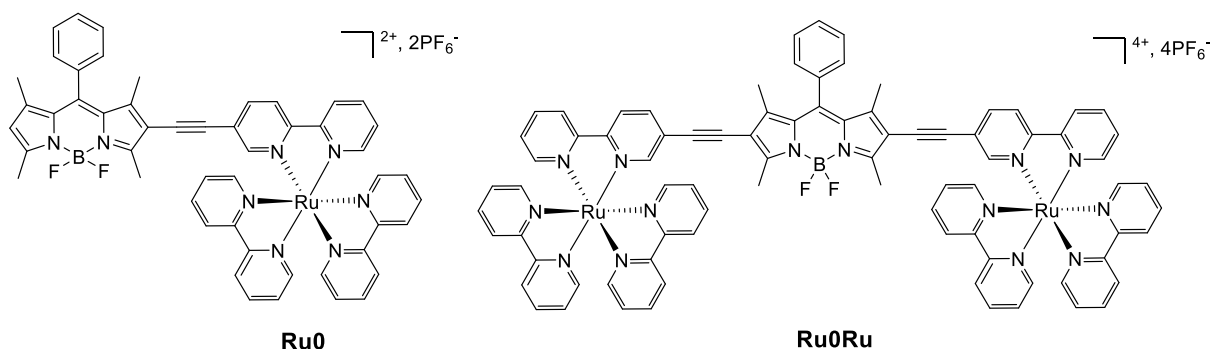


Figure 4.2 : Complexes de ruthénium synthétisés par les équipes de J. Zhao et S.M Draper.^{221,241}

Enfin le groupe de S.M. Draper, a montré que l'incorporation d'un centre métallique (de même nature) supplémentaire au complexe précédant influençait fortement son temps de vie en le quintuplant (de 279.7 μs pour le mononucléaire (**Ru0**) à 1316.0 μs pour le dinucléaire (**Ru0Ru**)) tout en gardant un bon rendement en oxygène ($>70\%$).

Ces études montrent que ces complexes répondent positivement à l'un des critères précédents (faible temps de vie) mais ne permettent pas de satisfaire à l'inconvénient d'une faible absorption dans la fenêtre biologique. En effet, les complexes de ruthénium polypyridyles absorbent entre 350 et 530 nm zones dans laquelle l'hémoglobine et l'oxyhémoglobine (Figure 4.3) absorbent fortement. Ce qui diminuera l'efficacité du PS en termes d'absorption et de production d'oxygène singule, l'A2P pourrait donc être une possibilité pour palier à ce problème. Comme nous l'avons vu précédemment, l'absorption à deux-photons pourrait permettre d'exciter ces molécules avec des photons d'énergie

inférieures (généralement la moitié de l'énergie d'un photon en A1P) ce qui aboutirait pouvoir les irradier par des photons d'énergie située dans la fenêtre biologique (cf. figure ci-dessous), lesquels photons de faibles énergie (proche IR) pénètrent plus profondément les tissus biologiques.

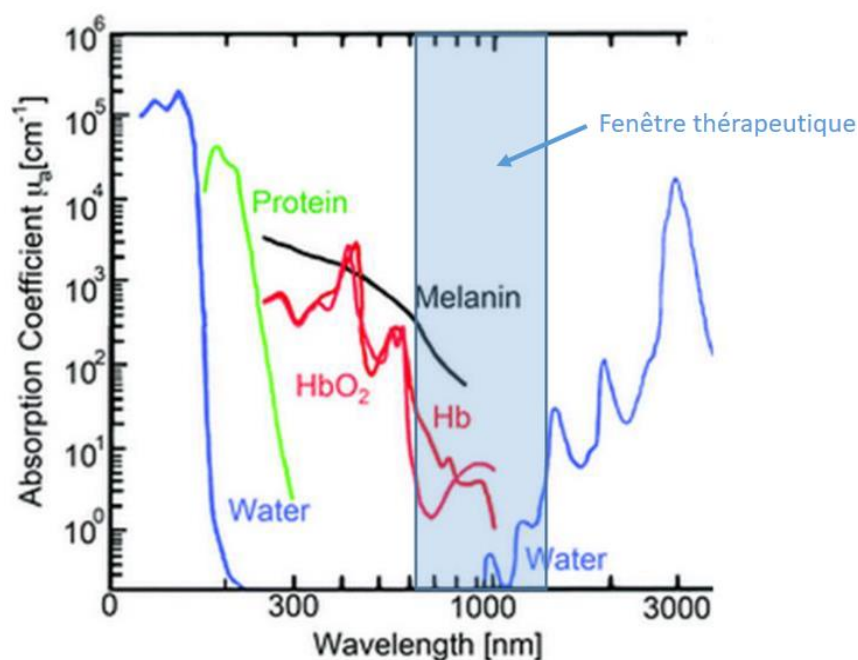


Figure 4.3 : Spectres d'absorption des principaux composants des tissus biologiques : eau, mélanine, protéine, hémoglobine (Hb), oxyhémoglobine (HbO₂). Adapté selon la thèse de J. Ogien.²⁴²

Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de S.M. Draper, les complexes ont été étudiés par J-P Malval, révélant que les propriétés en absorption biphotonique des complexes mononucléaire (**RuO**) et dinucléaire (**RuORu**) sont extrêmement faibles (proches voire inférieures à celles de Ru(bpy)₃²⁺).

Il nous a donc semblé opportun de construire des complexes mixtes Ru(II) bipyridyle - boron-dipyrrométhène (Bodipy) possédant des ligands conçus pour l'absorption à deux-photons, ce qui revient à rassembler au sein d'un même édifice deux types de propriétés optiques : l'absorption biphotonique, l'émission à longue durée de vie, et d'étudier la possibilité d'associer ces différents paramètres au sein de complexes hétéroleptiques dédiés. L'objectif de ce chapitre est donc plus concrètement d'envisager une méthode d'accès à des modèles de PSs qui posséderont une grande section efficace en A2P tout en conservant les atouts du complexe **RuO** en termes de long temps de vie (> 270 μ s) et d'émission déplacé vers le proche IR (740 nm) comme nous le montre le diagramme de Jablonski hypothétique en Figure 4.4. Si le couplage de ces deux types de propriétés s'avère possible, nos complexes seront éligibles pour des applications en photothérapie dynamique à deux-photons (TP-PDT), puisqu'associant un haut rendement en ¹O₂, et des propriétés d'absorbant biphotonique pour une pénétration plus profonde des tissus et une nette diminution de la photodégradation grâce à l'excitation biphotonique.

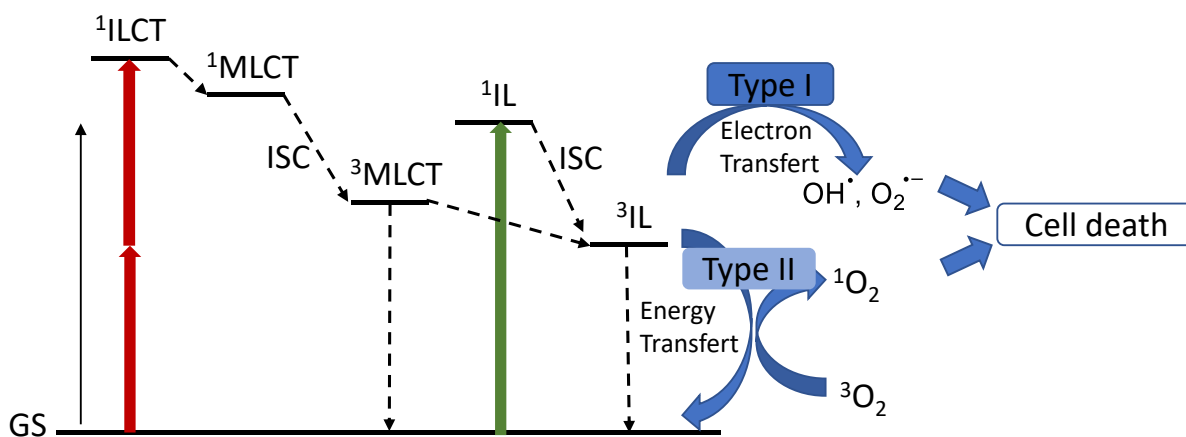


Figure 4.4 : Diagramme de Jablonski simplifié et hypothétique de la génération en oxygène singulet par excitation à deux-photons avec le complexe $[Ru(L^C)_2(L_2)]^{2+}$. GS est l'état fondamental (S0). 1MLCT est l'état excité singulet du transfert de charge du métal vers le ligand basé sur Ru(II). 1IL est l'état excité singulet du transfert de charge intraligand centré sur la BODIPY. 3MLCT est l'état excité triplet du transfert de charge du métal vers le ligand centré sur Ru(II). 3IL est l'état excité triplet du transfert de charge intraligand centré sur la BODIPY. 1O₂ est l'état excité singulet de l'oxygène. 3O₂ est l'état triplet de l'oxygène.

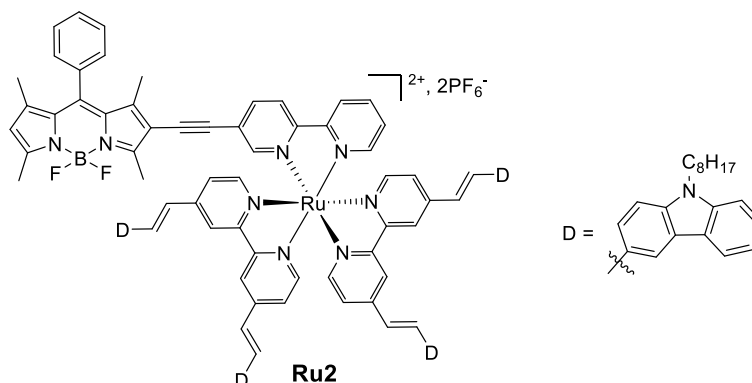


Figure 4.5 : Complexe de ruthénium ciblé.

Dans cet objectif, nous avons synthétisé et étudié le complexe $[Ru(L^C)_2(L_2)]^{2+}$ (Figure 4.5). Le ligand **L2** est une bipyridine substituée en position 5 par un motif Bodipy *via* un pont acétylène, utilisée précédemment par les groupes de S. M. Draper et J. Zhao, dont nous avons vu qu'elle a permis d'augmenter le temps de vie des complexes au travers d'un état triplet de type ³IL. Les ligands **L^C** devraient conférer les propriétés d'absorption à deux-photons au complexe $[Ru(L^C)_2(L_2)]^{2+}$. Nous détaillerons dans un premier temps le modèle sélectionné ainsi que les étapes de synthèse. Puis nous analyserons dans un second temps les propriétés d'absorption monophotonique et d'émission de ce complexe.

Synthèse du complexe de ruthénium (II) ponté à une BODIPY

Synthèse des BODIPY A-2 et A-3

La synthèse de la BODIPY (Boron-pyrrométhène) est largement décrite dans la littérature et consiste en une réaction entre un diméthylpyrrole avec un chlorure d'acyle ou aldéhyde en présence d'éthérate de trifluorure de bore en présence d'une amine tertiaire, généralement la triéthylamine.^{243,244}

En se basant sur la synthèse faite par le groupe de Chase *et al.*, le composé A-1 a été synthétisé à partir du chlorure de benzoyle et de la 2,4-diméthylpyrrole.²⁴³ C'est l'étape limitante de cette série, puisque le rendement est relativement modeste : 26%. Les étapes suivantes sont toutes réalisées avec d'excellents rendements (de 80 à 90%). La mono-iodation de la position 6 ou 2 a été effectuée en présence d'un équivalent de N-iodosuccinimide dans du dichlorométhane anhydre à température ambiante. **A-2** peut soit être utilisé pour une réaction avec la 5-bromo-2,2'-bipyridine pour former **L2** (Figure 4.8) soit pour l'introduction de l'alcyne (Figure 4.6).

La fonction éthylénique est alors introduite à la Bodipy *via* un couplage de Sonogashira au moyen de triméthylsilyl-acétylène (TMSA). Le groupement protecteur silylé est déprotégé/enlevé à basse température (-78 °C) en présence d'une base faible, le fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAF) dans le THF sous atmosphère d'argon.

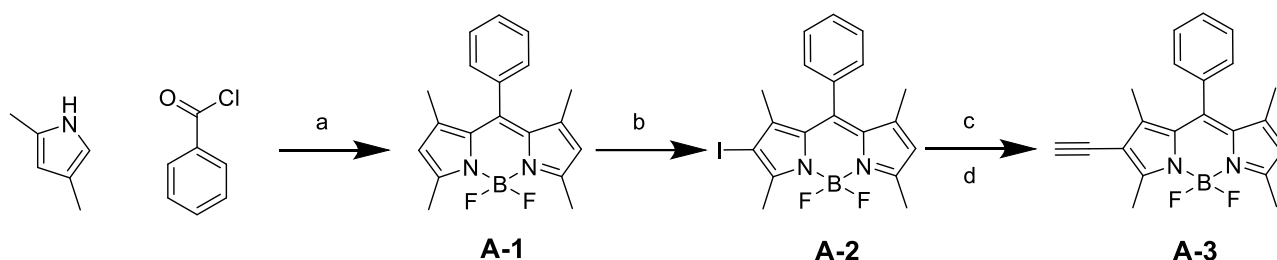


Figure 4.6 : Voie de synthèse du composé A-3. (a) DCM, Et₃N, BF₃.Et₂O, rdt : 26.2 %. (b) N-Iodosuccinimide, DCM, RT, 1 h, rdt : 90 %. (c) TMSA, iPr₂NH, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, 16 h, 80 °C, rdt : 90 %. (d) THF, Bu₄NF, -78 °C, 1 h, rdt 80 %. Toutes les étapes ont été réalisées sous argon. Rdt = rendement

Synthèse des ligands **L1** et **L2**

Les ligands bipyridyles **L1** et **L2** sont par la suite synthétisés. Le ligand **L1** permet d'introduire le groupement Bodipy une fois **L1** coordonnée au métal tandis que **L2** permet de synthétiser le ligand final avant l'étape de coordination au ruthénium.

Le ligand **L1** a été synthétisé en 1 étape par un couplage de Stille avec du tetakis(triphenylphosphine)palladium (0) entre la 2,5-dibromopyridine et la 2-tributylstannylpyridine selon un mode opératoire décrit dans la littérature.^{245,246} La voie synthétique est illustrée dans la Figure 4.7.

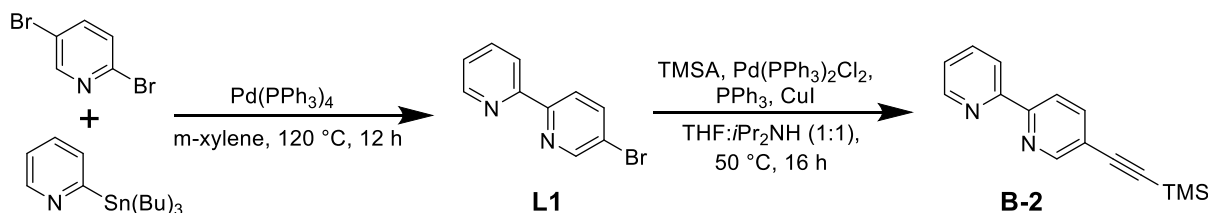


Figure 4.7 : Voie de synthèse du ligand L1 et du composé B-2.

Le produit **B-2** est ensuite obtenu par couplage de Sonogashira entre le triméthylsilylacétylène et **L1**. **B-2** est par la suite déprotégé par du carbonate de potassium dans le méthanol à T_{amb} pour former le composé **B-3**.²⁴⁷ Le second ligand **L2** est le résultat du couplage de Sonogashira entre la bipyridine **B-3** et la 2-iodobodipy **A-2**.

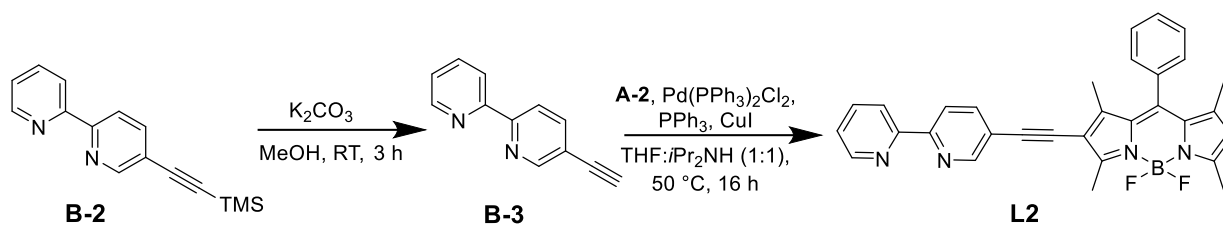


Figure 4.8 : Voie de synthèse du ligand L2.

Nous avons ensuite choisi de synthétiser le complexe **Ru2** porteur du ligand **L^C**. Nous avons choisi ce ligand car nos études précédentes avaient montré que le complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{bpy})]^{2+}$ présente les meilleurs rendements quantique d'émission parmi les analogues des trois séries.

Synthèse du complexe $\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{L1})(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{L2})(\text{PF}_6)_2$

Différentes méthodes d'accès au complexe comportant un ligand à motif Bodipy et deux ligands étendus **L^C** ont été expérimentées en nous appuyant sur des travaux décrits dans la littérature pour des complexes similaires où les ligands **L^C** sont remplacés par des ligands bipyridine simples.^{221,241}

Deux voies de synthèse pour former le complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{L1})](\text{PF}_6)_2$ sont envisagées. La première implique de synthétiser au préalable le précurseur métallique $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2\text{Cl}_2]$ en mettant en réaction du $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ et deux équivalents du ligand **L^C** en présence d'un excès de chlorure de lithium (LiCl). Cependant, le rendement de cette réaction était extrêmement bas, de l'ordre de 15%. C'est pourquoi nous avons repris la méthodologie de synthèse que nous avons précédemment utilisée pour former les complexes $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{bpy})]^{2+}$. Dans le cas présent, il s'agissait de former initialement le précurseur $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ et ensuite le faire réagir avec deux équivalents du ligand **L^C** pour former le complexe « intermédiaire » **Ru1** attendu, lequel ferait l'objet d'un couplage pour introduire en dernière étape la fonction Bodipy. Cette voie a été employé par le groupe de S.M. Draper pour la synthèse de **Ru0**, synthèse que nous sommes parvenus à reproduire afin d'obtenir ce complexe de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L1})]^{2+}$ à titre de modèle.

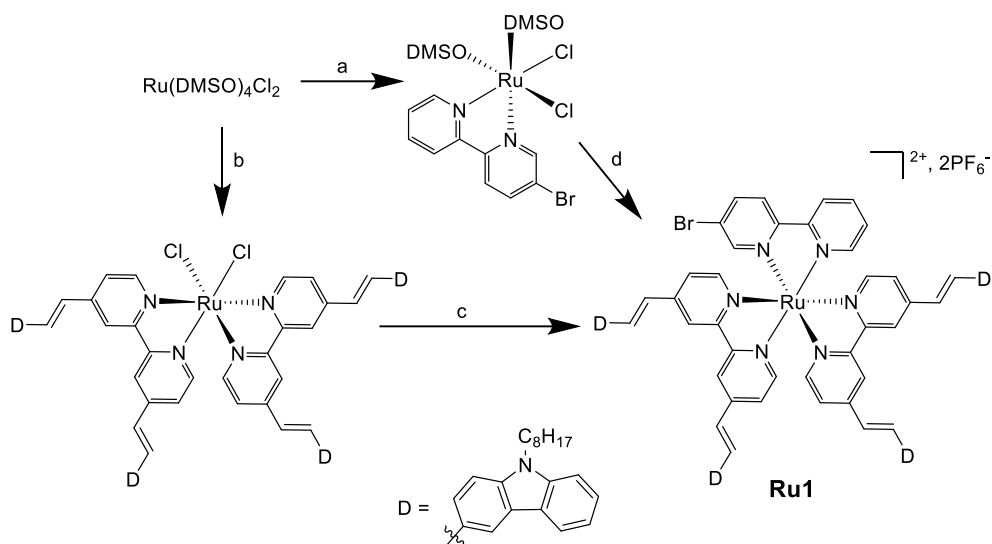


Figure 4.9 : Voie de synthèse du complexe **Ru1**. (a) toluène, **L1** (1 eq.), reflux, 16 h, rdt : 60 %. (b) DMF, **LC** (2 eq.), LiCl (10 eq.), reflux, 16 h, rdt : 15 %. (c) DMF, **L1** (1 eq.), reflux, 16 h, rdt : 30 %. (d) DMF, **LC** (2 eq.), reflux, 16 h, rdt : 40 %. Toutes les étapes ont été réalisées sous argon. Rdt = rendement

Cependant, ce couplage n'a pas abouti, malgré de nombreuses tentatives, à partir de $[\text{Ru}(\text{L})_2(5\text{-Br-bpy})]^{2+}$ de la même manière que pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(5\text{-Br-bpy})]^{2+}$. Le complexe initial **Ru1** et la Bodipy **A-4** ont été récupérés, ce qui montre que la réaction souhaitée n'a pas eu lieu. Une hypothèse pourrait être l'encombrement stérique des ligands **L^c** qui rend défavorable l'approche du catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ qui est également encombré.

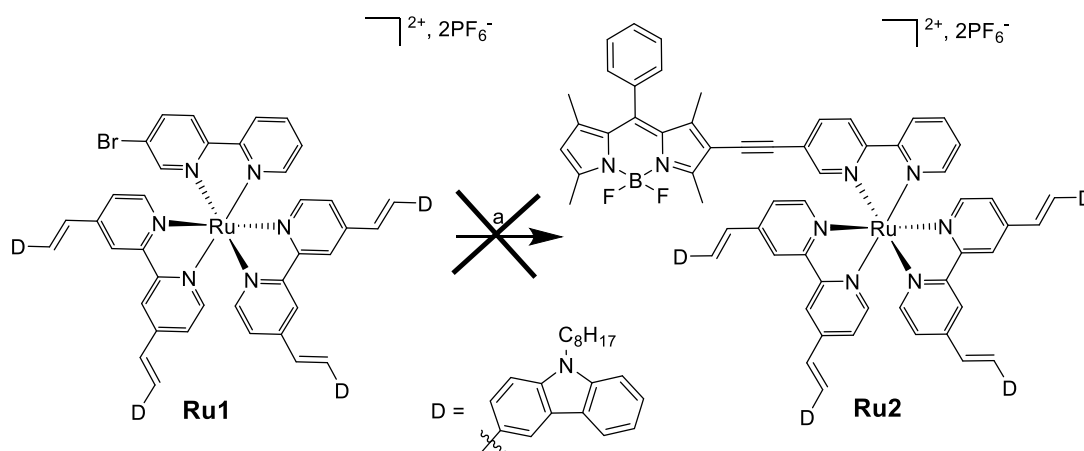


Figure 4.10 : Voie de synthèse du complexe **Ru2**. (a) THF/ $i\text{Pr}_2\text{NH}$, **A-4**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PPh_3 , CuI, 60 °C, 16 h, rdt : 0 %. Cette étape a été réalisée sous argon. Rdt = rendement.

