



HAL
open science

Assemblages moléculaires et supramoléculaires pour la conversion ascendante de photons

Lena Godec

► **To cite this version:**

Lena Godec. Assemblages moléculaires et supramoléculaires pour la conversion ascendante de photons. Autre. Université de Strasbourg, 2023. Français. NNT : 2023STRAF056 . tel-04468518

HAL Id: tel-04468518

<https://theses.hal.science/tel-04468518>

Submitted on 20 Feb 2024

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien

THÈSE présentée par :
Léna Godec

soutenue le : **22 Novembre 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie/Chimie supramoléculaire

**Assemblages moléculaires et
supramoléculaires pour la conversion
ascendante de photons**

THÈSE dirigée par :

Dr. CHARBONNIERE Loïc

Directeur de thèse, CNRS Strasbourg

RAPPORTEURS :

Pr. NOREL Lucie

Rapportrice externe, Université de Rennes

Dr. MAURY Olivier

Rapporteur externe, ENS Lyon

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Dr. NATRAJAN Louise

Examinatrice, Université de Manchester

A Téo

Remerciements

Car il est impossible de faire une thèse toute seule
Puisque de nombreuses personnes se sont impliquées
Je souhaite remercier toutes les pièces de ce puzzle,
Celles et ceux qui ont participé à ce projet.

A Loïc, j'adresse mes sincères remerciements
Pour sa gentillesse, son humour et sa bienveillance
Mais aussi pour son savoir, son amour des sciences
Même lorsque les résultats sont ahurissants.

Pour son écoute et sa disponibilité,
Pour m'avoir parlé de la plage, de l'Océan
Mais aussi pour toujours avoir été patient
Même les jours où je ne pouvais pas m'exprimer.

Puis, je tiens à remercier les membres du jury
Les docteurs Lucie Norel, Louise Natrajan
Et également le docteur Olivier Maury
Pour l'évaluation d'un travail épuisant.

Je remercie aussi les membres de l'équipe MAC
Nadège Hamon, en publications une vraie crack
Maryline Beyler, bien sûr Raphael Tripier
Les liens du Finistère, les conseils appréciés.

Aussi, j'exprime mes plus sincères remerciements
Envers le Docteur Carlos Platas-Iglesias
Pour les calculs de DFT, si importants
Et Stéphanie Coutin pour les études de masse.

Je souhaite remercier les membres de l'équipe SynPA
Sans eux ces trois ans n'auraient pas la même saveur
Une deuxième famille, je les aime de tout mon cœur♥
Je rigole, je préfère aller voir Shakira.

J'aimerais remercier, pour son accueil, Aline
Dès mon arrivée, le partage de recettes
Pour faire des bredele, les mains dans la farine
De maman à chef, elle peut changer de casquette.

Merci à Câlène pour ses encouragements
Lorsque le stress montait avant un séminaire,
Pour le partage quotidien de ses nombreux chants
Maintenant sacré, tous les jours un nouvel air.

Pour son humour, son incroyable répartie
Mais aussi ses invitations aux pauses café
Et oui, cette fois, c'est Clémence que je remercie
Je la vois bien un jour devenir députée. (Ou Beyoncé)

Un très grand merci pour un très grand Alexandre
Toujours disponible pour aider, pour bricoler
Même sa maison il est d'accord pour la prêter
Ses blagues sont super nulles mais laissez-vous surprendre.

J'adresse également mes remerciements à Rich
Pour ses conseils, à mes débuts au labo deux
Maintenant je sais faire la vaisselle façon British
Mais ta paillasse était quand même un peu dégoue.

Merci à toi aussi Mainak, pour ta sagesse
Même si parfois tes blagues manquent de finesse
Parce que tu as aussi souvent de bons conseils
Pour eux on peut trinquer et lever la bouteille !