Afin de contourner cet obstacle, nous avons opté pour une nouvelle voie de synthèse. Le ligand **L2** sera ainsi synthétisé préalablement à la coordination et nous permettra ainsi d'éviter d'effectuer la réaction de Sonogashira sur le complexe.

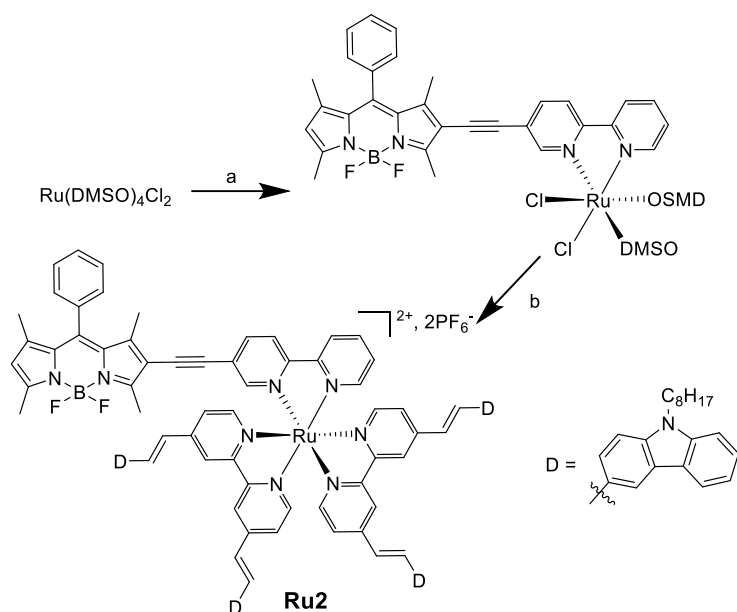


Figure 4.11 : Voie de synthèse n°1 du complexe **Ru2**. (a) toluène, **L2** (1 eq.), reflux, 16 h, rdt : 60 %. (b) DMF, **L^c** (2 eq.), reflux, 16 h, rdt < 2 %. Toutes les étapes ont été réalisées sous argon. Rdt = rendement.

Nos premiers essais ont consisté à tenter de reproduire les synthèses des complexes $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{bpy})]^{2+}$ appliquées précédemment qui consistaient à l'introduction des ligands L par chauffage prolongé à haute température en présence de $(\text{bpy})\text{Ru}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$. Cependant, cette voie n'a pas donné, ici, de résultats concluants, les rendements ne dépassant jamais 1 % quelles que soient les conditions appliquées (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Optimisation des conditions réactionnels de **Ru2**.

	Solvant	Nombre d'équivalent de ligand L^c	Température (°C)	Durée (h)	Rendement
1	DMF	2	160	12	< 1 %
2	DMF	2	160	24	< 1 %
3	DMF	2	160	72	< 1 %
4	DMF	3	160	12	< 1 %
5	DMF	3	160	24	< 1 %
6	DMF	5	160	24	< 1 %
7	DCE / DMF (1/1)	3	140	24	< 1 %
8	EG	3	160	24	< 1 %

DMF = Diméthylformamide, DCE = 1,2-Dichloroéthane, EG = Ethylèneglycol.

Nous avons donc essayé de trouver une méthode pour optimiser la synthèse du précurseur $[\text{Ru}(\text{L}^c)_2\text{Cl}_2]$, qui servirait de base à une autre approche synthétique de **Ru2**. La nouvelle voie de synthèse du précurseur $[\text{Ru}(\text{L}^c)_2\text{Cl}_2]$ s'inspire des travaux de N. Castellano.²⁴⁸ En effet, cette voie nous a permis d'obtenir ce complexe avec des quantités et rendements supérieurs en partant du dimère $[\text{Ru}(\text{p-cymène})(\text{Cl})_2]\text{Cl}_2$.

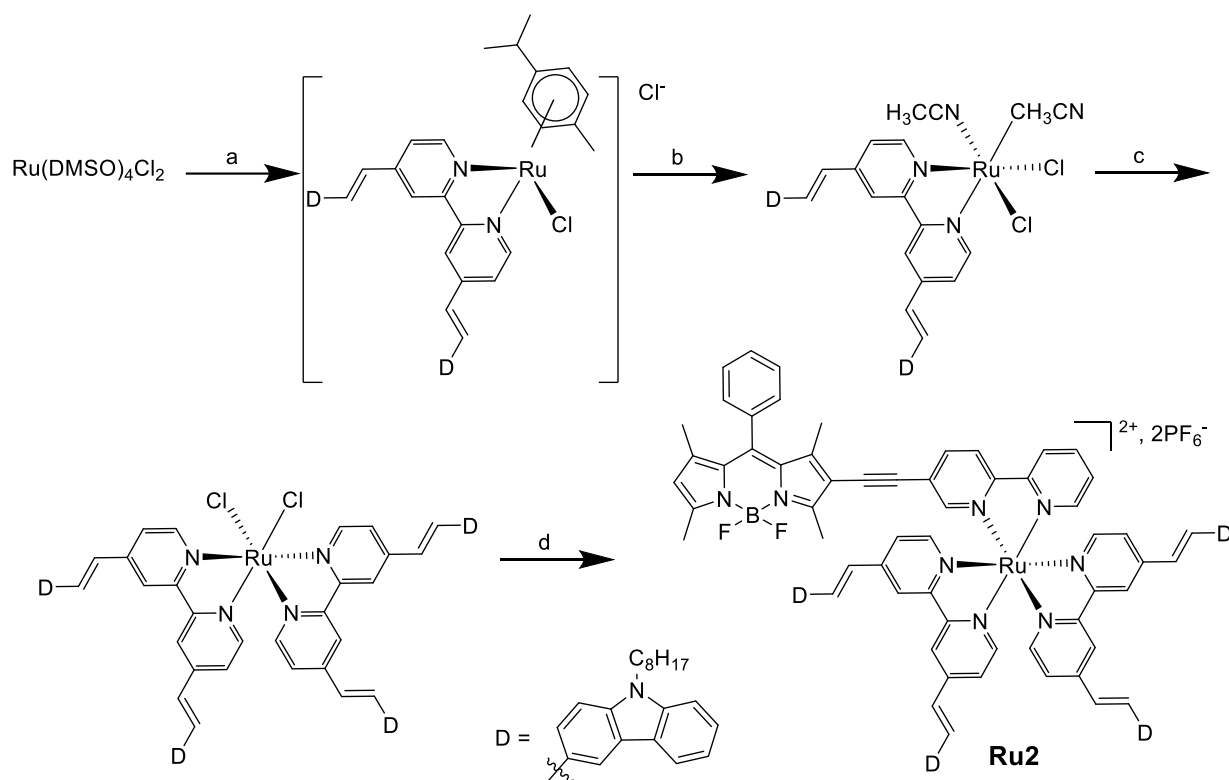


Figure 4.12 : Voie de synthèse n°2 du complexe **Ru2**. (a) CH_3CN , L^c (1 eq.), reflux, 12 h, rdt : 65 %. (b) CH_3CN , hu (< 250 nm), rdt : 80 %. (c) THF/DCE (1 : 1), L^c , 70 °C, 24 h, rdt : 60 %. (d) $\text{DMF} : \text{DCE}$ (1 : 1), L2 , 140 °C, 48 h, rdt : 20 %. Toutes les étapes ont été réalisées sous argon. Rdt = rendement.

Un premier ligand L^c a été introduit par réaction avec le dimère $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$ dans l'acétonitrile à reflux pendant une nuit. Ensuite, le *p*-cymène est substitué photolytiquement par excitation UV en présence d'acétonitrile pour former le complexe $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{L}^c)\text{Cl}_2]$ qui est par la suite isolé par précipitation à l'éther. Cette étape de photosubstitution est cruciale puisqu'elle permet l'introduction de ligands labiles (acétonitrile) qui seront retirés lors de la prochaine étape.

L'ajout du second ligand L^c est effectué en présence d'un équivalent de ligand L^c et du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^c)(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ dans le THF à reflux. Le produit désiré, $[\text{Ru}(\text{L}^c)_2\text{Cl}_2]$ est obtenu avec des rendements supérieurs à la voie préalablement utilisée, *i.e.* en partant du $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ (>50 %). Cet intermédiaire est ensuite mis à réagir avec 1.5 équivalents de ligand **L2** dans un mélange de dichloroéthane et de diméthylformamide (1 : 1) à 130 °C, mélange utilisé dû à des problèmes de solubilité du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^c)_2\text{Cl}_2]$ dans le DMF pur. Une purification sur colonne de chromatographie sur gel de silice nous permet d'obtenir en premier lieu une large bande rose diffuse caractéristique du ligand **L2** non coordonné, puis, nettement séparée, une fine bande verte que l'on peut attribuer à l'intermédiaire de type $[\text{Ru}(\text{L}^c)_2\text{Cl}_2]$ et une fine bande rouge fortement émissive, qui correspond au complexe final **Ru2** final attendu. Une fois cette bande séparée, l'échange de contre-ion par une solution aqueuse saturée de KPF_6 est effectué et nous permet après filtration d'obtenir le complexe **Ru2** attendu avec un rendement proche de 10 %.

Caractérisation RMN

Le complexe isolé **Ru2** a été caractérisé par différentes techniques RMN (^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{11}B). Le spectre de RMN ^1H est présenté figure 4.11. Pour permettre une meilleure interprétation de cette RMN, il est

possible de la comparer avec les spectres RMN des deux composés ($[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})](\text{PF}_6)_2$)

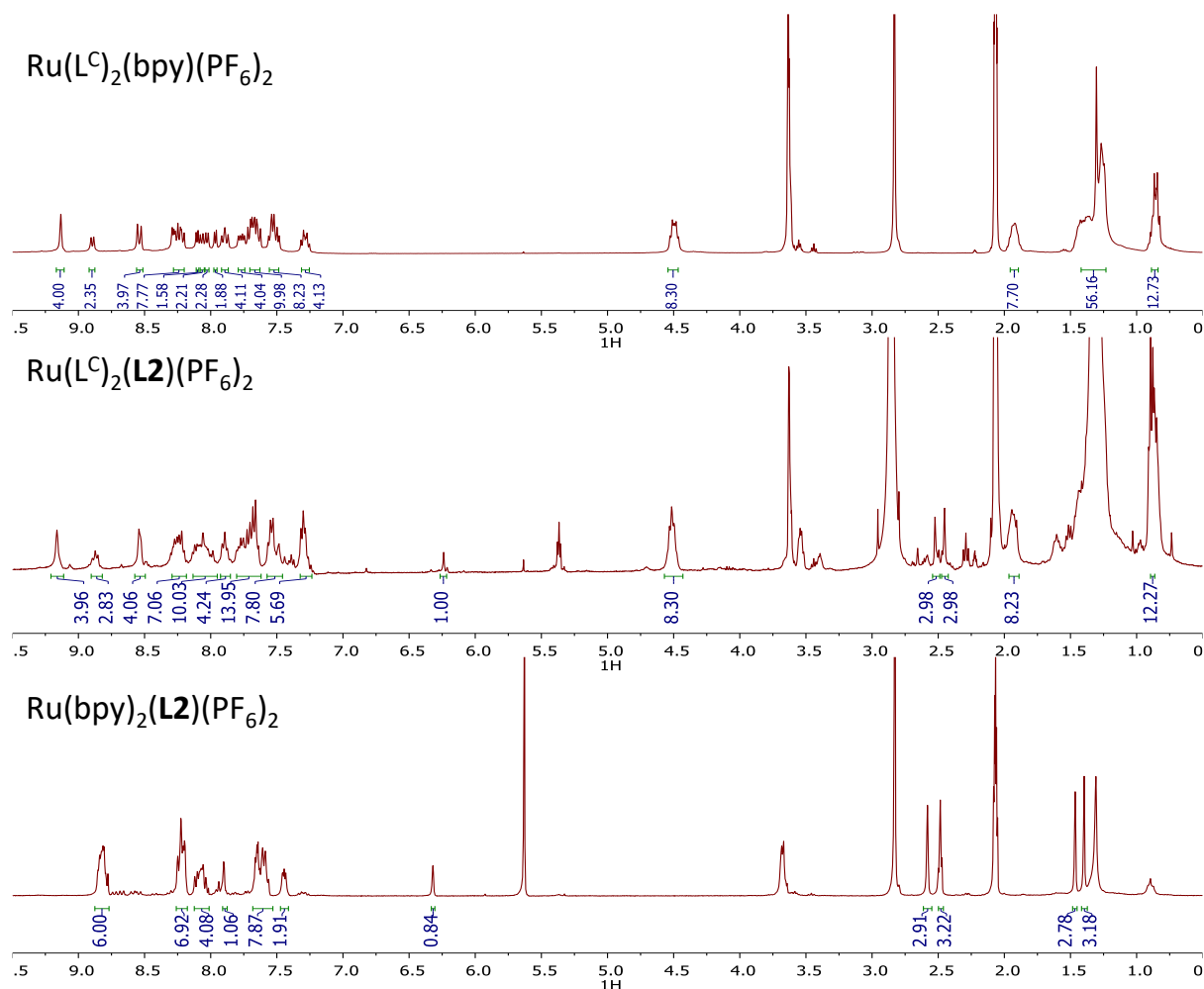


Figure 4.13 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone- d_6 des complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{L2})](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})](\text{PF}_6)_2$.

Les protons de la partie aliphatique du complexe **Ru2** se distinguent en plusieurs signaux distincts. Un premier triplet situé à 4.52 ppm, fortement déblindé, caractéristique des protons en alpha de l'azote des carbazoles et identique à celui visible dans le complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$. Deux singulets situés à 2.52 et 2.45 ppm attribués à deux méthyles situés sur la Bodipy. Ensuite, le quintuplet situé à 1.92 ppm et triplet à 0.88 ppm sont caractéristiques d'une partie des protons des chaînes alkyles portées par le carbazole. Les deux singulets et multiplet restants correspondant respectivement aux deux méthyles de la Bodipy et aux protons restants de la chaîne alkyle n'ont pas pu être intégrés du fait de la résolution du spectre RMN.

La région des protons aromatiques est assez complexe à analyser, cependant une étude par RMN en deux dimensions (COSY), a rendu possible l'intégration et l'attribution de la majorité des signaux. Un singulet à 6.24 ppm se distingue et est caractéristique du proton de la Bodipy porté par le cycle à cinq n'étant pas lié à l'alcyne.

Le spectre NMR ^{19}F du complexe **Ru2** présente un quadruplet centré sur -145 ppm et le spectre RMN ^{11}B présente un triplet centré sur 0.5 ppm, ces deux signaux ont été attribués du groupement B-F présent sur la Bodipy.

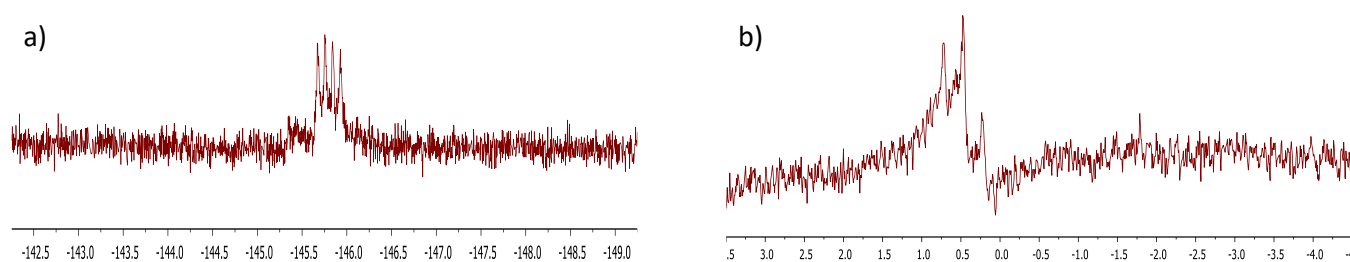


Figure 4.14 : (a) Spectre RMN ^{19}F du complexe **Ru2** (376 MHz, acetone- d_6 , 20°C). (b) Spectre RMN ^{11}B du complexe **Ru2** (128 MHz, acetone- d_6 , 20 °C)

Un spectre de masse a également été effectué et nous permet d'observer le signal du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{L2})](\text{PF}_6)^+$ et $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{L2})]^{2+}$. Par ailleurs, aucun signal pour le ligand **L2** libre n'est observé ($m/z = 502.2140$). Seul deux signaux majoritaires sont observés à 2128.0507 et 2274.0730 caractéristique de $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{L2})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{L2})](\text{PF}_6)^+$.

Afin de mieux comparer l'introduction de nouveaux ligands (L^{C}) au sein de ce complexe, le complexe hétéroleptique **Ru0** sera présenté dans la partie suivante. La synthèse, la caractérisation et les données photophysiques de **Ru0** sont disponibles dans la littérature.²²¹

Caractérisations photophysiques

Propriétés d'absorption à un-photon

Les spectres d'absorption des complexes **Ru2**, **Ru0** et **RuC** sont représentés sur la Figure 4.15. Le complexe **Ru2** présente trois bandes intenses à 303, 416 et 511 nm. Ce qui correspond pratiquement à la superposition des spectres des composés modèles **Ru0** et **RuC**.

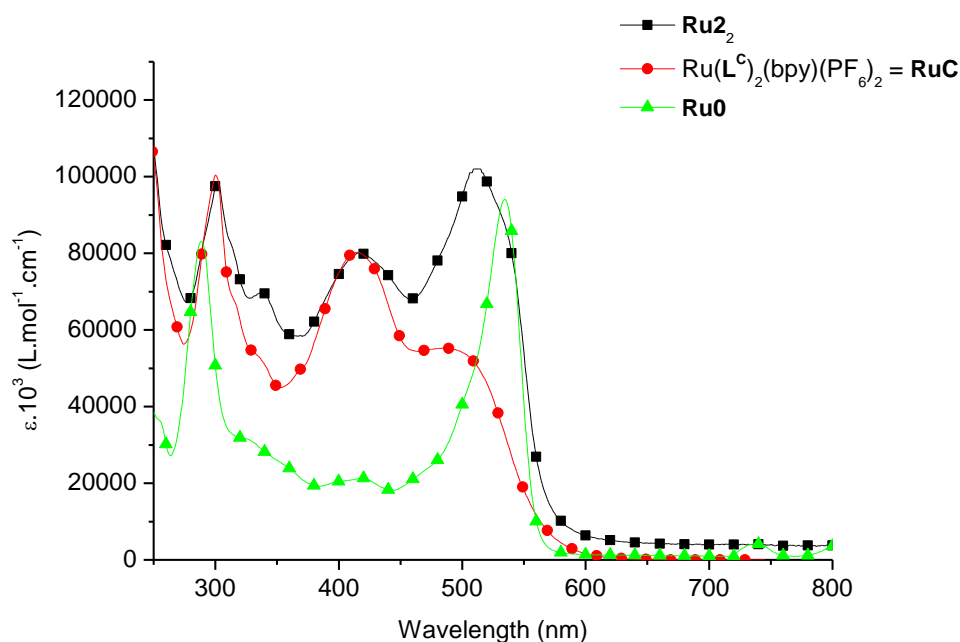


Figure 4.15 : Spectres d'absorption des complexes **Ru0**, **Ru2** et **RuC** réalisés dans des cuves de quartz ($l = 1 \text{ cm}$) à des concentrations de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante.

La bande de plus haute énergie (303 nm) peut être attribuée par analogie à **RuC** à la transition $\pi\text{-}\pi^*$ centrée sur les bipyridines. La bande située à 416 nm est attribuée à une transition à caractère ILCT et semble induite exclusivement par les ligands **L^c** puisqu'elle n'est pas présente ni visible sur le complexe **Ru0**. La bande de plus basse énergie (511 nm) peut être attribuée à plusieurs types de transitions, une transition MLCT et plusieurs ILCT centrées sur le ligand **L2** et sur le ligand **L^c** (comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent).

Propriétés d'émission

Le spectre de luminescence du complexe **Ru2** est représentée sur la Figure 4.16. Le complexe **Ru2** présente deux profils d'émission différents, une double émission en excitant à 430 nm et une seule émission lorsque l'on excite à 515 nm dans le dichlorométhane sous atmosphère inerte.

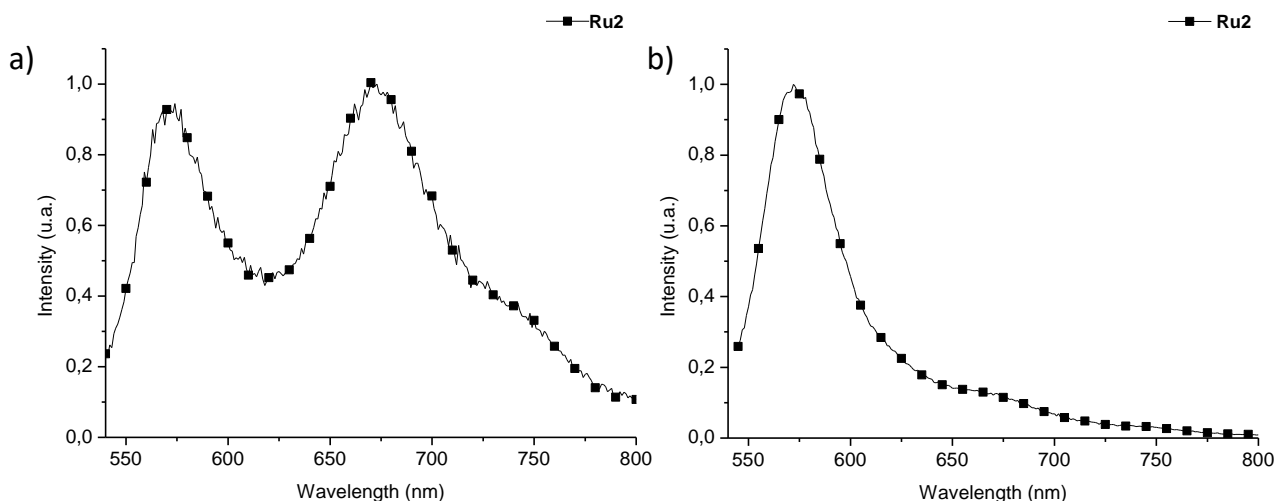


Figure 4.16 : Spectres d'émission du complexe **Ru2** réalisés à des concentrations de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante et sous atmosphère inerte (a) sous excitation à 430 nm, (b) sous excitation à 515 nm.

Une particularité inattendue du complexe **Ru2** est son comportement en luminescence. En effet, nous observons une double ou simple émission en fonction de la longueur d'excitation. Une première centrée sur 570 nm qui est typique de la fluorescence de l'état $^1\text{Bodypy}^*$ qui diffère de l'émission du ligand libre, centrée sur 563 nm. La seconde émission, dont le maximum est situé à 675 nm, est extrêmement sensible à l'oxygène. Il s'agirait donc d'une émission de phosphorescence, dont on peut attribuer l'origine à la désexcitation radiative d'un état $^3\text{MLCT}$. De plus, le λ_{max} d'émission est indépendant de la longueur d'onde d'excitation (400 à 510 nm). On note que l'énergie (675 nm, 1,83 eV) de cette seconde émission est pratiquement identique à celle du complexe **RuC** (675 nm, 1,85 eV). Inversement, cette valeur de longueur d'onde d'émission est très distincte de celle observée pour **Ru0** qui présente une seule émission à 740 nm attribuée à l'état $^3\text{Bodypy}^*$.²²¹

Afin de mieux percevoir les transferts d'énergie qui ont lieu au sein du complexe **Ru2**, les spectres d'excitation aux deux longueurs d'onde d'émission (570 et 675 nm) ont été effectués et sont représentés sur la figure ci-dessous.

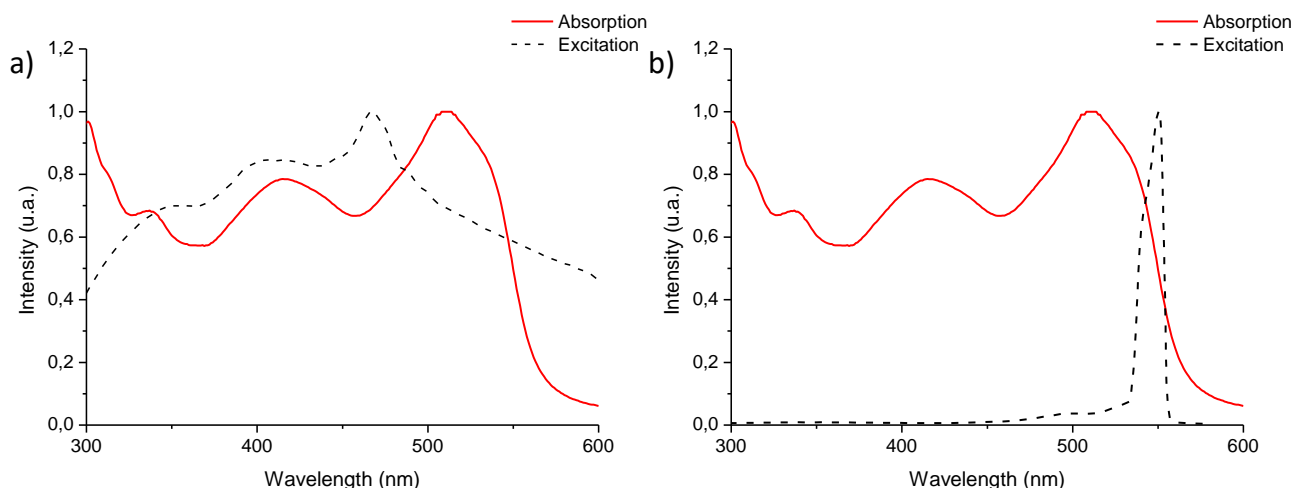


Figure 4.17 : Comparaison des spectres d'absorption et d'excitation normalisés du complexe **Ru2**. Les spectres d'excitation ont été enregistrés avec (a) $\lambda_{em} = 675 \text{ nm}$ et (b) $\lambda_{em} = 570 \text{ nm}$ dans le dichlorométhane à une concentration de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à température ambiante.

L'émission située à 570 nm présente un spectre d'excitation ayant une forte absorption à 550 nm et plus faible à 420 nm. Cette émission provient donc de l'état singulet $^1\text{Bodipy}$ centrée sur le ligand **L2** et indique que ce ligand est faiblement couplé électroniquement à la partie $[\text{Ru}(\text{L}^c)]$.

La seconde émission située à 675 nm présente un spectre d'excitation plus centrée entre 400 et 500 et caractéristique des transitions ILCT et MLCT du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^c)_2(\text{L})]^{2+}$. Donc la provenance de l'émission à 570 nm pourrait provenir d'un transfert d'énergie de type FRET entre le ligand L^c et le ligand Bodipy. Il pourrait donc y avoir un potentiel effet d'antenne entre les ligands (L^c vers **L2**).

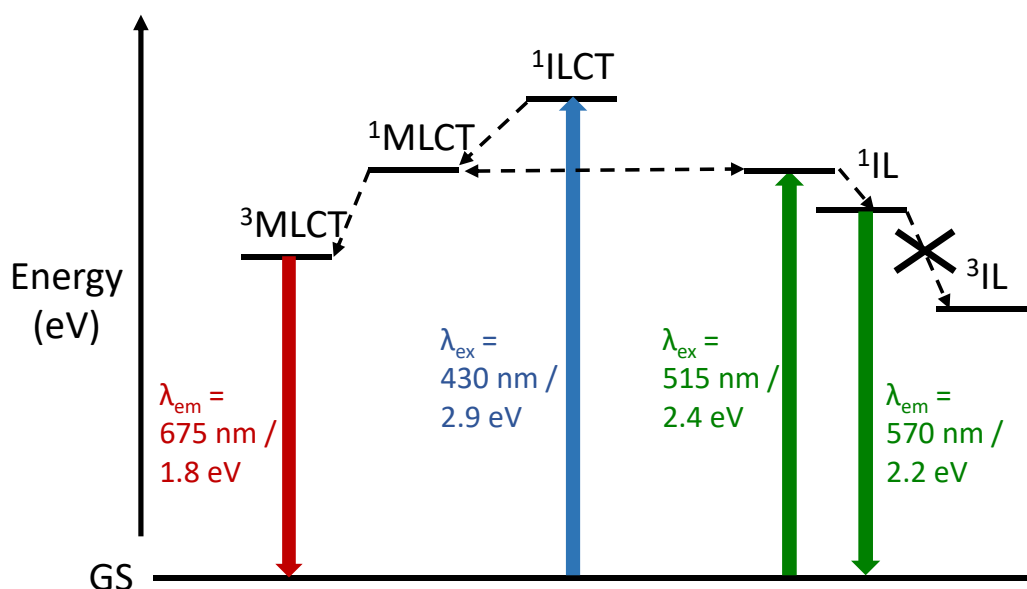


Figure 4.18 : Proposition d'un diagramme de Jablonski simplifié permettant de rendre compte des propriétés optiques linéaire du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^c)_2(\text{L})]^{2+}$. GS est l'état fondamental (S_0). $^1\text{MLCT}$ est l'état excité singulet du transfert de charge du métal vers le ligand basé sur $\text{Ru}(\text{II})$. ^1IL est l'état excité singulet du transfert de charge intraligand centré sur la BODIPY. $^3\text{MLCT}$ est l'état excité triplet du transfert de charge du métal vers le ligand centré sur $\text{Ru}(\text{II})$. ^3IL est l'état excité triplet du transfert de charge intraligand centré sur la BODIPY.

En se basant sur les propriétés d'absorption et d'émission du complexe **Ru2** et en comparant aux propriétés des complexes **Ru0** et **RuC**, les processus photophysiques impliqués peuvent être résumés dans la Figure 4.18. Lors de l'irradiation à plus basse énergie (515 nm ; 2.4075 eV), la partie de l'édifice la plus impactée est la partie correspondant à la bipyridine-bodipy. Il en résulte une émission à 570 nm. L'écart énergétique entre absorption et émission est caractéristique d'une émission de fluorescence de l'unité Bodipy. Aucune émission proche de 740 nm, zone à laquelle l'émission de phosphorescence pour Ru0 avait été observée n'est constatée ici. Ce qui semble indiquer que le croisement inter-système (ISC) $^1\text{Bodipy}^* \rightarrow ^3\text{Bodipy}^*$ est inefficace, contrairement à ce qui avait été observé pour **Ru0** : la principale voie de désexcitation radiative est une émission de fluorescence de la Bodipy. On observe cependant un faible signal d'émission autour de 675 nm. Ce même signal est observé de façon beaucoup plus clairement lors d'une excitation à plus haute énergie (430 nm). Dans ce cas, deux signaux d'émission sont observés, tous deux de relativement faible intensité. Le premier signal, autour de 570 nm, semble correspondre à l'émission de fluorescence attribuée à la partie bipyridine-bodipy. La seconde émission, à plus faible énergie, sensible à la présence d'oxygène est attribuée à la désexcitation d'un état $^3\text{MLCT}$, dont la nature serait proche de celui rencontré dans RuC. La phosphorescence de l'état $^3\text{MLCT}$ n'est pas inhibée par le transfert d'énergie $^3\text{MLCT}^* \rightarrow ^3\text{Bodipy}$. S'il y a un transfert d'énergie au sein de la molécule **Ru2**, il se ferait au niveau $^1\text{MLCT} \rightarrow ^1\text{IL}$, ces deux niveaux étant probablement proches énergétiquement comme semble le suggérer la co-existence des émissions à 570 et 675 nm dans les deux cas de figure.

On peut estimer que la présence de plusieurs ligands volumineux, ici les ligands **L^c** et **L2** diminue le champ des ligands en réduisant le chevauchement entre les orbitales d du Ru et les paires libres des atomes d'azote des pyridines, ce qui rend les possibilités de croisement intersystème moins efficaces, notamment en ce qui concerne le ligand porteur de la fonction Bodipy.²⁴⁹ Le passage vers l'état excité ^3IL est donc défavorisé pour ce complexe. Une autre hypothèse serait que la participation du fragment bpy-Bodipy à la composition des LUMOs serait inversée de **Ru0** à **Ru2**, rendant improbable le croisement intersystème au profit de l'état $^3\text{MLCT}$ et donc l'état ^3IL .

Conclusion

Nous avons réussi à synthétiser le complexe de ruthénium (**Ru2**) portant deux ligands **L^c** et un ligand **L2**. Nous avons testé plusieurs voies de synthèse et nous avons réussi à en trouver une qui nous a permis de synthétiser ce complexe avec un bon rendement (> 30 %)

Cependant les études photophysiques (absorption à un-photon et émission) n'ont pas permis de d'atteindre l'objectif que nous nous étions fixé, *i.e.* avoir une émission de l'état triplet centré sur le ligand **L2**. A l'inverse nous obtenons une émission double qui correspond à la fluorescence du ligand Bodipy et à la phosphorescence du complexe de ruthénium. Le problème peut être lié à des niveaux d'énergie des OM des ligands **L^c** par rapport à **L2** ou à des effets stériques qui contraignent l'ISC et donc la formation de cet état ^3IL . Ces résultats ne sont certes pas ceux attendus pour l'objectif que nous nous étions fixé puisque les ligands cohabitent mais ne collaborent pas réellement

Cela doit servir de base de réflexion pour envisager des modèles moins encombrés, d'une part et où la coordination de la partie dévolue à des durées de vie plus longues serait la cible de transferts de charge de type LLCT. Ceci suppose donc de réfléchir en termes de systèmes plus fortement accepteurs d'électrons, par exemple des phénanthrolines étendues.²⁵⁰

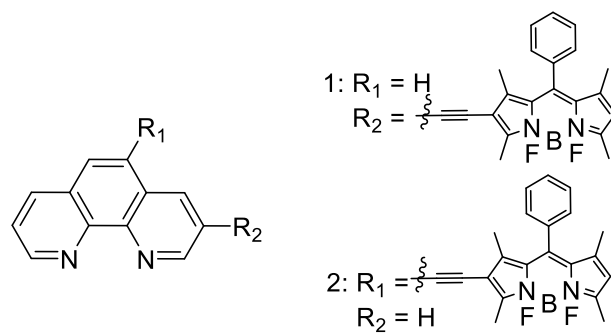


Figure 4.19 : Exemples de ligands à base de phénanthroline.

5. Conclusion Générale

Les travaux de cette thèse ont porté sur la synthèse de complexe de coordination homo et hétéroleptiques et plus particulièrement la synthèse de complexes de ruthénium tris-bipyridine, multifonctionnels.

Trois nouvelles familles de complexes homo et hétéroleptiques de ruthénium (II) ont tout d'abord été présentées, qui serviront de référence pour de futures applications. La première série s'intéresse aux complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_n(\text{bpy})_{3-n}]^{2+}$ ($n = 1, 2$ et 3) où le cation métallique est associé à des ligands bidentes L^{D} , porteur de groupements diphénylamine, série qui nous servira de référence de comparaison au au cours de nos études. La seconde est consacrée aux composés $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_n(\text{bpy})_{3-n}]^{2+}$ ($n = 1, 2$ et 3) où le ligand L^{F} présente également des groupements donneurs diphénylamine mais présente un chemin π -conjugué plus long entre le donneur et l'accepteur. La troisième série de complexes $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_n(\text{bpy})_{3-n}]^{2+}$ ($n = 1, 2$ et 3) porte des groupements donneurs différents (carbazole). La stratégie de synthèse, développée dans le second chapitre se base sur les nombreux travaux effectués précédemment par différentes équipes.^{39,79,209}

Les composés de ces différentes séries ont démontré des propriétés photophysiques intéressantes, *i.e.* un large spectre d'absorption dans le visible, une émission de phosphorescence décalée vers les grandes longueurs d'ondes (ac. 700 nm) et de fortes sections efficaces (comprises entre 400 et 1400 GM), notamment pour les complexes hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{bpy})]^{2+}$, ce qui ouvre potentiellement leur utilisation en tant que photosensibilisateurs dans des systèmes pour différentes applications telles que la photothérapie dynamique.

Le cœur de ce sujet de thèse a porté sur l'interprétation des résultats obtenus, tant en optique linéaire qu'en absorption biphotonique. Ces essais d'interprétation s'appuient sur des calculs de TD-DFT réalisés par le professeur Abdou Boucekkine et le Docteur Anissa Amar. Dans les trois séries étudiées, une composante essentielle à l'absorption biphotonique est apportée par un transfert de charge intraligand ILCT, lequel est très directement associé à la nature de L. Deux autres composantes sont également présentes, à des niveaux moindres, il s'agit de MLCT qui caractérise le transfert de charge du métal vers le ligand et LLCT, interligand. Dans les complexes mixtes, de types $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{bpy})]^{2+}$, ces transitions sont également modulées par l'apport de transitions LLCT, LL'CT et ML'CT, d'importance relative, très dépendantes de la nature des ligands L^{D} , L^{C} et L^{F} considérés, puisqu'elles influent sur les niveaux énergétiques et compositions des orbitales moléculaires les plus impliquées dans les transitions importantes pour les absorptions mono et biphotoniques, comme les calculs DFT et TD-DFT ont pu le mettre en évidence.

Enfin, les différences d'évolution remarquées entre les séries $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_{3-n}(\text{bpy})_n]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_{3-n}(\text{bpy})_n]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_{3-n}(\text{bpy})_n]^{2+}$, au titre des sections efficaces intrinsèques, qui laissent suggérer un apport coopératif pour les séries $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})_{3-n}(\text{bpy})_n]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_{3-n}(\text{bpy})_n]^{2+}$, un apport additif pour la série $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})_{3-n}(\text{bpy})_n]^{2+}$ semblent liées au niveau d'implication du métal dans les orbitales HOMO des complexes considérés. Celui-ci diffère très largement en fonction du type de ligand L autour du métal, d'une série à l'autre. La contribution métallique aux HOMO à HOMO-3 est ainsi proche de 0 pour le complexe $([\text{Ru}(\text{L}^{\text{F}})(\text{bpy})_2]^{2+})$, ce qui n'est jamais le cas pour les complexes $([\text{Ru}(\text{L}^{\text{D}})(\text{bpy})_2]^{2+})$ et $([\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})(\text{bpy})_2]^{2+})$. Il est clair que ces niveaux très différents d'implication métallique peuvent se traduire au niveau des transferts de charge MLCT et LLCT et de la modulation des transferts ILCT.

Afin de mettre à profit les propriétés du complexe $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{bpy})]^{2+}$, des études d'un complexe mixte $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{L}2)]^{2+}$, où **L2** représente une bipyridine substituée par un chromophore Bodipy, dans le cadre d'un projet avec le groupe du Pr. S.M. Draper, du Trinity College de Dublin, pour la conception d'un nouveau système bon absorbeur biphotonique pour la PDT. La stratégie de synthèse pour ce composé a été longuement réfléchi et approfondie afin d'obtenir le produit souhaité. Les résultats préliminaires que nous avons obtenus pour ce complexe ne nous ont pas permis de confirmer nos attentes en terme de durée de vie de l'état triplet, similaire à ce qui avait été observé pour l'homologue $[\text{Ru}(\text{L}2)(\text{bpy})_2]^{2+}$. De plus amples études photophysiques sont en cours afin de confirmer ou infirmer ces premières hypothèses.

Ces études d'un complexe bifonctionnel avaient été engagées avant d'obtenir les résultats TD-DFT qui permettent d'appréhender les complexes sous un autre angle. S'il est en effet important de penser les systèmes de façon à orienter les transferts de charge MLCT et ILCT de façon cohérente, le design de complexes bifonctionnel imposera de réfléchir en plus en termes de possibilités de transfert de charge LLCT, de façon à anticiper des effets d'antenne des ligands étendus, absorbeurs biphotoniques, vers le ligand porteur de la fonction activable. C'est sur cette base que des développements pourront être envisagés pour satisfaire les impératifs décrits dans le chapitre bibliographique de cette thèse, qui démontre le potentiel qui pourrait être déployé.

6. Bibliographie

1. GOPPERT-MAYER, V. Uber Elementarrakte mit zwei Quantensprungen. *Ann Phys* **9**, 273–294 (1931).
2. Tutt, L. W. & Boggess, T. F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials. *Prog. Quantum Electron.* **17**, 299–338 (1993).
3. Xu, W. *et al.* Two-photon absorption property and excellent optical limiting response of three Schiff base derivatives with large conjugated system. *Dyes Pigments* **160**, 1–8 (2019).
4. Maruo, S., Nakamura, O. & Kawata, S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Opt. Lett.* **22**, 132–134 (1997).
5. Selimis, A., Mironov, V. & Farsari, M. Direct laser writing: Principles and materials for scaffold 3D printing. *Microelectron. Eng.* **132**, 83–89 (2015).
6. Tumbleston, J. R. *et al.* Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science* **347**, 1349–1352 (2015).
7. Schwarz, C. M., Grabill, C. N., Digaum, J. L., Williams, H. E. & Kuebler, S. M. Multiphoton Processing of Composite Materials and Functionalization of 3D Structures. in *Multiphoton Lithography* 221–264 (John Wiley & Sons, Ltd, 2016). doi:10.1002/9783527682676.ch9.
8. Barner-Kowollik, C. *et al.* 3D Laser Micro- and Nanoprinting: Challenges for Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 15828–15845 (2017).
9. Chang, J. *et al.* Advanced Material Strategies for Next-Generation Additive Manufacturing. *Materials* **11**, 166 (2018).
10. Kawata, S., Sun, H.-B., Tanaka, T. & Takada, K. Finer features for functional microdevices. *Nature* **412**, 697–698 (2001).
11. Parthenopoulos, D. A. & Rentzepis, P. M. Three-Dimensional Optical Storage Memory. *Science* **245**, 843–845 (1989).
12. Corredor, C. C., Huang, Z.-L. & Belfield, K. D. Two-Photon 3D Optical Data Storage via Fluorescence Modulation of an Efficient Fluorene Dye by a Photochromic Diarylethene. *Adv. Mater.* **18**, 2910–2914 (2006).

13. Dvornikov, A. S., Walker, E. P. & Rentzepis, P. M. Two-Photon Three-Dimensional Optical Storage Memory. *J. Phys. Chem. A* **113**, 13633–13644 (2009).
14. Lott, J. *et al.* Two-Photon 3D Optical Data Storage via Aggregate Switching of Excimer-Forming Dyes. *Adv. Mater.* **23**, 2425–2429 (2011).
15. Kallepalli, D. L. N. *et al.* Ultra-high density optical data storage in common transparent plastics. *Sci. Rep.* **6**, 26163 (2016).
16. Imhof, M., Rhinow, D. & Hampp, N. Two-photon polarization data storage in bacteriorhodopsin films and its potential use in security applications. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 081921 (2014).
17. Kim, D., Ryu, H. G. & Ahn, K. H. Recent development of two-photon fluorescent probes for bioimaging. *Org. Biomol. Chem.* **12**, 4550–4566 (2014).
18. Bhawalkar, J. D., Kumar, N. D., Zhao, C.-F. & Prasad, P. N. Two-Photon Photodynamic Therapy. *J. Clin. Laser Med. Surg.* **15**, 201–204 (1997).
19. Shen, Y., Shuhendler, A. J., Ye, D., Xu, J.-J. & Chen, H.-Y. Two-photon excitation nanoparticles for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 6725–6741 (2016).
20. Bolze, F., Jenni, S., Sour, A. & Heitz, V. Molecular photosensitisers for two-photon photodynamic therapy. *Chem. Commun.* **53**, 12857–12877 (2017).
21. Gu, B. *et al.* Precise Two-Photon Photodynamic Therapy using an Efficient Photosensitizer with Aggregation-Induced Emission Characteristics. *Adv. Mater.* **29**, 1701076 (2017).
22. Kaiser, W. & Garrett, C. G. B. Two-Photon Excitation in CaF_2 : Eu^{2+} . *Phys. Rev. Lett.* **7**, 229–231 (1961).
23. Abella, I. D. Optical Double-Photon Absorption in Cesium Vapor. *Phys. Rev. Lett.* **9**, 453–455 (1962).
24. Vivas, M. G., De Boni, L. & Mendonça, C. R. Chapter 8 - Two-Photon Spectroscopy of Organic Materials. in *Molecular and Laser Spectroscopy* (ed. Gupta, V. P.) 165–191 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-849883-5.00008-5.

25. Ellis-Davies, G. C. R. Two-Photon Microscopy for Chemical Neuroscience. *ACS Chem. Neurosci.* **2**, 185–197 (2011).
26. Kim, P. *et al.* Shape-dependent two-photon absorption in two-dimensionally extended benzoporphyrin arrays. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10612–10615 (2013).
27. Sheik-bahae, M., Said, A. A. & Stryland, E. W. V. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Opt. Lett.* **14**, 955–957 (1989).
28. Xu, C. & Webb, W. W. Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm. *JOSA B* **13**, 481–491 (1996).
29. Reguardati, S. de, Pahapill, J., Mikhailov, A., Stepanenko, Y. & Rebane, A. High-accuracy reference standards for two-photon absorption in the 680–1050 nm wavelength range. *Opt. Express* **24**, 9053–9066 (2016).
30. Araújo, C. B. de, Gomes, A. S. L. & Boudebs, G. Techniques for nonlinear optical characterization of materials: a review. *Rep. Prog. Phys.* **79**, 036401 (2016).
31. Medishetty, R., Zaręba, J. K., Mayer, D., Samoć, M. & Fischer, R. A. Nonlinear optical properties, upconversion and lasing in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4976–5004 (2017).
32. Oulianov, D. A., Tomov, I. V., Dvornikov, A. S. & Rentzepis, P. M. Observations on the measurement of two-photon absorption cross-section. *Opt. Commun.* **191**, 235–243 (2001).
33. Drobizhev, M., Makarov, N. S., Tillo, S. E., Hughes, T. E. & Rebane, A. Two-photon absorption properties of fluorescent proteins. *Nat. Methods* **8**, 393–399 (2011).
34. Falconieri, M. Thermo-optical effects in Z -scan measurements using high-repetition-rate lasers. *J. Opt. Pure Appl. Opt.* **1**, 662–667 (1999).
35. Samoc, M., Samoc, A., Luther-Davies, B., Humphrey, M. G. & Wong, M.-S. Third-order optical nonlinearities of oligomers, dendrimers and polymers derived from solution Z-scan studies. *Opt. Mater.* **21**, 485–488 (2003).

36. Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T.-, Hagan, D. J. & Stryland, E. W. V. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760–769 (1990).
37. Rumi, M. *et al.* Structure–Property Relationships for Two-Photon Absorbing Chromophores: Bis-Donor Diphenylpolyene and Bis(styryl)benzene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9500–9510 (2000).
38. Beljonne, D. *et al.* Role of Dimensionality on the Two-Photon Absorption Response of Conjugated Molecules: The Case of Octupolar Compounds. *Adv. Funct. Mater.* **12**, 631–641 (2002).
39. Katan, C. *et al.* Two-Photon Transitions in Quadrupolar and Branched Chromophores: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem. B* **111**, 9468–9483 (2007).
40. Liu, Z. *et al.* Two-photon absorption of a series of V-shape molecules: the influence of acceptor's strength on two-photon absorption in a noncentrosymmetric D– π –A– π –D system. *J. Mater. Chem.* **17**, 4685–4689 (2007).
41. Mongin, O., Porrès, L., Charlot, M., Katan, C. & Blanchard-Desce, M. Synthesis, Fluorescence, and Two-Photon Absorption of a Series of Elongated Rodlike and Banana-Shaped Quadrupolar Fluorophores: A Comprehensive Study of Structure–Property Relationships. *Chem. - Eur. J.* **13**, 1481–1498 (2007).
42. Andraud, C. *et al.* Excitonically Coupled Oligomers and Dendrimers for Two-Photon Absorption. in *Photoresponsive Polymers II* (eds. Marder, S. R. & Lee, K.-S.) 149–203 (Springer, 2008). doi:10.1007/12_2008_158.
43. Terenziani, F., Katan, C., Badaeva, E., Tretiak, S. & Blanchard-Desce, M. Enhanced Two-Photon Absorption of Organic Chromophores: Theoretical and Experimental Assessments. *Adv. Mater.* **20**, 4641–4678 (2008).
44. Pawlicki, M., Collins, H. A., Denning, R. G. & Anderson, H. L. Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 3244–3266 (2009).

45. Albota, M. *et al.* Design of Organic Molecules with Large Two-Photon Absorption Cross Sections. *Science* **281**, 1653–1656 (1998).
46. Droumaguet, C. L., Mongin, O., Werts, M. H. V. & Blanchard-Desce, M. Towards “smart” multiphoton fluorophores: strongly solvatochromic probes for two-photon sensing of micropolarity. *Chem. Commun.* 2802–2804 (2005) doi:10.1039/B502585K.
47. Ledoux, I. & Zyss, J. Multipolar engineering of molecules and materials for quadratic nonlinear optics. *Comptes Rendus Phys.* **3**, 407–427 (2002).
48. Bella, S. D. Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **30**, 355–366 (2001).
49. de Silva, I. C., de Silva, R. M. & Nalin de Silva, K. M. Investigations of nonlinear optical (NLO) properties of Fe, Ru and Os organometallic complexes using high accuracy density functional theory (DFT) calculations. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **728**, 141–145 (2005).
50. Di Bella, S. *et al.* Coordination and Organometallic Complexes as Second-Order Nonlinear Optical Molecular Materials. in *Molecular Organometallic Materials for Optics* (eds. Bozec, H. & Guerchais, V.) vol. 28 1–55 (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
51. Coe, B. J. Developing iron and ruthenium complexes for potential nonlinear optical applications. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 1438–1458 (2013).
52. Lacroix, P. G., Malfant, I. & Lepetit, C. Second-order nonlinear optics in coordination chemistry: An open door towards multi-functional materials and molecular switches. *Coord. Chem. Rev.* **308**, 381–394 (2016).
53. Xue, X., Wang, H., Han, Y. & Hou, H. Photoswitchable nonlinear optical properties of metal complexes. *Dalton Trans.* **47**, 13–22 (2017).
54. Ledoux, I., Zyss, J., Siegel, J. S., Brienne, J. & Lehn, J.-M. Second-harmonic generation from non-dipolar non-centrosymmetric aromatic charge-transfer molecules. *Chem. Phys. Lett.* **172**, 440–444 (1990).

55. Zyss, J. & Ledoux, I. Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments. *Chem. Rev.* **94**, 77–105 (1994).
56. Dhenaut, C. *et al.* Chiral metal complexes with large octupolar optical nonlinearities. *Nature* **374**, 339–342 (1995).
57. Bozec, H. L. & Renouard, T. Dipolar and Non-Dipolar Pyridine and Bipyridine Metal Complexes for Nonlinear Optics. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 229–239 (2000).
58. Lee, W.-H. *et al.* Two-Photon Absorption and Nonlinear Optical Properties of Octupolar Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10658–10667 (2001).
59. Maury, O. & Le Bozec, H. Molecular Engineering of Octupolar NLO Molecules and Materials Based on Bipyridyl Metal Complexes. *Acc. Chem. Res.* **38**, 691–704 (2005).
60. Feuvrie, C. *et al.* Nonlinear Optical and Two-Photon Absorption Properties of Octupolar Tris(bipyridyl)metal Complexes. *J. Phys. Chem. A* **111**, 8980–8985 (2007).
61. Coe, B. J. *et al.* Three-Dimensional Nonlinear Optical Chromophores Based on Metal-to-Ligand Charge-Transfer from Ruthenium(II) or Iron(II) Centers. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13399–13410 (2005).
62. Coe, B. J. Switchable Nonlinear Optical Metallochromophores with Pyridinium Electron Acceptor Groups. *Acc. Chem. Res.* **39**, 383–393 (2006).
63. Coe, B. J. *et al.* Heptametallic, Octupolar Nonlinear Optical Chromophores with Six Ferrocenyl Substituents. *Chem. – Eur. J.* **19**, 6613–6629 (2013).
64. Prier, C. K., Rankic, D. A. & MacMillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **113**, 5322–5363 (2013).
65. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663 (2010).
66. Keefe, M. H., Benkstein, K. D. & Hupp, J. T. Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent developments. *Coord. Chem. Rev.* **205**, 201–228 (2000).

67. Zhang, K. Y. *et al.* Long-Lived Emissive Probes for Time-Resolved Photoluminescence Bioimaging and Biosensing. *Chem. Rev.* **118**, 1770–1839 (2018).
68. Mari, C., Pierroz, V., Ferrari, S. & Gasser, G. Combination of Ru(II) complexes and light: new frontiers in cancer therapy. *Chem. Sci.* **6**, 2660–2686 (2015).
69. Boros, E., Dyson, P. J. & Gasser, G. Classification of Metal-Based Drugs according to Their Mechanisms of Action. *Chem* **6**, 41–60 (2020).
70. Juris, A. *et al.* Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85–277 (1988).
71. Castellano, F. N., Malak, H., Gryczynski, I. & Lakowicz, J. R. Creation of Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited States with Two-Photon Excitation. *Inorg. Chem.* **36**, 5548–5551 (1997).
72. Kawamata, J., Ogata, Y. & Yamagishi, A. Two-Photon Fluorescence Property of Tris(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II)perchlorate. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 389–394 (2002).
73. Birge, R. R. Two-photon spectroscopy of protein-bound chromophores. *Acc. Chem. Res.* **19**, 138–146 (1986).
74. Stark, C. W., Rammo, M., Pahapill, J., Mikhaylov, A. & Rebane, A. Probing metal-to-ligand charge transfer transitions in ruthenium complexes by quantitative two-photon absorption spectroscopy. in *Organic Photonic Materials and Devices XX* vol. 10529 105291D (International Society for Optics and Photonics, 2018).
75. Hancock, R. D. The pyridyl group in ligand design for selective metal ion complexation and sensing. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 1500–1524 (2013).
76. Coe, B. J. *et al.* Two-Photon Absorption Properties of Iron(II) and Ruthenium(II) Trischelate Complexes of 2,2':4,4':4',4''-Quaterpyridinium Ligands. *J. Phys. Chem. A* **111**, 472–478 (2007).
77. Shi, P. *et al.* Uniting Ruthenium(II) and Platinum(II) Polypyridine Centers in Heteropolymetallic Complexes Giving Strong Two-Photon Absorption. *Inorg. Chem.* **54**, 11450–11456 (2015).

78. Coe, B. J. *et al.* Combining Very Large Quadratic and Cubic Nonlinear Optical Responses in Extended, Tris-Chelate Metallochromophores with Six π -Conjugated Pyridinium Substituents. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3496–3513 (2010).
79. Girardot, C. *et al.* Ruthenium(II) Complexes for Two-Photon Absorption-Based Optical Power Limiting. *ChemPhysChem* **9**, 1531–1535 (2008).
80. Maury, O. & Bozec, H. L. Metal-Based Quadratic Nonlinear Optical Materials. in *Molecular Materials* 1–59 (John Wiley & Sons, Ltd, 2010). doi:10.1002/9780470686058.ch1.
81. Xiao, L. *et al.* Novel ruthenium (II) polypyridyl complexes containing carbazole with flexible substituents: Crystal structure, nonlinear optical properties and DNA-binding interaction. *Dyes Pigments* **113**, 165–173 (2015).
82. Labat, L. *et al.* Synthesis, Crystal Structure, and Second-Order Nonlinear Optical Properties of Ruthenium(II) Complexes with Substituted Bipyridine and Phenylpyridine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3105–3113 (2006).
83. Reynal, A. & Palomares, E. Ruthenium Polypyridyl Sensitisers in Dye Solar Cells Based on Mesoporous TiO₂ (Eur. J. Inorg. Chem. 29/2011). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, (2011).
84. Kuzyk, M. G. Fundamental limits on two-photon absorption cross sections. *J. Chem. Phys.* **119**, 8327–8334 (2003).
85. Costa, R. D. *et al.* Impact of the Synergistic Collaboration of Oligothiophene Bridges and Ruthenium Complexes on the Optical Properties of Dumbbell-Shaped Compounds. *Chem. – Eur. J.* **19**, 1476–1488 (2013).
86. Thompson, D. W., Ito, A. & Meyer, T. J. [Ru(bpy)₃]²⁺ and other remarkable metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states. *Pure Appl. Chem.* **85**, 1257–1305 (2013).
87. Kalyanasundaram, K. & Grätzel, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.* **177**, 347–414 (1998).

88. Serroni, S. *et al.* Dendrimers based on ruthenium(II) and osmium(II) polypyridine complexes and the approach of using complexes as ligands and complexes as metals. *Chem. Soc. Rev.* **30**, 367–375 (2001).
89. Marin, V., Holder, E., Hoogenboom, R. & Schubert, U. S. Functional ruthenium(II)- and iridium(III)-containing polymers for potential electro-optical applications. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 618–635 (2007).
90. Yin, J.-F., Velayudham, M., Bhattacharya, D., Lin, H.-C. & Lu, K.-L. Structure optimization of ruthenium photosensitizers for efficient dye-sensitized solar cells – A goal toward a “bright” future. *Coord. Chem. Rev.* **256**, 3008–3035 (2012).
91. Mede, T., Jäger, M. & Schubert, U. S. “Chemistry-on-the-complex”: functional RuII polypyridyl-type sensitizers as divergent building blocks. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 7577–7627 (2018).
92. Shum, J., Leung, P. K.-K. & Lo, K. K.-W. Luminescent Ruthenium(II) Polypyridine Complexes for a Wide Variety of Biomolecular and Cellular Applications. *Inorg. Chem.* **58**, 2231–2247 (2019).
93. Lee, K.-S., Kim, R. H., Yang, D.-Y. & Park, S. H. Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 631–681 (2008).
94. Eaton, S. M. *et al.* Femtosecond laser microstructuring for polymeric lab-on-chips. *J. Biophotonics* **5**, 687–702 (2012).
95. Carlotti, M. & Mattoli, V. Functional Materials for Two-Photon Polymerization in Microfabrication. *Small* **15**, 1902687 (2019).
96. Park, S.-H., Yang, D.-Y. & Lee, K.-S. Two-photon stereolithography for realizing ultraprecise three-dimensional nano/microdevices. *Laser Photonics Rev.* **3**, 1–11 (2009).
97. Kim, H. M. & Cho, B. R. Small-Molecule Two-Photon Probes for Bioimaging Applications. *Chem. Rev.* **115**, 5014–5055 (2015).
98. Yao, S. & Belfield, K. D. Two-Photon Fluorescent Probes for Bioimaging. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3199–3217 (2012).

99. Sun, H.-B. & Kawata, S. Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication. in *NMR • 3D Analysis • Photopolymerization* (eds. Fatkullin, N. et al.) 169–273 (Springer, 2004). doi:10.1007/b94405.
100. Varapnickas, S. & Malinauskas, M. Processes of Direct Laser Writing 3D Nano-Lithography. (2018) doi:10.20944/preprints201812.0119.v1.
101. Fouassier, J.-P., Morlet-Savary, F., Lalevée, J., Allonas, X. & Ley, C. Dyes as Photoinitiators or Photosensitizers of Polymerization Reactions. *Materials* **3**, 5130–5142 (2010).
102. Spangenberg, A. *et al.* Enhancement of Two-Photon Initiating Efficiency of a 4,4'-Diaminostyryl-2,2'-bipyridine Derivative Promoted by Complexation with Silver Ions. *Macromolecules* **45**, 1262–1269 (2012).
103. Bergstedt, T. S., Hauser, B. T. & Schanze, K. S. Microstructured Photopolymer Films of a Ruthenium(II) Polypyridine Complex. Fabrication of an Electrochemically Switchable Phase Grating. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8380–8381 (1994).
104. Teshima, K., Uemura, S., Kobayashi, N. & Hirohashi, R. Effect of pH on Photopolymerization Reaction of Aniline Derivatives with the Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium Complex and the Methylviologen System. *Macromolecules* **31**, 6783–6788 (1998).
105. Uemura, S., Yoshie, M., Kobayashi, N. & Nakahira, T. Photopolymerization of Aniline Dimer by Photocatalytic Reaction of Ruthenium Trisbipyridyl in the Interlayer of Hectorite Clay. *Polym. J.* **32**, 987–990 (2000).
106. Chen, T., Xu, Y., Peng, Z., Li, A. & Liu, J. Simultaneous utilization of a bifunctional ruthenium complex as an efficient catalyst for RAFT controlled photopolymerization and a sensing probe for the facile fabrication of an ECL platform. *Polym. Chem.* **7**, 5880–5887 (2016).
107. Yamada, K. *et al.* Multiphoton-sensitized Polymerization of Pyrrole. *Chem. Lett.* **35**, 908–909 (2006).

108. Balzani, V., Bergamini, G. & Ceroni, P. From the photochemistry of coordination compounds to light-powered nanoscale devices and machines. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 2456–2469 (2008).
109. Yamada, K., Sone, J. & Chen, J. Three-dimensional photochemical microfabrication of conductive polymers in transparent polymer sheet. *Opt. Rev.* **16**, 208–212 (2009).
110. Yamada, K., Kyoya, A., Sone, J. & Chen, J. Evaluations of vertical resolution of conductive polymer three-dimensional microstructures photofabricated in transparent polymer sheet. *Opt. Rev.* **18**, 162–165 (2011).
111. Sone, J., Yamada, K., Asami, A. & Chen, J. Sub-Micrometer Size Structure Fabrication Using a Conductive Polymer. *Micromachines* **6**, 96–109 (2015).
112. Yamada, K., Watanabe, M. & Sone, J. Three-dimensional printing of conducting polymer microstructures into transparent polymer sheet: Relationship between process resolution and illumination conditions. *Opt. Rev.* **21**, 679–682 (2014).
113. Cullen, A. T. & Price, A. D. Method and system for 3d printing of electrically conductive polymer structures. (2020).
114. Yamada, K., Yamada, Y. & Sone, J. Three-dimensional photochemical microfabrication of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) in transparent polymer sheet. *Thin Solid Films* **554**, 102–105 (2014).
115. Vurth, L., Baldeck, P., Stéphan, O. & Vitrant, G. Two-photon induced fabrication of gold microstructures in polystyrene sulfonate thin films using a ruthenium(II) dye as photoinitiator. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 171103 (2008).
116. Xie, C. *et al.* Reconfiguring surface functions using visible-light-controlled metal-ligand coordination. *Nat. Commun.* **9**, 3842 (2018).
117. Liu, J., Butt, H.-J. & Wu, S. Reconfigurable Surfaces Based on Photocontrolled Dynamic Bonds. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1907605 (2020).

118. Colasson, B., Credi, A. & Ragazzon, G. Light-driven molecular machines based on ruthenium(II) polypyridine complexes: Strategies and recent advances. *Coord. Chem. Rev.* **325**, 125–134 (2016).
119. Rapp, T. L., Wang, Y., Delessio, M. A., Gau, M. R. & Dmochowski, I. J. Designing photolabile ruthenium polypyridyl crosslinkers for hydrogel formation and multiplexed, visible-light degradation. *RSC Adv.* **9**, 4942–4947 (2019).
120. Liu, J. *et al.* Ruthenium(II) polypyridyl complexes as mitochondria-targeted two-photon photodynamic anticancer agents. *Biomaterials* **56**, 140–153 (2015).
121. Gill, M. R. & Thomas, J. A. Ruthenium(II) polypyridyl complexes and DNA—from structural probes to cellular imaging and therapeutics. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 3179–3192 (2012).
122. Li, A., Turro, C. & Kodanko, J. J. Ru(II) polypyridyl complexes as photocages for bioactive compounds containing nitriles and aromatic heterocycles. *Chem. Commun.* **54**, 1280–1290 (2018).
123. Greenough, S. E. *et al.* Excited-State Dynamics of a Two-Photon-Activatable Ruthenium Prodrug. *ChemPhysChem* **17**, 221–224 (2016).
124. Garner, R. N., Joyce, L. E. & Turro, C. Effect of Electronic Structure on the Photoinduced Ligand Exchange of Ru(II) Polypyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **50**, 4384–4391 (2011).
125. Salassa, L., Garino, C., Salassa, G., Gobetto, R. & Nervi, C. Mechanism of Ligand Photodissociation in Photoactivable [Ru(bpy)₂L₂]²⁺ Complexes: A Density Functional Theory Study. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9590–9597 (2008).
126. Zayat, L., Salierno, M. & Etchenique, R. Ruthenium(II) Bipyridyl Complexes as Photolabile Caging Groups for Amines. *Inorg. Chem.* **45**, 1728–1731 (2006).
127. Zayat, L., Filevich, O., Baraldo, L. M. & Etchenique, R. Ruthenium polypyridyl phototriggers: from beginnings to perspectives. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **371**, 20120330 (2013).
128. Liu, Y. *et al.* Ultrafast Ligand Exchange: Detection of a Pentacoordinate Ru(II) Intermediate and Product Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 26–27 (2009).

129. Soupart, A., Alary, F., Heully, J.-L., Elliott, P. I. P. & Dixon, I. M. Recent progress in ligand photorelease reaction mechanisms: Theoretical insights focusing on Ru(II) 3MC states. *Coord. Chem. Rev.* **408**, 213184 (2020).
130. Camilo, M. R., Cardoso, C. R., Carlos, R. M. & Lever, A. B. P. Photosolvolytic of cis-[Ru(α -diimine)₂(4-aminopyridine)₂]²⁺ Complexes: Photophysical, Spectroscopic, and Density Functional Theory Analysis. *Inorg. Chem.* **53**, 3694–3708 (2014).
131. Salassa, L. *et al.* Photo-Induced Pyridine Substitution in cis-[Ru(bpy)₂(py)₂]Cl₂: A Snapshot by Time-Resolved X-ray Solution Scattering. *Inorg. Chem.* **49**, 11240–11248 (2010).
132. Borfecchia, E. *et al.* Monitoring excited state dynamics in cis-[Ru(bpy)₂(py)₂]²⁺ by ultrafast synchrotron techniques. *Catal. Today* **229**, 34–45 (2014).
133. Wachter, E. & Glazer, E. C. Mechanistic Study on the Photochemical “Light Switch” Behavior of [Ru(bpy)₂dmdppz]²⁺. *J. Phys. Chem. A* **118**, 10474–10486 (2014).
134. Cabrera, R., Gabriel, M., Estrada, L. C. & Etchenique, R. Direct Measurement of Two-Photon Action Cross Section. *Anal. Chem.* **91**, 5968–5972 (2019).
135. Cabrera, R. *et al.* A Visible-Light-Sensitive Caged Serotonin. *ACS Chem. Neurosci.* **8**, 1036–1042 (2017).
136. Theis, S. *et al.* Metallo-Supramolecular Gels that are Photocleavable with Visible and Near-Infrared Irradiation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 15857–15860 (2017).
137. Nikolenko, V., Yuste, R., Zayat, L., Baraldo, L. M. & Etchenique, R. Two-photon uncaging of neurochemicals using inorganic metal complexes. *Chem. Commun.* 1752–1754 (2005) doi:10.1039/B418572B.
138. Fino, E. *et al.* RuBi-Glutamate: Two-photon and visible-light photoactivation of neurons and dendritic spines. *Front. Neural Circuits* **3**, (2009).

139. Salierno, M., Marceca, E., Peterka, D. S., Yuste, R. & Etchenique, R. A fast ruthenium polypyridine cage complex photoreleases glutamate with visible or IR light in one and two photon regimes. *J. Inorg. Biochem.* **104**, 418–422 (2010).
140. Reynolds, E. W., Demas, J. N. & DeGraff, B. A. Viscosity and Temperature Effects on the Rate of Oxygen Quenching of Tris-(2,2'-bipyridine)ruthenium(II). *J. Fluoresc.* **23**, 237–241 (2013).
141. Malins, C. *et al.* Sol-gel immobilised ruthenium(II) polypyridyl complexes as chemical transducers for optical pH sensing. *Sens. Actuators B Chem.* **67**, 89–95 (2000).
142. Morris, K. J., Roach, M. S., Xu, W., Demas, J. N. & DeGraff, B. A. Luminescence Lifetime Standards for the Nanosecond to Microsecond Range and Oxygen Quenching of Ruthenium(II) Complexes. *Anal. Chem.* **79**, 9310–9314 (2007).
143. Clarke, Y., Xu, W., Demas, J. N. & DeGraff, B. A. Lifetime-Based pH Sensor System Based on a Polymer-Supported Ruthenium(II) Complex. *Anal. Chem.* **72**, 3468–3475 (2000).
144. Tsvirko, M., Tkaczyk, S., Kozak, M. & Kalota, B. Luminescent temperature sensor based on [Ru(bpy)₃]²⁺ incorporated into chitosan. (2013) doi:10.15407/fm20.01.127.
145. Baggaley, E., Weinstein, J. A. & Williams, J. A. G. Lighting the way to see inside the live cell with luminescent transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **256**, 1762–1785 (2012).
146. Guan, R., Xie, L., Rees, T. W., Ji, L. & Chao, H. Metal complexes for mitochondrial bioimaging. *J. Inorg. Biochem.* **204**, 110985 (2020).
147. Saeed, H. K., Sreedharan, S. & Thomas, J. A. Photoactive metal complexes that bind DNA and other biomolecules as cell probes, therapeutics, and theranostics. *Chem. Commun.* **56**, 1464–1480 (2020).
148. San Miguel, V., Álvarez, M., Filevich, O., Etchenique, R. & del Campo, A. Multiphoton Reactive Surfaces Using Ruthenium(II) Photocleavable Cages. *Langmuir* **28**, 1217–1221 (2012).
149. Baggaley, E. *et al.* Dinuclear Ruthenium(II) Complexes as Two-Photon, Time-Resolved Emission Microscopy Probes for Cellular DNA. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 3367–3371 (2014).

150. Du, E. *et al.* Taurine-modified Ru(II)-complex targets cancerous brain cells for photodynamic therapy. *Chem. Commun.* **53**, 6033–6036 (2017).
151. Wang, H. *et al.* Two-photon dual imaging platform for in vivo monitoring cellular oxidative stress in liver injury. *Sci. Rep.* **7**, 45374 (2017).
152. Zhang, P. *et al.* Ruthenium(II) anthraquinone complexes as two-photon luminescent probes for cycling hypoxia imaging in vivo. *Biomaterials* **53**, 522–531 (2015).
153. Tanabe, K., Hirata, N., Harada, H., Hiraoka, M. & Nishimoto, S. Emission under Hypoxia: One-Electron Reduction and Fluorescence Characteristics of an Indolequinone–Coumarin Conjugate. *ChemBioChem* **9**, 426–432 (2008).
154. Poynton, F. E. *et al.* The development of ruthenium(II) polypyridyl complexes and conjugates for in vitro cellular and in vivo applications. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 7706–7756 (2017).
155. Zhang, D.-Y. *et al.* Ruthenium complex-modified carbon nanodots for lysosome-targeted one- and two-photon imaging and photodynamic therapy. *Nanoscale* **9**, 18966–18976 (2017).
156. Boakye-Yiadom, K. O. *et al.* Carbon dots: Applications in bioimaging and theranostics. *Int. J. Pharm.* **564**, 308–317 (2019).
157. Manisha, H., Priya Swetha, P. D., Shim, Y.-B. & Prasad, K. S. Revisiting fluorescent carbon nanodots for environmental, biomedical applications and puzzle about fluorophore impurities. *Nano-Struct. Nano-Objects* **20**, 100391 (2019).
158. Thota, S., Rodrigues, D. A., Crans, D. C. & Barreiro, E. J. Ru(II) Compounds: Next-Generation Anticancer Metallotherapeutics? *J. Med. Chem.* **61**, 5805–5821 (2018).
159. Nguyen, L., Li, M., Woo, S. & You, Y. Development of Prodrugs for PDT-Based Combination Therapy Using a Singlet-Oxygen-Sensitive Linker and Quantitative Systems Pharmacology. *J. Clin. Med.* **8**, 2198 (2019).
160. Kwiatkowski, S. *et al.* Photodynamic therapy – mechanisms, photosensitizers and combinations. *Biomed. Pharmacother.* **106**, 1098–1107 (2018).

161. Khurana, M. *et al.* Quantitative In Vitro Demonstration of Two-Photon Photodynamic Therapy Using Photofrin® and Visudyne®. *Photochem. Photobiol.* **83**, 1441–1448 (2007).
162. McKenzie, L. K., Bryant, H. E. & Weinstein, J. A. Transition metal complexes as photosensitisers in one- and two-photon photodynamic therapy. *Coord. Chem. Rev.* **379**, 2–29 (2019).
163. Heinemann, F., Karges, J. & Gasser, G. Critical Overview of the Use of Ru(II) Polypyridyl Complexes as Photosensitizers in One-Photon and Two-Photon Photodynamic Therapy. *Acc. Chem. Res.* **50**, 2727–2736 (2017).
164. Knoll, J. D. & Turro, C. Control and utilization of ruthenium and rhodium metal complex excited states for photoactivated cancer therapy. *Coord. Chem. Rev.* **282–283**, 110–126 (2015).
165. Arenas, Y. *et al.* Photodynamic inactivation of Staphylococcus aureus and methicillin-resistant Staphylococcus aureus with Ru(II)-based type I/type II photosensitizers. *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* **10**, 615–625 (2013).
166. Boca, S. C. *et al.* An ethylene-glycol decorated ruthenium(II) complex for two-photon photodynamic therapy. *Chem. Commun.* 4590–4592 (2009) doi:10.1039/B907143A.
167. Ke, H. *et al.* Responsive and mitochondria-specific ruthenium(II) complex for dual in vitro applications: two-photon (near-infrared) induced imaging and regioselective cell killing. *Chem. Commun.* **46**, 6678–6680 (2010).
168. Zhang, J. *et al.* Two-photon induced luminescence, singlet oxygen generation, cellular uptake and photocytotoxic properties of amphiphilic Ru(ii) polypyridyl–porphyrin conjugates as potential bifunctional photodynamic therapeutic agents. *Org. Biomol. Chem.* **9**, 6004 (2011).
169. Yang, Y. *et al.* Mitochondria and Mitochondrial ROS in Cancer: Novel Targets for Anticancer Therapy. *J. Cell. Physiol.* **231**, 2570–2581 (2016).
170. Trotta, A. P. & Chipuk, J. E. Mitochondrial dynamics as regulators of cancer biology. *Cell. Mol. Life Sci.* **74**, 1999–2017 (2017).

171. Figueiredo, T. L. C., Johnstone, R. A. W., Sørensen, A. M. P. S., Burget, D. & Jacques, P. Determination of Fluorescence Yields, Singlet Lifetimes and Singlet Oxygen Yields of Water-Insoluble Porphyrins and Metalloporphyrins in Organic Solvents and in Aqueous Media. *Photochem. Photobiol.* **69**, 517–528 (1999).
172. Zhou, Z. *et al.* Heterometallic Ru–Pt metallacycle for two-photon photodynamic therapy. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, 5664–5669 (2018).
173. Ogilby, P. R. Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 3181–3209 (2010).
174. Puckett, C. A. & Barton, J. K. Methods to Explore Cellular Uptake of Ruthenium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 46–47 (2007).
175. Hess, J. *et al.* Evaluation of the Medicinal Potential of Two Ruthenium(II) Polypyridine Complexes as One- and Two-Photon Photodynamic Therapy Photosensitizers. *Chem. - Eur. J.* **23**, 9888–9896 (2017).
176. Kitao, H. *et al.* DNA replication stress and cancer chemotherapy. *Cancer Sci.* **109**, 264–271 (2018).
177. Vakifahmetoglu-Norberg, H., Ouchida, A. T. & Norberg, E. The role of mitochondria in metabolism and cell death. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **482**, 426–431 (2017).
178. Zielonka, J. *et al.* Mitochondria-Targeted Triphenylphosphonium-Based Compounds: Syntheses, Mechanisms of Action, and Therapeutic and Diagnostic Applications. *Chem. Rev.* **117**, 10043–10120 (2017).
179. Chakraborty, S. *et al.* Mitochondria Targeted Protein-Ruthenium Photosensitizer for Efficient Photodynamic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 2512–2519 (2017).
180. Holland, L. K. K., Nielsen, I. Ø., Maeda, K. & Jäätelä, M. SnapShot: Lysosomal Functions. *Cell* **181**, 748-748.e1 (2020).

181. Huang, H. *et al.* Highly Charged Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes as Lysosome-Localized Photosensitizers for Two-Photon Photodynamic Therapy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 14049–14052 (2015).
182. Helmchen, F. & Denk, W. Deep tissue two-photon microscopy. *Nat. Methods* **2**, 932–940 (2005).
183. Freedman, D. A., Evju, J. K., Pomije, M. K. & Mann, K. R. Convenient Synthesis of Tris-Heteroleptic Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes. *Inorg. Chem.* **40**, 5711–5715 (2001).
184. Anderson, P. A. *et al.* Designed Synthesis of Mononuclear Tris(heteroleptic) Ruthenium Complexes Containing Bidentate Polypyridyl Ligands. *Inorg. Chem.* **34**, 6145–6157 (1995).
185. Evans, I. P., Spencer, A. & Wilkinson, G. Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 204–209 (1973) doi:10.1039/DT9730000204.
186. Powell, P. Synthesis of some 1,5-cyclooctadiene-ruthenium(II) complexes. *J. Organomet. Chem.* **65**, 89–92 (1974).
187. Burstall, F. H. 34. Optical activity dependent on co-ordinated bivalent ruthenium. *J. Chem. Soc. Resumed* 173–175 (1936) doi:10.1039/JR9360000173.
188. Spiccia, L., Deacon, G. B. & Kepert, C. M. Synthetic routes to homoleptic and heteroleptic ruthenium(II) complexes incorporating bidentate imine ligands. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1329–1341 (2004).
189. Black, D. St. C., Deacon, G. B. & Thomas, N. C. New decarbonylation reactions of carbonylruthenium(II) complexes. *Inorganica Chim. Acta* **65**, L75–L76 (1982).
190. Rutherford, T. J., Reitsma, D. A. & Keene, F. R. Stereochemistry in tris(bidentate ligand)ruthenium(II) complexes containing unsymmetrical polypyridyl ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3659–3666 (1994) doi:10.1039/DT9940003659.

191. Sullivan, B. P., Salmon, D. J. & Meyer, T. J. Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium. *Inorg. Chem.* **17**, 3334–3341 (1978).
192. Heseck, D. *et al.* Novel Synthetic Routes to Several New, Differentially Substituted Ruthenium Tris(4,4'-disubstituted-2,2'-bipyridine) Complexes. *Inorg. Chem.* **39**, 308–316 (2000).
193. Deacon, G. B. *et al.* Synthesis and structures of photodecarbonylated ruthenium(II) complexes—potential intermediates for mixed ligand complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 275–278 (1999) doi:10.1039/A808006B.
194. Strouse, G. F., Anderson, P. A., Schoonover, J. R., Meyer, T. J. & Keene, F. R. Synthesis of polypyridyl complexes of ruthenium(II) containing three different bidentate ligands. *Inorg. Chem.* **31**, 3004–3006 (1992).
195. Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, Md. K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M. & Shklover, V. Stepwise Assembly of Tris-Heteroleptic Polypyridyl Complexes of Ruthenium(II). *Inorg. Chem.* **37**, 5251–5259 (1998).
196. Wang, C.-K., Macak, P., Luo, Y. & Ågren, H. Effects of π centers and symmetry on two-photon absorption cross sections of organic chromophores. *J. Chem. Phys.* **114**, 9813–9820 (2001).
197. Cho, B. R. *et al.* Two Photon Absorption Properties of 1,3,5-Tricyano-2,4,6-tris(styryl)benzene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10039–10045 (2001).
198. Kwon, O. *et al.* Aromatic Amines: A Comparison of Electron-Donor Strengths. *J. Phys. Chem. A* **109**, 9346–9352 (2005).
199. Myung Kim, H. & Rae Cho, B. Two-photon materials with large two-photon cross sections. Structure–property relationship. *Chem Commun* 153–164 (2009) doi:10.1039/B813280A.
200. Yao, S. *et al.* Donor–Acceptor–Donor Fluorene Derivatives for Two-Photon Fluorescence Lysosomal Imaging. *J. Org. Chem.* **75**, 3965–3974 (2010).

201. Belfield, K. D., Hagan, D. J., Van Stryland, E. W., Schafer, K. J. & Negres, R. A. New Two-Photon Absorbing Fluorene Derivatives: Synthesis and Nonlinear Optical Characterization. *Org. Lett.* **1**, 1575–1578 (1999).
202. 조민주, Kim, Ja-Youn, 김재홍, Lee, Seung-Hwan & 최동훈. Heterocyclic Nonlinear Optical Chromophores Composed of Phenothiazine or Carbazole Donor and 2-Cyanomethylene-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran Acceptor. *Bull. Korean Chem. Soc.* **26**, 77–84 (2005).
203. Tian, G. *et al.* Small molecules based on diphenylamine and carbazole with large two-photon absorption cross sections and extraordinary AIEE properties. *RSC Adv.* **4**, 38939–38942 (2014).
204. Cuadro, A. M., Matia, M. P., Garcia, J. L., Vaquero, J. J. & Alvarez-Builla, J. Synthesis of N-(Aminoethyl) Azoles Under Phase Transfer Catalysis. *Synth. Commun.* **21**, 535–544 (1991).
205. Maury, O. *et al.* Design and synthesis of 4,4'- π -conjugated[2,2']-bipyridines: a versatile class of tunable chromophores and fluorophores. *New J. Chem.* **25**, 1553–1566 (2001).
206. Le Boudier, T. *et al.* Synthesis, Photophysical and Nonlinear Optical Properties of Macromolecular Architectures Featuring Octupolar Tris(bipyridine) Ruthenium(II) Moieties: Evidence for a Supramolecular Self-Ordering in a Dendritic Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12284–12299 (2003).
207. Bhowmik, P. K., Nedeltchev, A. K. & Han, H. Synthesis, optical, and thermal properties of conjugated, bispyridyl and tetrapyridyl compounds by Knoevenagel reaction. *Tetrahedron Lett.* **48**, 5383–5387 (2007).
208. Akdas-Kilig, H., Roisnel, T., Ledoux, I. & Bozec, H. L. A new class of bipyrimidine-based octupolar chromophores: synthesis, fluorescent and quadratic nonlinear optical properties. *New J. Chem.* **33**, 1470–1473 (2009).
209. Maury, O. *et al.* Synthesis, Linear, and Quadratic-Nonlinear Optical Properties of Octupolar D3 and D2d Bipyridyl Metal Complexes. *Chem. – Eur. J.* **10**, 4454–4466 (2004).

210. He, M., Ji, Z., Huang, Z. & Wu, Y. Molecular Orbital Engineering of a Panchromatic Cyclometalated Ru(II) Dye for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **118**, 16518–16525 (2014).
211. Yang, C.-H. *et al.* Electrochemical polymerization effects of triphenylamine-based dye on TiO₂ photoelectrodes in dye-sensitized solar cells. *J. Electroanal. Chem.* **631**, 43–51 (2009).
212. Wu, X., Jin, M., Xie, J., Malval, J.-P. & Wan, D. Molecular Engineering of UV/Vis Light-Emitting Diode (LED)-Sensitive Donor- π -Acceptor-Type Sulfonium Salt Photoacid Generators: Design, Synthesis, and Study of Photochemical and Photophysical Properties. *Chem. - Eur. J.* **23**, 15783–15789 (2017).
213. Bordwell pKa Table (Acidity in DMSO). <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/>.
214. Anuragdom, P., Newaz, S. S., Phanichphant, S. & Lee, T. R. Facile Horner–Emmons Synthesis of Defect-Free Poly(9,9-dialkylfluorenyl-2,7-vinylene). *Macromolecules* **39**, 3494–3499 (2006).
215. Chiang, C.-L. *et al.* Red-Emitting Fluorenes as Efficient Emitting Hosts for Non-Doped, Organic Red-Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 231–238 (2005).
216. Heterocyclic Chemistry at The Scripps Research Institute. <https://www.scripps.edu/baran/heterocycles/>.
217. Yang, X. *et al.* Aggregation-induced blue shift of fluorescence emission due to suppression of TICT in a phenothiazine-based organogel. *J. Colloid Interface Sci.* **339**, 527–532 (2009).
218. Aubert, V. Nouveaux complexes photochromes multifonctionnels pour le contrôle de l'activité en ONL et en luminescence. (Rennes 1, 2007).
219. Alessio, E. *et al.* Cis- and trans-dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) complexes (RuX₂(DMSO)₄; X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity. *Inorg. Chem.* **27**, 4099–4106 (1988).

220. Iniguez, E. *et al.* Metal–drug synergy: new ruthenium(II) complexes of ketoconazole are highly active against *Leishmania major* and *Trypanosoma cruzi* and nontoxic to human or murine normal cells. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **18**, 779–790 (2013).
221. Wu, W., Sun, J., Cui, X. & Zhao, J. Observation of the room temperature phosphorescence of Bodipy in visible light-harvesting Ru(II) polyimine complexes and application as triplet photosensitizers for triplet–triplet-annihilation upconversion and photocatalytic oxidation. *J. Mater. Chem. C* **1**, 4577 (2013).
222. McCusker, C. E. & McCusker, J. K. Synthesis and Spectroscopic Characterization of CN-Substituted Bipyridyl Complexes of Ru(II). *Inorg. Chem.* **50**, 1656–1669 (2011).
223. Lay, P. A., Sargeson, A. M., Taube, H., Chou, M. H. & Creutz, C. *Cis*-Bis(2,2'-Bipyridine- *N,N'*) Complexes of Ruthenium(III)/(II) and Osmium(III)/(II). in *Inorganic Syntheses* (ed. Shreeve, J. M.) 291–299 (John Wiley & Sons, Inc., 2007). doi:10.1002/9780470132555.ch78.
224. Zhang, L., Carroll, P. & Meggers, E. Ruthenium Complexes as Protein Kinase Inhibitors. *Org. Lett.* **6**, 521–523 (2004).
225. Sutharsan, J. *et al.* Rational Design of Amyloid Binding Agents Based on the Molecular Rotor Motif. *ChemMedChem* **5**, 56–60 (2010).
226. Pereira, M. M., Muller, G., Ordinas, J. I., Azenha, M. E. & Arnaut, L. G. Synthesis of vinylated 5,10,15,20-tetraphenylporphyrins via Heck-type coupling reaction and their photophysical properties. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1583–1588 (2002) doi:10.1039/B203910A.
227. Xu, H.-J., Zhao, Y.-Q. & Zhou, X.-F. Palladium-Catalyzed Heck Reaction of Aryl Chlorides under Mild Conditions Promoted by Organic Ionic Bases. *J. Org. Chem.* **76**, 8036–8041 (2011).
228. Hauser, S. A. *et al.* Chromophoric Lewis Base Adducts of Methyltrioxorhenium: Synthesis, Catalysis and Photochemistry. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4083–4090 (2010).
229. Li, W. *et al.* Dimethyl Sulfoxide Mediated Elimination Reactions in 3-Aryl 2,3-Dihalopropanoates: Scope and Mechanistic Insights. *J. Org. Chem.* **72**, 6016–6021 (2007).

230. Chen, G. *et al.* Synthesis and Anti-inflammatory Activity of Resveratrol Analogs. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **53**, 1587–1590 (2005).
231. Karpicz, R. *et al.* Impact of intramolecular twisting and exciton migration on emission efficiency of multifunctional fluorene-benzothiadiazole-carbazole compounds. *J. Chem. Phys.* **134**, 204508 (2011).
232. Karges, J. *et al.* Rationally designed ruthenium complexes for 1- and 2-photon photodynamic therapy. *Nat. Commun.* **11**, 3262 (2020).
233. Issberner, J., Vögtle, F., Cola, L. D. & Balzani, V. Dendritic Bipyridine Ligands and Their Tris(Bipyridine)Ruthenium(II) Chelates—Syntheses, Absorption Spectra, and Photophysical Properties. *Chem. – Eur. J.* **3**, 706–712 (1997).
234. Bourgault, M., Renouard, T., Lognoné, B., Mountassir, C. & Bozec, H. L. Synthesis and characterization of 4-alkenyl and 4,4'-dialkenyl-2,2'-bipyridyl ligands bearing π -donor substituents. *Can. J. Chem.* **75**, 318–325 (1997).
235. Coe, B. J. *et al.* Quadratic and Cubic Nonlinear Optical Properties of Salts of Diquat-Based Chromophores with Diphenylamino Substituents. *J. Phys. Chem. A* **114**, 12028–12041 (2010).
236. v. Tappeiner, H. Die photodynamische Erscheinung (Sensibilisierung durch fluoreszierende Stoffe). *Ergeb. Physiol.* **8**, 698–741 (1909).
237. Durantini, A. M., Heredia, D. A., Durantini, J. E. & Durantini, E. N. BODIPYs to the rescue: Potential applications in photodynamic inactivation. *Eur. J. Med. Chem.* **144**, 651–661 (2018).
238. Kue, C. S. *et al.* Recent strategies to improve boron dipyrromethene (BODIPY) for photodynamic cancer therapy: an updated review. *Photochem. Photobiol. Sci.* **17**, 1691–1708 (2018).
239. Salmerón, M. L. *et al.* Phenalenone-photodynamic therapy induces apoptosis on human tumor cells mediated by caspase-8 and p38-MAPK activation. *Mol. Carcinog.* **57**, 1525–1539 (2018).

240. Basu, U., Otto, S., Heinze, K. & Gasser, G. Biological Evaluation of the NIR-Emissive Ruby Analogue [Cr(ddpd)₂][BF₄]₃ as a Photodynamic Therapy Photosensitizer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 37–41 (2019).
241. Wang, J. *et al.* Dual phosphorescent dinuclear transition metal complexes, and their application as triplet photosensitizers for TTA upconversion and photodynamic therapy. *J. Mater. Chem. C* **4**, 6131–6139 (2016).
242. Ogien, J. Développement de systèmes de microscopie par cohérence optique pour l'imagerie de la peau. (Université Paris Saclay (COMUE), 2017).
243. Chase, D. T., Young, B. S. & Haley, M. M. Incorporating BODIPY Fluorophores into Tetrakis(arylethynyl)benzenes. *J. Org. Chem.* **76**, 4043–4051 (2011).
244. Mu, Y., Guo, D., Hou, Y. & Wang, S. Facile electrospinning preparation and superior luminescence properties of BODIPY composite nanofibers. *Text. Res. J.* **87**, 1795–1805 (2017).
245. Zeng, J., Naito, M., Torigoe, T., Yamanaka, M. & Kuninobu, Y. Iridium-Catalyzed ortho-C–H Borylation of Thioanisole Derivatives Using Bipyridine-Type Ligand. *Org. Lett.* **22**, 3485–3489 (2020).
246. Das, B. *et al.* A Novel Iron(II) Preferring Dopamine Agonist Chelator as Potential Symptomatic and Neuroprotective Therapeutic Agent for Parkinson's Disease. *ACS Chem. Neurosci.* **8**, 723–730 (2017).
247. Dey, S., Rühl, C. L. & Jäschke, A. Catalysis of Michael Additions by Covalently Modified G-Quadruplex DNA. *Chem. – Eur. J.* **23**, 12162–12170 (2017).
248. Myahkostupov, M. & Castellano, F. N. Synthesis and Characterization of Tris(Heteroleptic) Ru(II) Complexes Bearing Styryl Subunits. *Inorg. Chem.* **50**, 9714–9727 (2011).
249. Zhang, X. *et al.* Recent development of the transition metal complexes showing strong absorption of visible light and long-lived triplet excited state: From molecular structure design to photophysical properties and applications. *Coord. Chem. Rev.* **417**, 213371 (2020).

250. Lincoln, R. *et al.* Exploitation of Long-Lived 3IL Excited States for Metal–Organic Photodynamic Therapy: Verification in a Metastatic Melanoma Model. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17161–17175 (2013).

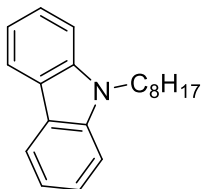
7. Annexe

Annexe I : Partie expérimentale	158
annexe II : Calculs du nombre d'électrons effectifs	180

Annexe I : Partie expérimentale

General synthetic procedure for the aldehydes

9-Octyl-9*H*-carbazole (N-octylcarbazole) (**10**)

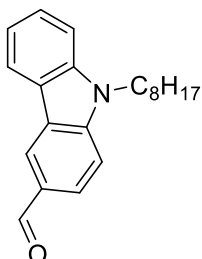


Carbazole (1.5 g, 8.98 mmol), bromooctane (3.4 mL, 19.8 mmol) and potassium hydroxide (5.0 g, 89.9 mmol) were dissolved in dimethylsulfoxide (5 mL) under argon and the mixture was heated at 80°C overnight, was allowed to cool to room temperature and the product was extracted with diethylether (3 x 120 mL) and purified by column chromatography on silica gel (heptane) to give the expected product as a brown oil. Yield: 1.84 g, 73 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.14 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.53 – 7.41 (m, 4H), 7.30 – 7.24 (m, 2H), 4.33 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.90 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.44 – 1.23 (m, 10H), 0.91 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 140.6, 125.7, 123.0, 120.5, 118.8, 108.8, 43.2, 31.9, 29.5, 29.3, 29.1, 27.4, 22.8, 14.2.

9-Octyl-9*H*-carbazole-3-carboxaldehyde (N-octylcarbaldehyde) (**3**)

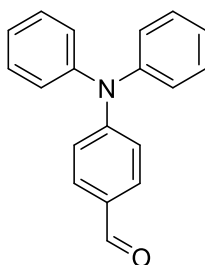


N-octylcarbazole (2.0 g, 7.16 mmol) was dissolved and stirred in dichloroethane (26 mL) at 0°C under argon. In a second Schlenk tube and under an argon atmosphere, phosphoryl chloride (0.77 mL, 8.31 mmol) was dissolved in dimethylformamide (1.83 mL, 23.6 mmol) cooled at 0°C under argon and was added to the first Schlenk tube and the mixture was stirred at 0°C for 15 min and then heated at 90°C overnight. The solution was allowed to cool to room temperature and extracted with dichloromethane (3 x 70 mL). The solvent was removed under reduced pressure and gave a greenish oily mixture which was purified by column chromatography on silica gel (heptane/DCM, 1: 0 to 3:1) to give the expected product as a white solid. Yield: 1.45 g, 66 %.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.12 (s, 1H), 8.64 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.18 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.03 (dd, *J* = 8.6, 1.5 Hz, 1H), 7.61 – 7.42 (m, 3H), 7.38 – 7.30 (m, 1H), 4.36 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.92 (p, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.46 – 1.13 (m, 10H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 191.8, 144.1, 141.2, 128.5, 127.2, 126.7, 124.0, 123.1, 123.0, 120.8, 120.3, 109.4, 109.0, 43.5, 31.8, 29.7, 29.1, 29.3, 27.3, 22.6, 14.1.

4-(diphenylamino)benzaldehyde (**1**)

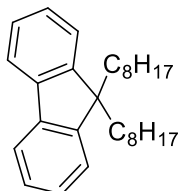


In a three-necked round-bottom flask, under an argon atmosphere, **triphenylamine** (2 g, 8.16 mmol) was dissolved in dimethylformamide (10.1 mL, 130.5 mmol) and the mixture was stirred at 0°C for 20 min. Then, phosphoryl chloride (3.80 mL, 40.8 mmol) was added dropwisely. After 4 h at 45°C, the solution was allowed to cool to room temperature, poured in water (150 mL) and neutralized with sodium carbonate. The precipitate was collected by filtration to obtain the expected product as a yellow powder. Yield: 1.91 g, 86%.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.83 (s, 1H), 7.70 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.24 – 7.15 (m, 6H), 7.04 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 191.0, 153.2, 146.0, 131.7, 130.5, 129.0, 126.8, 125.9, 118.6.

9,9'-di-n-octyl-9H-fluorene (**6**)

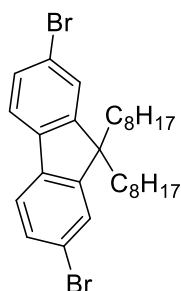


In a three-necked round-bottom flask and under an argon atmosphere, **fluorene** (10 g, 60.21 mmol), potassium hydroxide (30.1 g, 535 mmol) and bromooctane (23 mL, 133 mmol) were dissolved in dimethylsulfoxide (20 mL) and the mixture was heated at 80°C for two days. The solution was allowed to cool to room temperature and the product extracted with diethylether (3 x 120 mL) and purified by column chromatography on silica gel (heptane) to give the expected product as a brown oil. Yield: 12.78 g, 54%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.39 – 7.30 (m, 6H), 2.08 – 1.88 (m, 4H), 1.26 – 1.02 (m, 20H), 0.84 (t, 6H), 0.71 – 0.55 (m, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 151.21, 141.66, 127.51, 127.23, 123.37, 120.18, 55.56, 40.96, 32.37, 30.62, 29.80, 24.31, 23.17, 14.65.

2,7-dibromo-9,9'-di-n-octyl-9H-fluorene (7)

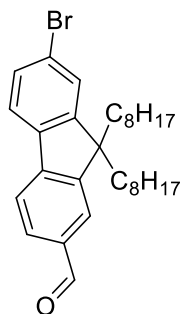


In a three-necked round-bottom flask and under an argon atmosphere, **9,9-di-n-octylfluorene** (3.1 g, 7.94 mmol), Iron(III) chloride (13 mg, 0.079 mmol) were dissolved in dry chloroform (24.5 mL) and the mixture was stirred at 0°C for 10 min. Then, bromine (0.86 mL, 16.7 mmol) was added dropwisely and the solution was stirred at 0°C for 3 h. The reaction was quenched by a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate (100 mL) and the product extracted with diethylether (3 x 150 mL) and purified by column chromatography on silica gel (heptane) to give the expected product as a white solid. Yield: 3.75 g, 86%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.59 – 7.49 (m, 2H), 7.52 – 7.40 (m, 4H), 1.99 – 1.84 (m, 4H), 1.41 – 0.94 (m, 20H), 0.85 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 0.71 – 0.55 (m, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 153.06, 139.57, 130.64, 126.69, 121.97, 121.62, 56.17, 40.62, 32.24, 30.34, 29.62, 24.11, 23.09, 14.57.

7-bromo-9,9'-di-n-octyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (8)

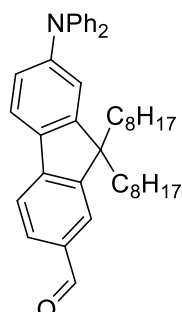


2,7-dibromo-9,9-di-n-octylfluorene (3 g, 5.5 mmol) was dissolved in freshly distilled tetrahydrofuran (20 mL) at -78°C under argon, n-BuLi (3.12 mL, 4.9 mmol) was added dropwisely and the solution was stirred at -78°C for 2 h. Then, dimethylformamide (0.33 mL, 4.2 mmol) was added and the mixture was stirred overnight and allowed to reach room temperature slowly. A saturated aqueous solution of ammonium chloride (100 mL) was added and the product extracted with diethylether (3 x 100 mL) and purified by column chromatography on silica gel (heptane/DCM, 1:0 to 8:2) to give the expected product as a white solid. Yield: 1.79 g, 66%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 10.08 (s, 1H), 7.88 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.56 – 7.48 (m, 2H), 2.09 – 1.88 (m, 4H), 1.22 – 0.96 (m, 20H), 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 0.69 – 0.49 (m, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 192.2, 154.5, 151.1, 146.3, 138.5, 135.5, 130.5, 130.4, 126.4, 123.0, 122.2, 120.0, 55.5, 40.0, 31.7, 31.5, 29.8, 29.1, 23.6, 22.6, 22.5, 14.0

7-(diphenylamino)-9,9'-di-*n*-octyl-9*H*-fluorene-2-carbaldehyde (**2**)



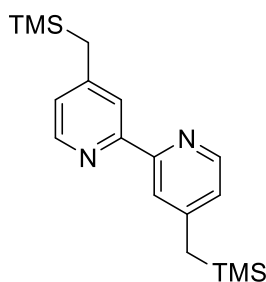
7-bromo-9,9-di-*n*-octylfluorene-2-carbaldehyde (1 g, 2.02 mmol), diphenylamine (600 mg, 3.55 mmol), palladium(II) acetate (14 mg, 0.064 mmol), tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (25 mg, 0.087 mmol) and cesium carbonate (1.86 g, 5.7 mmol) were dissolved in freshly distilled toluene (10 mL) under argon and the mixture was heated at 90 °C for two days. The solution was allowed to cool to room temperature, a saturated aqueous solution of ammonium chloride (100 mL) was added and the product extracted with ethyl acetate (3 x 70 mL). The resultant green oil was purified by column chromatography on silica gel (heptane/DCM, 8:2) to give the product as a greenish oil. Yield: 1.08 g, 92%.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 10.04 (s, 1H), 7.86 (dd, *J* = 5.9, 1.5 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.68 (dd, *J* = 8.3, 0.5 Hz, 1H), 7.31 (dd, *J* = 8.5, 7.3 Hz, 4H), 7.18 – 7.13 (m, 4H), 7.12 – 7.08 (m, 2H), 7.05 (dd, *J* = 8.3, 1.9 Hz, 2H), 2.04 – 1.84 (m, 4H), 1.29 – 1.04 (m, 20H), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 7H), 0.65 (q, *J* = 5.8 Hz, 1H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 153.8, 151.4, 149.0, 147.7, 147.5, 134.7, 134.6, 134.1, 130.8, 129.4, 124.5, 123.2, 122.9, 122.8, 121.8, 119.2, 118.32, 55.2, 40.1, 34.2, 31.8, 30.0, 29.3, 29.2, 23.9, 22.7, 22.4, 14.2.

General synthetic procedure for the bipyridines

4,4'-Bis[(trimethylsilyl)methyl]-2,2'-bipyridine (**12**)



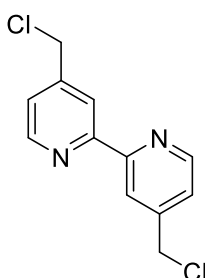
Diisopropylamine (1.90 mL, 13.6 mmol) in tetrahydrofuran (18 mL) under argon was stirred at -78 °C and *n*-BuLi (1.6 M in hexanes, 6.52 mL, 10.3 mmol) was added. The mixture was stirred at -78 °C for 20

min and a solution of 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (1 g, 5.4 mmol) in tetrahydrofuran (24 mL) was added dropwise to the LDA solution. The brown mixture was stirred at -78 °C for an additional 20 min, was warmed to -10 °C for 25 min and chlorotrimethylsilane (1.8 mL, 14.1 mmol) was added. Then, after 10 ~ 15 sec, then the mixture was quenched with ethanol (5 mL) and 100 mL of a saturated aqueous solution of sodium carbonate was added to the cold reaction mixture. The product was extracted with ethyl acetate (2 x 150 mL) to give the product as a white solid. Yield: 1.65 g, 93%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.46 (d, $J = 5$ Hz, 2H), 8.05 (s, 2H), 6.94 (d, $J = 5.01$ Hz, 2H), 2.21 (s, 4H), 0.04 (s, 18H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 155.5, 150.8, 148.3, 123.0, 120.4, 27.1, -2.2.

4,4'-Bis(chloromethyl)-2,2'-bipyridine (**13**)

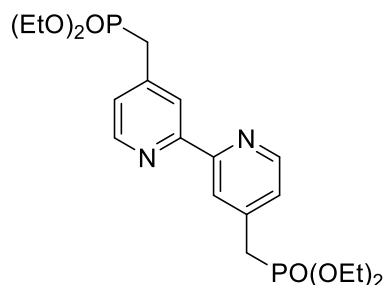


4,4'-Bis[(trimethylsilyl)methyl]-2,2'-bipyridine (2 g, 6.1 mmol), cesium fluoride (3.7 g, 24.4 mmol) and hexachloroethane (5.8 g, 24.4 mmol) were dissolved in acetonitrile (40 mL) under argon and the mixture was heated at 60 °C overnight. The solution was allowed to cool to room temperature and the product was extracted with ethyl acetate (2 x 150 mL) and purified by column chromatography on silica gel (heptane/ EtOAc, 1:0 to 8:2) to give the product as a white solid. Yield: 1.11 g, 72%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.70 (d, $J = 4.62$ Hz, 2H), 8.43 (s, 2H), 7.38 (dd, $J = 5.0$; 1.9 Hz, 2H), 4.63 (s, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 155.8, 149.4, 146.7, 122.8, 120.1, 43.9.

4,4'-Bis(diethylphosphonomethyl)-2,2'-bipyridine (**14**)



4,4'-Bis(chloromethyl)-2,2'-bipyridine (0.540 g, 2.1 mmol) and NaI (10 mg, mmol) were dissolved in freshly distilled triethylphosphite (7.1 mL, 42.9 mmol) under argon and the mixture was heated at 160°C overnight. The solvent was removed under vacuum and 80 mL of a saturated aqueous solution of sodium chloride was added. The product was extracted with ethyl acetate (2 x 100 mL) to give a

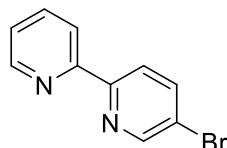
brownish solid which was purified by column chromatography on silica gel (ethyl acetate/acetone, 1:0 to 0:1) to yield the expected product as a brown solid. Yield: 460 mg, 46%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.61 (d, J = 6 Hz, 2H), 8.34 (s, 2H), 7.33 (dd, J = 6.0, 3.0 Hz, 2H), 4.14 (quint, J = 6 Hz, 8H), 3.29 (d, J = 21 Hz, 4H), 1.31 (t, 12H)

¹³C NMR (121.50 MHz, CDCl₃) 155.8, 149.2, 142.2, 124.9, 122.5, 62.4, 33.1, 16.4.

³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 24.41

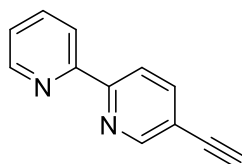
5-Bromo-2,2'-bipyridine (**L1**)



To a 100 mL two-necked flask, 2-(tributylstannyl)pyridine (1 g, 2.7 mmol), 2,5-dibromopyridine (772 mg, 3.3 mmol), Pd(PPh₃)₄ (75.3 mg, 0.07 mmol), and p-xylene (6 mL) were added. The mixture was stirred at 120 °C for 24 h. After cooling to room temperature, aq. NaOH (2.0 M, 7.1 mL) was added and the organic materials were extracted with toluene. The combined organic layer was dried over MgSO₄, filtered, and the solvents removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (C₇/EtOAc = 5/1, v/v) to afford 5-bromo-2,2'-bipyridine. Yield: 513 mg, 80%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.72 (d, 1H), 8.69 (d, 1H), 8.38 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.80 (td, 1H), 7.32 (d, 1H)

4-Ethynyl-2,2'-bipyridine (**B-3**)



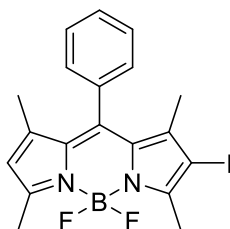
Under argon atmosphere, compound 1 (1.5 g, 6.4 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (44.8 mg, 0.064 mmol), PPh₃ (33.5 mg, 0.128 mmol) were dissolved in a mixture of THF and diisopropylamine (37.5 mL for each). The flask was vacuumed and back-filled with Ar for three times, CuI (24.3 mg, 0.128 mmol) were added. After stirring, trimethylsilylacetylene (689 mg, 7.01 mmol) was added via syringe. The mixture was then heated to 88 °C for 8 h. The solvent was removed under reduced pressure, water was added and the mixture was extracted with dichloromethane. The combined organic layer was dried over anhydrous MgSO₄. After removal of the solvent, the crude product was purified with column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂: C₇ = 5:1, v/v), colorless liquid was obtained. Tetrabutylammonium fluoride (21.7 mmol, 21.7 mL, 1 mol/L) was added to a solution of the above trimethylsilane protected intermediate (1.37 g, 5.4 mmol) in THF (100 mL), and the solution was stirred at room temperature under argon for 5 h. CH₂Cl₂ (100 mL) and water (50 mL) were added. The organic layer was separated, and the aqueous

layer was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄. After filtration, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by passing through a silica plug using CH₂Cl₂/C₇ (5:1, v/v) as eluent to give a white solid. Yield: 905 mg, 92%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.78 (s, 1H), 8.69 (d, 1H, J = 3.5 Hz), 8.40–8.39 (m, 2H), 7.90 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 7.83 (t, 1H, J = 8.0 Hz) 7.40 (m, 1H), 3.31 (s, 1H).

General synthetic procedure for the BODIPYs

2-Iodo-1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-4,4-difluoroboradiazaindacene (**A-2**)

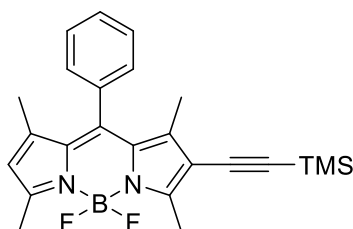


At 10-15 °C, N-iodo-succinimid (NIS) (117 mg, 0.52 mmol) in anhydrous CH₂Cl₂ (14 mL) was added dropwise into a solution of **A-1** (168 mg, 0.518 mmol) in CH₂Cl₂ (7 mL) within ca. 1 h. After the addition, the reaction mixture was allowed to stir at room temperature for 1 h. The reaction mixture was then concentrated under reduced pressure, and the crude product was purified by silica gel column chromatography (C₇/CH₂Cl₂, 2:1, v/v). The second band was collected to give the product as a red solid. Yield (98 mg, 42 %)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51-7.48(m, 3H), 7.27-7.25 (m, 2H), 6.04 (s, 1H), 2.63 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 1.38 (s, 6H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 157.9, 154.7, 145.3, 143.4, 141.7, 135.0, 132.0, 131.1, 129.8, 129.5, 129.4, 128.0, 122.5, 84.4, 16.8, 16.0, 14.9, 14.7.

2-Trimethylsilylethynyl-1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-4,4-difluoroboradiazaindacene (**A-3**)



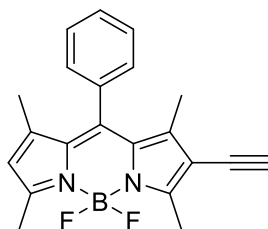
Bodipy **A-2** (0.098 g, 0.22 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4.6 mg, 0.0065 mmol), and CuI (2.5 mg, 0.013 mmol) and PPh₃ (3.4 mg, 0.013 mmol) were dissolved in THF (8 mL) and *i*Pr₂NH (8 mL). The mixture was degassed with Ar for 45 min. TMSA (0.12 mL, 0.87 mmol) was added to the solution and the resulting mixture was stirred overnight at 50 °C. Upon completion, the mixture was evaporated to

dryness and the crude product was dissolved in CH₂Cl₂ and then passed through a pad of silica to remove insoluble material. The filtrate was evaporated to dryness and the crude product was chromatographed on silica (1:1C₇/CH₂Cl₂). Yield: 39.9 mg, 44%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52-7.50 (m, 3H), 7.28-7.26 (m, 2H), 6.06 (s,1H), 2.62 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 0.23 (s, 9H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 158.5, 156.9, 145.7, 143.8, 143.1, 135.2, 133.2,130.6, 129.9, 129.8, 128.5, 122.8, 115.8, 101.5, 98.2, 15.1, 14.9, 13. 8,13.5, 0.5

2-Ethynyl-1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-4,4-difluoroboradiazaindacene (**A-4**)

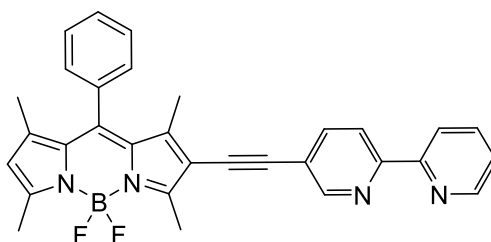


Bodipy **A-3** (0.046 g, 0.11 mmol) and K₂CO₃ (0.151 g, 1.09 mmol) were dissolved in THF (3 mL) and MeOH (3 mL) and then stirred for 15 min. The product mixture was evaporated to dryness, and the crude product was dissolved in CH₂Cl₂ and then passed through a pad of silica to remove excess K₂CO₃. The filtrate was evaporated to dryness and the crude product was chromatographed on silica (1:1 C₇/CH₂Cl₂). Yield: 5 mg, 13%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53-7.50 (m, 3H), 7.28-7.26 (m, 2H), 6.08 (s, 1H), 3.37 (s, 1H), 2.62 (s, 3H), 2.55 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.41 (s, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 158.9, 156.6, 146.0, 144.0, 143.1, 135.0, 133.2, 130.3, 129.9, 129.8, 128.4, 122.9, 114.3, 84.0, 76.8, 15.1, 14.9, 13.6, 13.

Ligand **L2**



Under Ar atmosphere, Bodipy **A-2** (101 mg, 0.225 mmol) and 5-ethynyl-2,2'-bipyridine (48.2 mg, 0.30 mmol) were added to the mixed solvent of THF-*i*Pr₂NH (1:1, v/v, 3 mL). The flask was vacuumed and back-filled with Ar for three times, and then Pd(PPh₃)₂Cl₂ (7.9 mg, 0.011 mmol), PPh₃ (5.9 mg, 0.022 mmol) and CuI (4.3 mg, 0.022 mmol) were added under Ar atmosphere. The mixture was refluxed for 8 h under Ar. After completion of the reaction, the mixture was cooled to RT and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified with column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂-MeOH: 300-1, v/v) to give a red purple solid. Yield: 63 mg, 47%.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.72 (s, 1H), 8.44 (s, 1H) 785 (d, 2H), 7.53-7.51 (m, 4H), 7.31-7.29 (m, 4H), 6.06 (s, 1H), 2.73 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 1.41 (s, 3H).

General synthetic procedure for the Bipyridine ligands

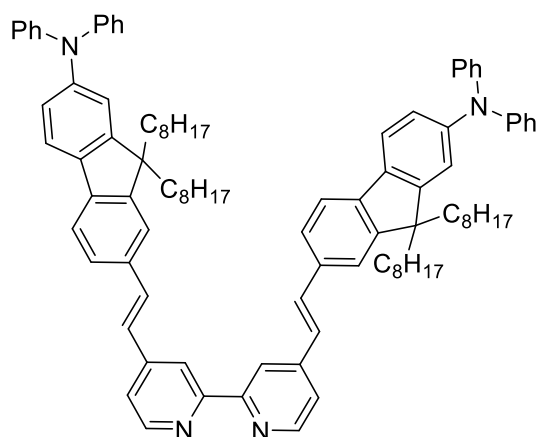
First Method:

In a Schlenk tube under an argon atmosphere, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (300 mg, 1.6 mmol) and potassium *tert*-butoxide (1.1 g, 9.8 mmol) were dissolved in freshly distilled dimethylformamide (8 mL). The mixture was heated at 70 °C for 1 h and the corresponding aldehyde (3.6 mmol) was added as a solid at 70°C and stirred for 6 h. The mixture was cooled down to room temperature and water (150 mL) was added. Then, the precipitate was collected by filtration and washed with water and diethylether (10 mL).

Second Method:

In a Schlenk tube under an argon atmosphere, 4,4'-(diethylphosphonomethyl)-2,2'-bipyridine (300 mg, 0.7 mmol) and the corresponding aldehyde (1.4 mmol) were dissolved in freshly distilled tetrahydrofuran (15 mL). In a second Schlenk tube and under argon, potassium *tert*-butoxide (443 mg, 3.9 mmol) was dissolved in freshly distilled tetrahydrofuran (8 mL) and was added to the first mixture which was stirred at room temperature for 24 h. Then, the product was extracted with ethyl acetate (3 x 80 mL) and the solvent was removed under reduced pressure to give the product as a solid.

4,4'-Bis((E)-2-(2-(diphenylamino)-9-octyl-9H-fluoren-7-yl)vinyl)-2,2'-bipyridine (L^{F})



Yield: 748 mg, 65%., second method.

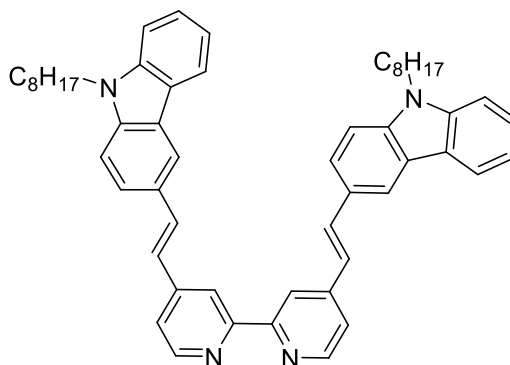
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.66 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 8.63 (s, 2H), 7.67 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H), 7.52 (m, 8H), 7.46 (dd, $J = 5.1, 1.7$ Hz, 2H), 7.26 (dd, $J = 8.6, 7.1$ Hz, 10H), 7.11 (d, $J = 7.6$ Hz, 10H), 7.02 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 2.02 – 1.81 (m, 8H), 1.25 – 1.03 (m, 40H), 0.83 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H), 0.68 (s, 8H).

¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 156.5, 152.6, 151.3, 149.5, 147.9, 147.6, 145.9, 141.9, 135.6, 134.5, 133.7, 129.2, 126.5, 125.0, 123.9, 123.3, 122.6, 121.2, 120.7, 120.5, 119.3, 119.2, 117.9, 55.0, 40.2, 31.8, 30.0, 29.3, 29.2, 23.9, 22.6, 13.9.

MALDI-TOF-MS: calc. for (C₉₆H₁₁₀N₄) *m/z* = 1319.876, found *m/z* = 1320.836.

Anal. Calcd. For C₉₆H₁₁₀N₄: C, 87.36; H, 8.40; N, 4.24. Found: C, 87.35; H, 8.47; N, 4.18.

4,4'-Bis((E)-2-(9-octyl-9*H*-carbazol-3-yl)vinyl)-2,2'-bipyridine (**L^c**)



Yield: 755 mg, 67%., first method.

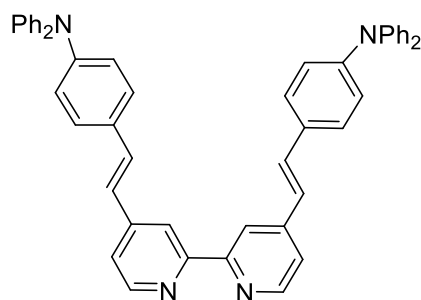
¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.71 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 8.68 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.37 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.80 (dd, *J* = 8.6, 1.7 Hz, 2H), 7.74 (d, *J* = 16.3 Hz, 2H), 7.54 – 7.48 (m, 8H), 7.32 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.27 (d, *J* = 16.4 Hz, 2H), 4.36 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1.92 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 1.48 – 1.22 (m, 20H), 0.90 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) 157.42, 157.34, 157.30, 151.81, 151.81, 151.61, 151.19, 147.70, 141.43, 141.11, 137.97, 137.92, 127.91, 127.84, 126.92, 126.31, 125.41, 124.39, 123.87, 123.31, 122.65, 120.99, 120.56, 120.31, 120.21, 119.52, 109.71, 109.59, 109.43, 42.78, 31.59, 29.7, 29.5, 29.1, 26.90, 22.34, 13.41

MALDI-TOF-MS: calc. for (C₅₄H₅₈N₄) *m/z* = 762.466, found *m/z* = 763.046.

Anal. Calcd. For C₅₄H₅₈N₄: C, 85.00; H, 7.66; N, 7.34. Found: C, 84.15; H, 7.49; N, 7.33.

4,4'-Bis((E)diphenylaminostyryl)-2,2'-bipyridine (**L^D**)



Yield: 748 mg, 69%, first method.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.62 (d, 2H), 8.49 (s, 2H), 7.44 – 6.95 (m, 34H).

¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 156.5, 149.4, 148.4, 147.3, 146.1, 132.8, 130.0, 129.3, 128.0, 124.9, 124.1, 123.4, 122.8, 120.8, 118.0.

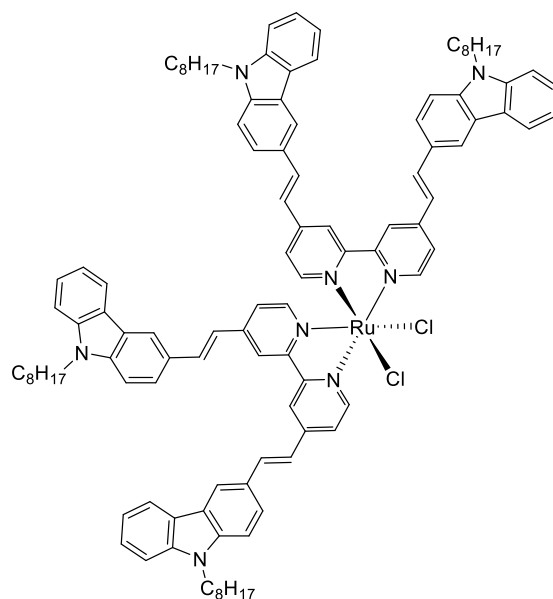
MALDI-TOF-MS: calc. for (C₅₀H₃₈N₄) *m/z* = 694.3096, found *m/z* = 694.824.

Anal. Calcd. For C₅₀H₃₈N₄: C, 86.42; H, 5.51; N, 8.06. Found: C, 85.13; H, 5.43; N, 8.15.

General synthetic procedure for Ruthenium precursors

RuCl₂(DMSO)₄ (32 mg, 0.066 mmol), the corresponding Bpy (0.131 mmol) and lithium chloride (139 mg, 3.28 mmol) were dissolved in DMF (3 mL) under argon and the mixture was stirred at reflux for 4 hours. The mixture was allowed to cool down to room temperature and poured in 40 mL of acetone and the solution was put in the freezer overnight. The precipitate was collected by filtration and washed with water, until the filtrate was colorless, and diethylether to give the expected product as a green-black solid.

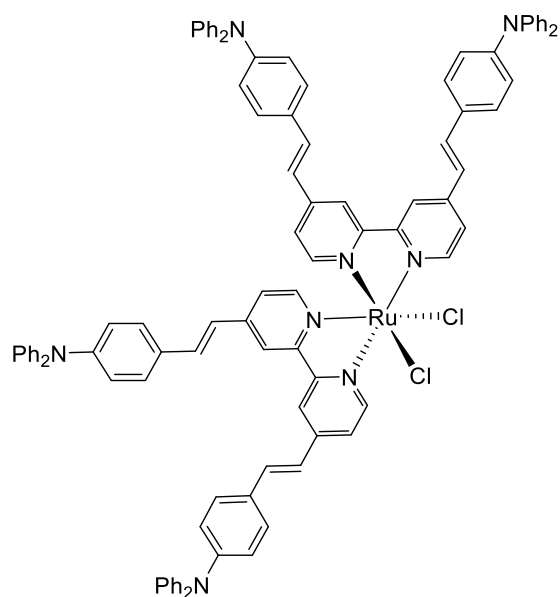
Cis-Dichlorobis(4,4'-Bis((E)-2-(9-octyl-9H-carbazol-3-yl)vinyl)-2,2'-bipyridine)ruthenium (II) ($\text{RuCl}_2(\text{L}^{\text{C}})_2$)



Yield: 78 mg, 70%

MALDI-TOF-MS: calc. for $([\text{C}_{108}\text{H}_{116}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Ru}])$ $m/z = 1696.7744$, found $m/z = 1695.894$;
 $([\text{C}_{108}\text{H}_{116}\text{ClN}_8\text{Ru}]^+)$ $m/z = 1661.8055$, found $m/z = 1661.739$.

Cis-Dichlorobis(4,4'-Bis((E)diphenylaminostyryl)-2,2'-bipyridine)ruthenium (II) ($\text{RuCl}_2(\text{L}^{\text{P}})_2$)



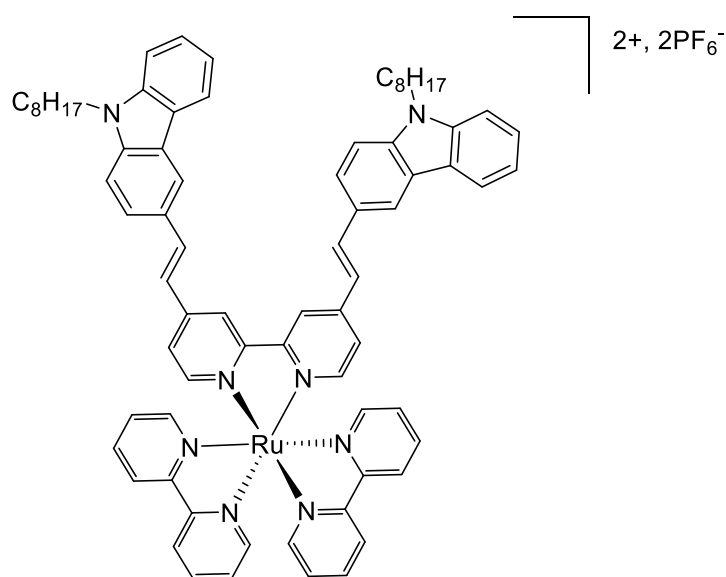
Yield: 78 mg, 70%

MALDI-TOF-MS: calc. for $[(C_{100}H_{76}Cl_2N_8Ru)]$ $m/z = 1560.4613$, found $m/z =$; $[(C_{100}H_{76}ClN_8Ru)^+]$ $m/z = 1525.4925$, found $m/z =$.

General synthetic procedure for $Ru(2,2'$ -bipyridine) $_2(L^C)(PF_6)_2$

$Ru(bpy)_2Cl_2$ (48.4 mg, 0.1 mmol) and corresponding bipyridine (0.1 mmol) were dissolved in degassed ethanol (3 mL) under argon and the mixture was heated at 90°C overnight. The mixture was allowed to cool down to room temperature and poured in heptane (150 mL) and purified by column chromatography on silica gel with several solvents mixtures (C_7/Et_2O , 1: 0 to 0: 1, v/v, Et_2O/DCM , 1: 0 to 0: 1, v/v, $DCM/(CH_3)_2CO$, 1: 0 to 0: 1, v/v and $(CH_3)_2CO/H_2O/KNO_{3sat}$, 95: 4.5: 0.5 to 90: 9.5: 0.5). Then, the product was extracted with dichloromethane and dissolved in dimethylformamide (2 mL). A saturated solution of potassium hexafluorophosphate (5 mL) was added and the precipitate collected by filtration and washed with water and diethylether to give the expected product as an orange solid.

$Ru(bpy)_2(L^C)(PF_6)_2$



Yield: 144.7 mg, 30 %.

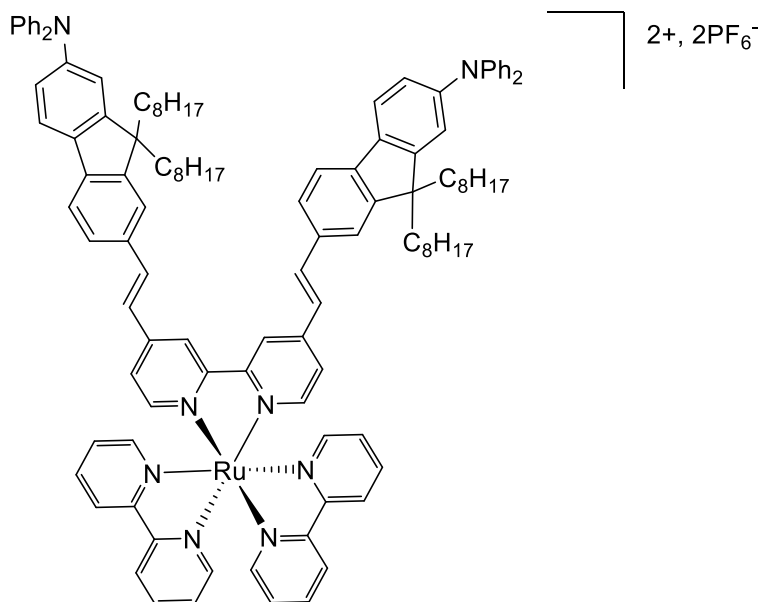
1H NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ 9.11 (s, 2H), 8.88 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 8.53 (s, 2H), 8.26 – 8.23 (m, 8H), 8.13 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 8.05 (d, $J = 16$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.90 (dd, $J = 4$ Hz, 8 Hz, 2H), 7.75 – 7.60 (m, 12H), 7.51 (d, $J = 16$ Hz, 2H), 7.30 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 4.53 (t, $J = 8$ Hz, 4H), 1.95 (m, 4H), 1.45 – 1.23 (m, 20H), 0.88 (t, $J = 8$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, acetone- d_6) δ 157.42, 157.34, 157.30, 151.81, 151.81, 151.61, 151.19, 147.70, 141.43, 141.11, 137.97, 137.92, 127.91, 127.84, 126.92, 126.31, 125.41, 124.39, 123.87, 123.31, 122.65, 120.99, 120.56, 120.31, 120.21, 119.52, 109.71, 109.59, 109.43, 42.78, 31.59, 29.7, 29.5, 29.1, 26.90, 22.34, 13.41.

MALDI-TOF-MS: calc. for $[(C_{74}H_{74}N_8F_6PRu)^+]$ $m/z = 1321.4722$, found $m/z = 1322.404$.

Anal. Calcd. For $[C_{74}H_{74}N_8F_{12}P_2Ru, 0.5CH_2Cl_2]$: C, 59.28; H, 5.01; N, 7.43. Found: C, 59.32; H, 5.52; N, 7.07.

$Ru(bpy)_2(L^F)(PF_6)_2$



Yield: 20 mg, 12 %.

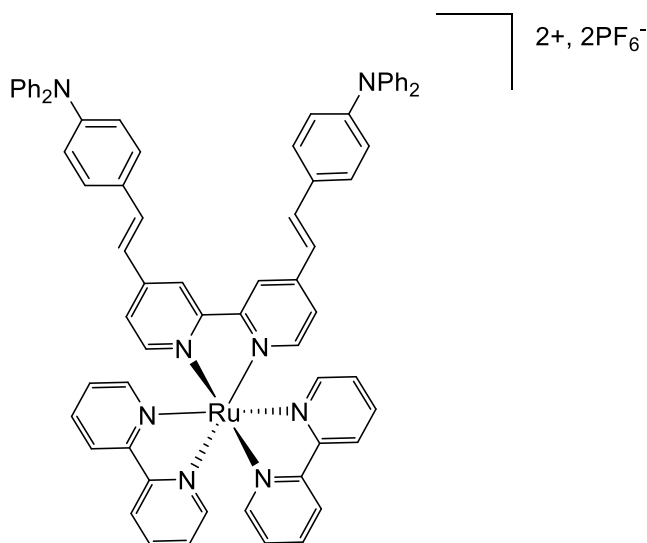
1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.54 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 8.46 (d, $J = 8.2$ Hz, 6H), 8.08 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H), 7.85 (dd, $J = 5.8, 1.3$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H), 7.66 – 7.59 (m, 6H), 7.54 – 7.47 (m, 10H), 7.27 (t, $J = 7.7$ Hz, 10H), 7.10 (d, 6H), 7.03 (m, $J = 6.7, 6.1$ Hz, 6H), 2.02 – 1.81 (m, 8H), 1.25 – 1.03 (m, 40H), 0.83 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H), 0.68 (s, 8H).

^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 156.8, 156.8, 156.7, 152.8, 151.5, 151.2, 151.2, 150.7, 148.0, 147.8, 147.8, 147.4, 143.2, 137.9, 137.9, 137.8, 135.1, 133.4, 129.1, 128.0, 127.9, 127.3, 124.1, 124.1, 124.0, 123.1, 122.7, 122.1, 121.7, 120.7, 120.7, 119.4, 118.8, 55.1, 40.1, 31.7, 29.9, 29.3, 29.2, 23.9, 22.6, 13.8.

MALDI-TOF-MS: calc. for $[(C_{116}H_{126}N_8F_6PRu)^+]$ $m/z = 1877.8791$, found $m/z = 1879.2596$.

Anal. Calcd. For $[C_{116}H_{126}N_8F_{12}P_2Ru], CH_2Cl_2$: C, 66.64; H, 6.12; N, 5.32. Found: C, 66.62; H, 5.97; N, 5.21.

Ru(bpy)₂(L^D)(PF₆)₂



Yield: 73 mg, 36 %.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.54 (s, 2H), 8.46 (d, *J* = 6 Hz, 4H), 8.10 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 7.86 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.59 – 7.48 (m, 14H), 7.34 (t, *J* = 5.6 Hz, 8H), 7.17 – 7.12 (m, 14H), 7.27 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 156.66, 156.49, 151.43, 149.28, 147.54, 146.91, 137.79, 129.48, 128.86, 128.63, 125.26, 123.94, 123.75, 121.92, 121.15.

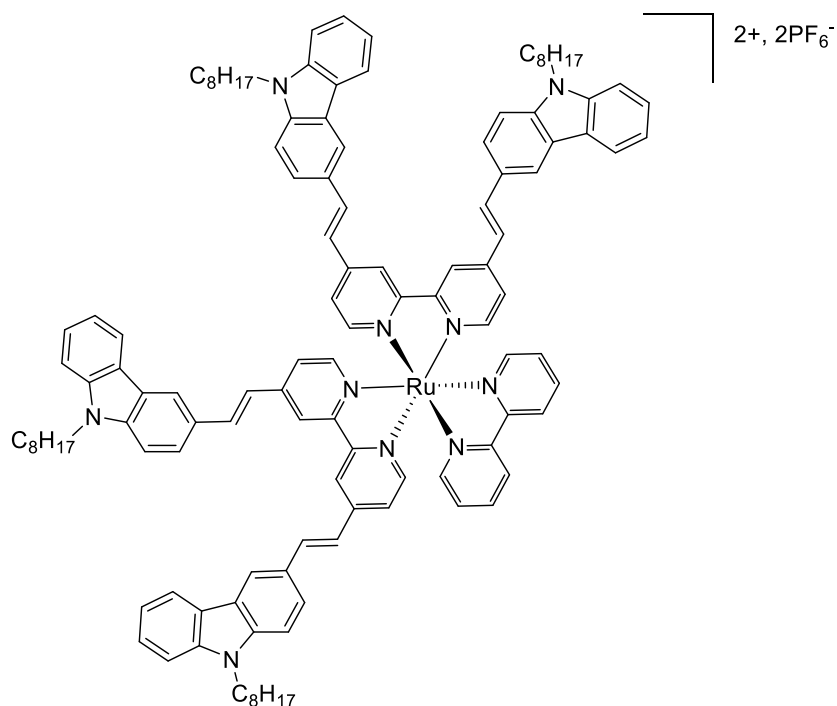
MALDI-TOF-MS: calc. for [(C₇₀H₅₄N₈F₆PRu)⁺] *m/z* = 1253.3157, found *m/z* = 1257.729

Anal. Calcd. For [C₇₀H₅₄N₈F₁₂P₂Ru]: C, 60.13; H, 3.89; N, 8.01. Found: C, 59.77; H, 3.86; N, 7.90.

General synthetic procedure for Ru(bpy)(Ligand)₂(PF₆)₂

Ru(bpy)Cl₂(DMSO)₂ (35 mg, 0.072 mmol) and corresponding bipyridine (0.144 mmol) were dissolved in a degassed dimethylformamide (3 mL) under argon and the mixture was heated at 90°C for two days. The reaction mixture was allowed to cool down to room temperature and poured in heptane (195 mL) and dichloromethane (5 mL) and purified by column chromatography on silica gel with several solvents mixtures (C₇/Et₂O, 1: 0 to 0: 1, v/v, Et₂O/DCM, 1: 0 to 0: 1, v/v, DCM/(CH₃)₂CO, 1: 0 to 0: 1, v/v and (CH₃)₂CO/H₂O/KNO_{3sat}, 95: 4.5: 0.5 to 90: 9.5: 0.5). Then the product was extracted with dichloromethane and dissolved in dimethylformamide (2 mL). A saturated solution of potassium hexafluorophosphate (5 mL) was added and the precipitate was collected by filtration and washed with water and diethylether to give the expected product as a red solid

$\text{Ru}(\text{bpy})(\text{L}^{\text{C}})_2(\text{PF}_6)_2$



Yield: 96 mg, 74 %.

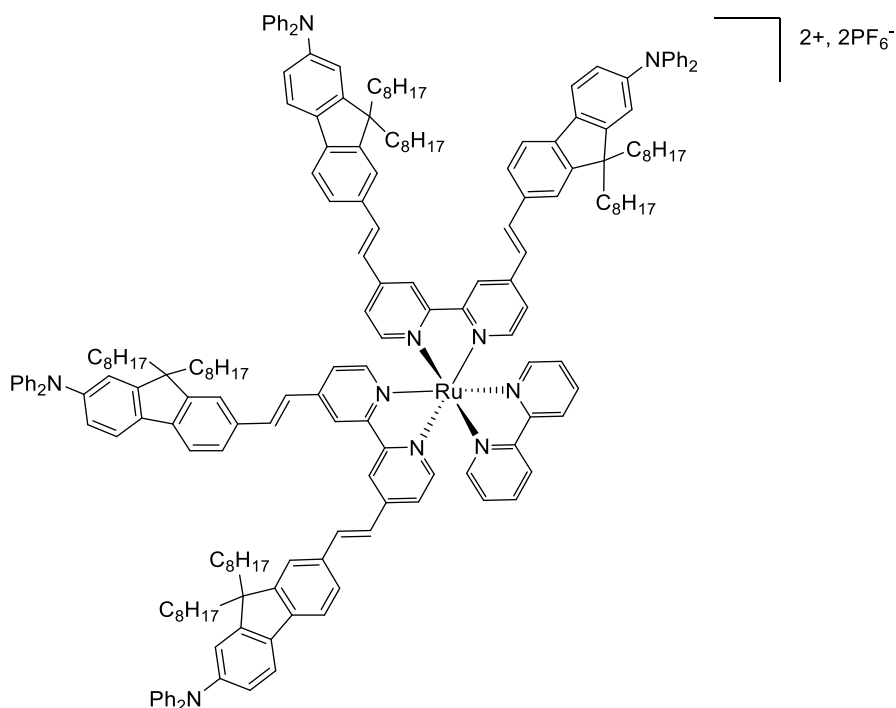
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, acetone- d_6) δ 9.13 (s, 4H), 8.90 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 8.55 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 8.29-8.20 (m, 8H), 8.11 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J = 4$ Hz, 2H), 7.92 (t, $J = 8$ Hz, 4H), 7.79-7.74 (m, 4H), 7.72-7.62 (m, 10H), 7.56-7.48 (m, 8H), 7.30-7.25 (m, 4H), 4.53 (m, 8H), 1.94 (m, 8H), 1.42-1.24 (m, 40H), 0.87 (t, $J = 8$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, acetone- d_6) δ 151.22, 141.44, 141.12, 126.94, 126.32, 125.40, 123.32, 122.63, 121.06, 120.51, 120.29, 119.53, 109.72, 42.78, 31.59, 31.57, 26.91, 22.35, 22.33, 13.42, 13.40.

MALDI-TOF-MS: calc. for $([\text{C}_{118}\text{H}_{124}\text{N}_{10}\text{F}_6\text{PRu}]^+)$ $m/z = 1927.8696$, found $m/z = 1929.8841$.

Anal. Calcd. For $[\text{C}_{118}\text{H}_{124}\text{N}_{10}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}]$: C, 68.36; H, 6.03; N, 6.76. Found: C, 67.44; H, 5.86; N, 6.94.

Ru(bpy)(LF)₂(PF₆)₂



Yield: 33 mg, 29 %.

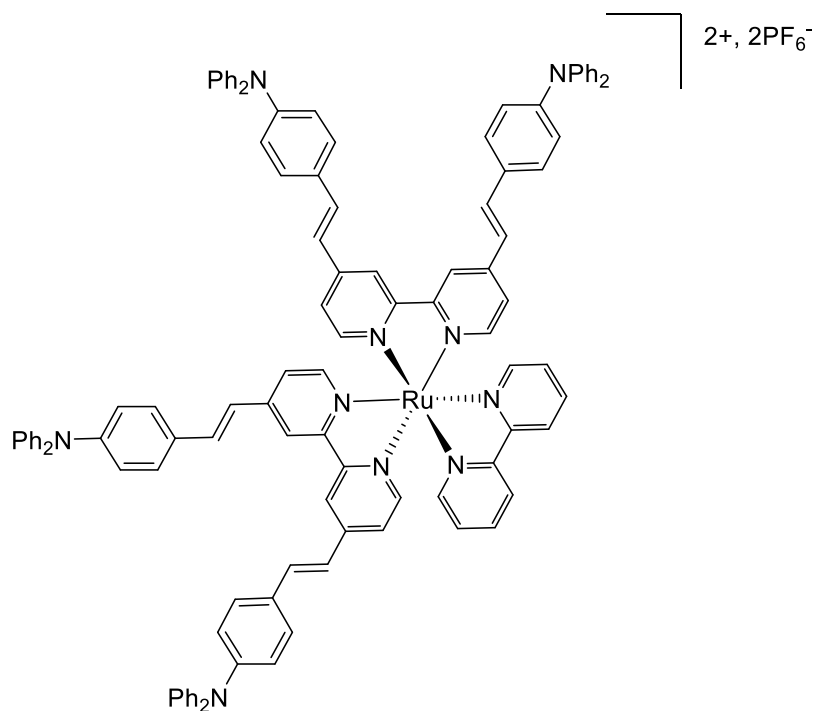
¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.62 (s, 4H), 8.51 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8.14 (t, *J* = 9 Hz, 2H), 7.93 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.67 – 7.52 (m, 30H), 7.38 – 7.27 (m, 20H), 7.17 (m, 20H), 7.10 – 7.02 (m, 10H), 2.02 – 1.81 (m, 16H), 1.25 – 1.03 (m, 80H), 0.83 (t, *J* = 6.9 Hz, 24H), 0.68 (s, 16H).

¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 157.09, 152.86, 151.51, 150.73, 147.98, 147.88, 143.20, 137.59, 135.24, 133.54, 129.20, 127.30, 124.06, 123.20, 122.77, 120.78, 119.46, 118.93, 40.18, 31.80, 29.97, 29.32, 29.22, 23.92, 22.61, 18.35.

MALDI-TOF-MS: calc. for [(C₂₀₂H₂₂₈N₁₀F₆PRu)⁺] *m/z* = 3042.6906, found *m/z* = 3044.0561.

Anal. Calcd. For [C₂₀₂H₂₂₈N₁₀F₁₂P₂Ru], 1.5 CH₂Cl₂: C, 73.73; H, 7.03; N, 4.23. Found: C, 73.18; H, 7.22; N, 4.12.

$\text{Ru}(\text{bpy})(\text{L}^{\text{D}})_2(\text{PF}_6)_2$



Yield: 45 mg, 68 %.

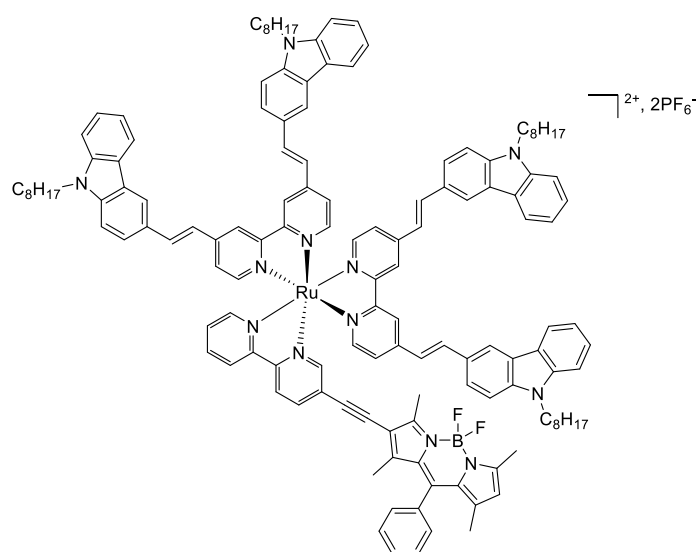
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.42 (s, 4H), 8.36 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.50 – 7.41 (m, 20H), 7.35 – 7.26 (m, 20H), 7.28 – 7.23 (m, 24H), 6.95 (d, *J* = 6.8 Hz, 8H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ 156.78, 149.00, 146.70, 135.62, 129.39, 129.32, 129.32, 128.64, 128.32, 128.32, 125.30, 124.97, 124.97, 123.85, 123.85, 123.53, 121.38, 121.38, 121.28, 119.98.

MALDI-TOF-MS: calc. for ([C₁₁₀H₈₄N₁₀F₆PRu]⁺) *m/z* = 1791.5166, found *m/z* = 1793.365.

Anal. Calcd. For [C₁₁₀H₈₄N₁₀F₁₂P₂Ru], 1.5 CH₂Cl₂: C, 64.75; H, 4.26; N, 6.81. Found: C, 64.36; H, 4.67; N, 6.83.

Ru(L2)(Lc)2(PF6)2



Ru(L^c)Cl₂ (102 mg, 0.060 mmol) and ligand **L2** (45.4 mg, 0.090 mmol) were dissolved in a degassed DMF-DCE (1:1, v/v, 4 mL) under argon and the mixture was heated at 130°C for two days. The reaction mixture was allowed to cool down to room temperature. The crude was purified by column chromatography on silica gel with several solvents mixture (Et₂O, Et₂O:DCM, 1:1, v/v, Et₂O:acetone, 1:1, v/v, acetone, acetone:H₂O:KNO₃, 95:4.5:0.5, v/v/v). Then the product was extracted with dichloromethane and dissolved in dimethylformamide (2 mL). A saturated solution of potassium hexafluorophosphate (5 mL) was added and the precipitate was collected by filtration and washed with water and a small amount of diethylether to give the expected product as a red solid. Yield: 19 mg, 10%.

¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆) δ 9.23 (s, 4H), 8.82 (m, 3H), 8.56 (s, 4H), 8.29-8.25 (m, 7H), 8.17-8.10 (m, 10H), 7.80 (m, 4H), 7.75-7.57 (m, 14H), 7.52-7.49 (m, 8H), 7.28 (t, 6H), 6.26 (s, 1H), 4.51 (t, 8H), 2.54 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 1.85 (8H), 0.89 (m, 12H).

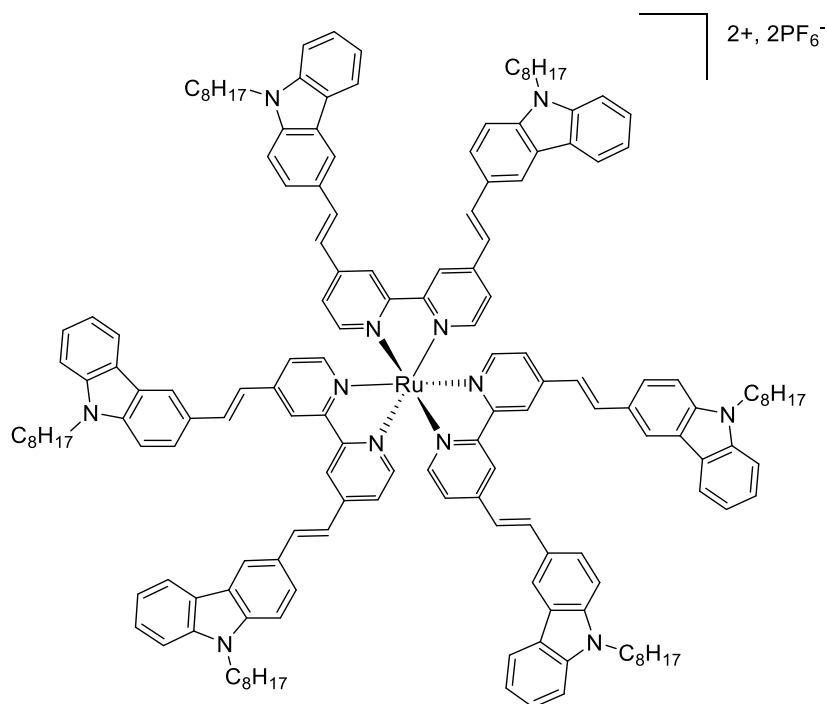
¹⁹F NMR (376 MHz, acetone-d₆) δ -145.8 (q).

¹¹B NMR (128 MHz, acetone-d₆) δ 0.5 (t).

General synthetic procedure for Ru(Ligand)₃(PF₆)₂

RuCl₂(DMSO)₄ (20.5 mg, 0.042 mmol) and corresponding bipyridine (0.131 mmol) were dissolved in a degassed dimethylformamide (3 mL) under argon and the mixture was heated at 90°C for one day and 130°C for two days. After the solution cooled to room temperature and poured in heptane (195 mL) and dichloromethane (5 mL) and purified by column chromatography on silica gel with several solvents mixtures (C₇/Et₂O, 1: 0 to 0: 1, v/v, Et₂O/DCM, 1: 0 to 0: 1, v/v, DCM/(CH₃)₂CO, 1: 0 to 0: 1, v/v and (CH₃)₂CO/H₂O/KNO_{3sat}, 95: 4.5: 0.5 to 90: 9.5: 0.5). Then, the product was extracted with dichloromethane and dissolved in dimethylformamide (2 mL). A saturated solution of potassium hexafluorophosphate (5 mL) was added and the precipitate was collected by filtration and washed with water and diethylether to give the expected product as a dark red solid

$\text{Ru}(\text{L}^{\text{C}})_3(\text{PF}_6)_2$



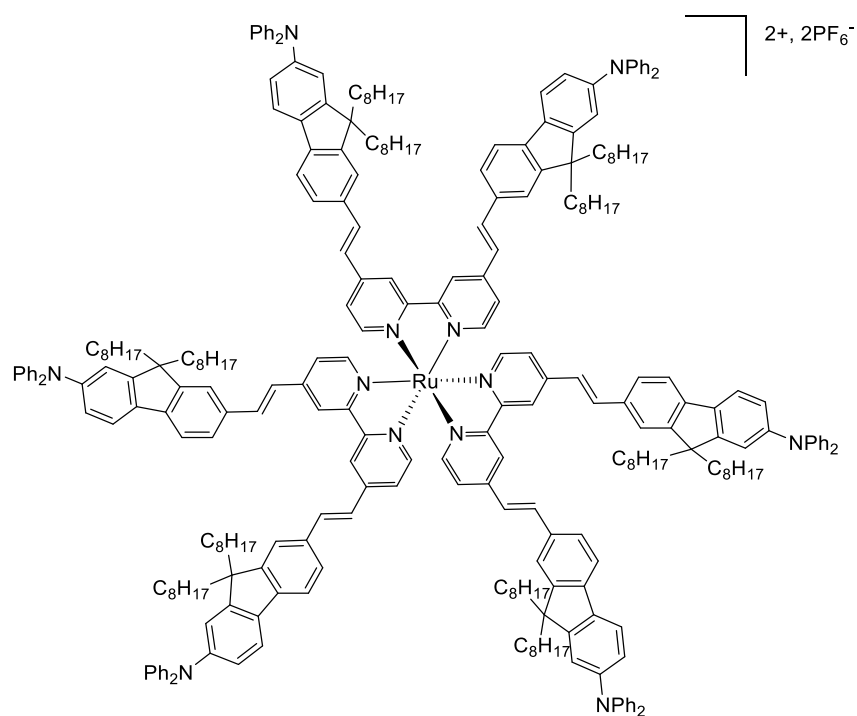
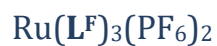
Yield: 68 mg, 60 %.

¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆) δ 9.20 (s, 6H), 8.51 (s, 6H), 8.20 (d, *J* = 6 Hz, 5H), 8.17 (d, *J* = 9 Hz, 5H), 8.10 (d, *J* = 15 Hz, 6H), 7.91 (d, *J* = 9 Hz, 5H), 7.84 (d, *J* = 6 Hz, 7H), 7.73 (d, *J* = 6 Hz, 6H), 7.69 (d, *J* = 9 Hz, 6H), 7.55 (d, *J* = 6 Hz, 7H), 7.53 (d, *J* = 15 Hz, 6H), 7.31 (t, *J* = 6 Hz, 7H), 4.53 (t, *J* = 6 Hz, 12H), 1.93 (q, *J* = 7.1 Hz, 12H), 1.48 – 1.22 (m, 60H), 0.90 (d, *J* = 7.0 Hz, 18H).

¹³C NMR (101 MHz, acetone-d₆) δ 147.41, 141.42, 141.10, 127.13, 126.97, 125.37, 123.31, 122.63, 120.28, 119.52, 109.73, 109.61, 42.79, 31.68, 31.58, 26.90, 22.40, 22.34, 13.41, 13.25.

MALDI-TOF-MS: calc. for ([C₁₆₂H₁₇₄N₁₂F₆PRu]⁺) *m/z* = 2534.2670, found *m/z* = 2538.8442.

Anal. Calcd. For [C₁₆₂H₁₇₄N₁₂F₁₂P₂Ru].2C₇H₁₆.3.5CH₂Cl₂: C, 67.88; H, 6.76; N, 5.30. Found: C, 68.77; H, 6.68; N, 5.28.



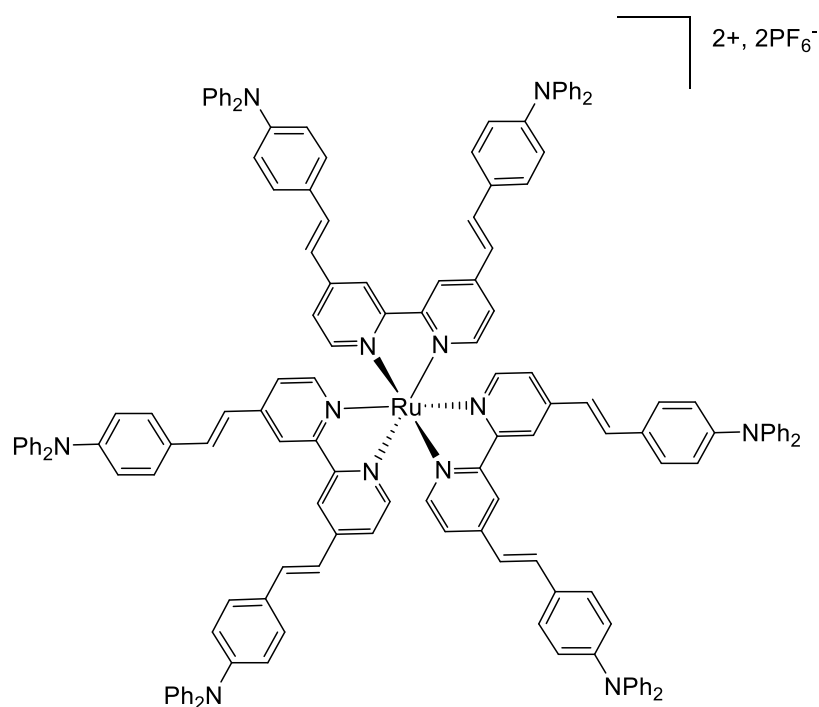
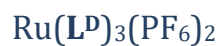
Yield: 41 mg, 38 %.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.65 (s, 6H), 7.81 – 7.60 (m, 48H), 7.40 – 7.28 (m, 36H), 7.17 – 7.03 (m, 36H), 2.02 – 1.80 (m, 24H), 1.25 – 1.03 (m, 120H), 0.83 (t, *J* = 8 Hz, 36H), 0.68 (s, 24H).

¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 157.08, 152.89, 151.56, 147.99, 147.88, 147.16, 143.21, 137.60, 135.23, 133.52, 129.20, 127.30, 124.07, 123.93, 123.20, 122.78, 121.77, 120.79, 119.46, 118.93, 40.17, 31.80, 29.97, 29.68, 29.31, 29.21, 23.91, 22.61, 13.85.

MALDI-TOF-MS: calc. for ([C₂₈₈H₃₃₀N₁₂F₆PRu]⁺) *m/z* = 4206.4983, found *m/z* = 4206.2824.

Anal. Calcd. For [C₂₈₈H₃₃₀N₁₂F₆P₂Ru], 1.5 CH₂Cl₂: C, 77.63; H, 7.50; N, 3.76. Found: C, 77.20; H, 7.80; N, 3.46.



Yield:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.55 (s, 6H), 7.66 (d, $J = 5.8$ Hz, 6H), 7.56 (d, $J = 16.0$ Hz, 6H), 7.53 (d, $J = 7.6$ Hz, 12H), 7.46 (d, $J = 5.8$ Hz, 6H), 7.33 (t, $J = 7.1$ Hz, 24H), 7.15 (m, 24H), 7.14 (m, 12H), 7.13 (d, $J = 16.0$ Hz, 6H), 7.04 (d, $J = 7.6$ Hz, 12H).

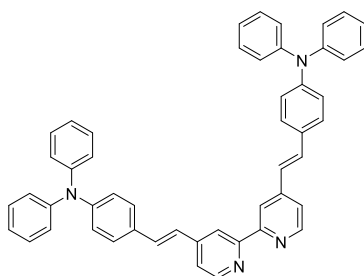
$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 156.99, 150.29, 149.49, 147.20, 146.92, 136.43, 129.45, 128.70, 128.46, 125.38, 124.00, 123.46, 121.73, 121.69, 120.95.

MALDI-TOF-MS: calc. for $([\text{C}_{150}\text{H}_{114}\text{N}_{12}\text{F}_6\text{PRu}]^+)$ $m/z = 2329.7975$, found $m/z = 2329.2915$.

Anal. Calcd. For $[\text{C}_{150}\text{H}_{114}\text{N}_{12}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}]$, CH_2Cl_2 : C, 70.83; H, 4.57; N, 6.56. Found: C, 70.23; H, 4.47; N, 6.74.

annexe II : Calculs du nombre d'électrons effectifs

Exemple de calculs pour le ligand L^D



$$\sigma_{EN} = \frac{\sigma_{max}}{N_{eff}^2} \quad \text{or} \quad N_{eff} = \sqrt{\sum_i N_i^2}$$

A = 2, nombre de chemin donneur-accepteur

B = 14, nombre d'électron- π dans un chemin donneur-accepteur

C = 6, nombre d'électron- π dans un motif phényl

D = 4, nombre de phényl

$$N_{eff} \sqrt{A * B^2 + C^2 * D} = 23.1$$

Exemple de calcul pour le complexe [Ru(L^D)(bpy)₂]²⁺

$$N_{eff} \sqrt{A * B^2 + C^2 * D + E^2 * F + G^2} = 28.7$$

A = 2, nombre de chemin donneur-accepteur

B = 14, nombre d'électron- π dans un chemin donneur-accepteur

C = 6, nombre d'électron- π dans un motif phényl

D = 4, nombre de phényl

E = 6, nombre d'électron dans un motif pyridine

F = 4, nombre de pyridine

G = 12, nombre d'électron des liaisons Ru-L

Titre : Design de briques moléculaires photo-actives : de la molécule aux matériaux.

Mots clés : Complexes de ruthénium, Ligands bipyridines, Absorption à deux-photons, Photophysiques, Photothérapie dynamique

Résumé : L'absorption à deux-photons est un phénomène d'optique non-linéaire dans lequel une molécule absorbe simultanément deux photons et fait l'objet d'une attention considérable en raison de ces nombreux avantages tels que le contrôle spatio-temporel, une excellente résolution tridimensionnelle, ainsi qu'une profondeur de pénétration accrue des tissus et matériaux. Ces avantages répondent aux prérequis pour des applications dans des domaines allant de la science des matériaux à la médecine avec la limitation optique, la bio-imagerie et le photothérapie dynamique. L'objectif de ces travaux est de synthétiser de nouvelles familles de complexes de ruthénium(II) et de comprendre les mécanismes photophysiques impliqués dans ces différentes familles et d'explorer la synthèse et étude d'un complexe pour la photothérapie dynamique.

La première partie de ce manuscrit est centrée sur la synthèse de nouveaux ligands de types bipyridyles et des complexes hétéro- et homoleptiques de ruthénium(II) correspondants ainsi qu'à leurs caractérisations par résonance magnétique nucléaire. Nous cherchons ensuite à comprendre l'influence des ligands sur les propriétés d'absorption à un-photon et d'émission en s'appuyant sur des études théoriques TD-DFT. Ensuite, nous tentons de faire la corrélation entre l'absorption à deux-photons et ce que nous avons observé précédemment en absorption à un-photon. Finalement, nous avons synthétisé et fait l'étude préliminaire (RMN, absorption à un-photon et émission) d'un nouveau complexe pour la photothérapie dynamique à deux-photons.

Title: Design of photoactivatable molecular bricks: from the molecule towards the materials.

Keywords: Ruthenium complexes, Bipyridines ligands, Two-photon absorption, Photophysics, Photodynamic therapy

Abstract: Two-photon absorption, in which a molecule absorbs two low energy photons of identical or different frequencies at the same time, has received considerable attention owing its advantages over one-photon based processes. These advantages include the ability for spatiotemporal control of excitation and intrinsic three-dimensional resolution together with increased penetration depth in tissues or materials, while causing less damage to material or biological samples. Such benefits meet the prerequisites for promising applications, from optical materials science to medicine such as optical limiting, bio-imaging and photodynamic therapy. The aim of this work is to synthesize three new ruthenium(II) complexes family and to understand the photo-physics involved in these models

as well as to explore the synthesis and photophysical studies of a complex for the photodynamic therapy.

The first part of this manuscript is devoted to the synthesis of three new bipyridyls ligands and their corresponding hetero- and homoleptics ruthenium(II) complexes as well as their nuclear magnetic resonance spectroscopy characterisation. We seek to understand the one-photon absorption and emission behavior of these ligands and corresponding complexes with the TD-DFT theoretical studies. Then, we try to understand the relationship between the two-photon absorption and the one-photon absorption observed previously. Finally, we synthesize and study a new ruthenium(II) complex for the two-photon photodynamic therapy