A ma chère petite Charlotte, je dis mille mercis
De voisine de bureau à une super amie
Qu'est-ce que j'aurais bien pu faire sans ta présence ?
Ça aurait été plus tranquille, mais sans l'ambiance.

Tu aimes les teckels, moi je préfère les corgis
Mais comme toi ils sont toujours de bonne compagnie
Tu es comme un arc-en-ciel parmi les nuages
Mais arrête de prendre des congés pour le ménage.

Andy, pour toi j'ai regardé sur internet
J'ai recherché « Comment remercier un collègue ? »
Rien ne parlait de manger avec des baguettes
Alors cette façon de faire, je te la délègue.

Merci pour le sport au parc de la Bergerie,
Tu es un super coach, maintenant je sens mes abdos
Pour les voir, faut arrêter la fromagerie
Et pour les tractions, il y a encore du boulot.

Dans la team sport, je remercie aussi Gemma
Toujours motivée pour danser sur du Britney
Cette histoire commence avec la team Montpellier
Et maintenant on va à la salle soulever des poids. ^(enfin surtout toi)

Merci pour ces quelques sorties au Barberousse
Mais aussi pour les recommandations de SPA
Je reviendrai danser sur la table avec toi
La prochaine fois, apéro labo, soirée mousse.

Cyrille, je te souhaite encore beaucoup de SUCcès
De trouver ta place, au labo, au bord du lac
Même sans cabane, on peut trouver la liberté
Merci pour tout et n'oublie pas ton anorak.

Merci à Waygen, mon autre voisin de bureau
Venu à Strasbourg mais pas pour boire que de l'eau
Je suis fière d'avoir assisté à ton mariage
Entre toi et Lucas, ce n'était pas très sage.

Ton mari et mon ami, je le remercie
Bien sûr je vous parle de Lucas Petitpoisson
Même quand il dit que je suis un peu trop chubby
Je le pardonne c'est parce qu'il voudrait être Breton.

En vrai, Lulu, tu le sais c'était une boutade
Car c'est toi qui m'as initiée à l'escalade,
Qui supporte quand je dis « Je vais pas réussir »
Et puis avec toi, on est toujours sûr de rire !

Dans la famille SynPA, je remercie Elsa,
Elle a joué le rôle de grande sœur des tacns
Elle aime rire et surtout manger du chocolat
Pour elle, je serai prête à aller en Mayenne.

Maintenant, il est temps de remercier Kéké
Je l'ai toujours dit, c'est mon grand frère de spectro
Et pour comprendre mes données il m'a tant aidé
Mais il aime aussi donner des conseils psychos.

Je suis contente d'avoir partagé ton bureau
D'avoir assisté à tes concerts, tes solos
Mais mec il faut que tu arrêtes avec les crêpes,
On ne mélange pas le chocolat et les cèpes !!

Je souhaite aussi dire un grand merci à Marie
Pour ta joie de vivre, tu débordes d'énergie
Toi aussi tu as fait le trajet Brest-Strasbourg
Et j'en suis ravie car ça valait le détour !

A vous deux, Kéké et Marie, plein de mercis
Pour votre aide lors de cette période de rédaction
Sans vous, ça n'aurait pas été aussi easy
Et pour mes figures, c'est une vraie révolution !

Manon, je te dis merci pour ta gentillesse
Pour tes talents et pour ta créativité
On aura essayé de t'enrôler au fitness
Mais ce que tu préfères c'est plier des papiers !

J'aimerais remercier Maryame pour son humour
Depuis ton retour j'ai appris à te connaître
Pour lancer des piques tu peux me donner des cours
Et ton fils est trop mignon, il faut bien l'admettre !

Merci à Mohammed, toujours prêt à aider
Mais surtout quand il faut déplacer un frigo
Et je sais dans quoi tu peux te réorienter
Un vrai talent d'acteur pour les vidéos !

Merci aussi à Ali, la force tranquille
Je n'oublierai jamais ton buffet libanais
Je remercie aussi Chen, qui est toujours chill,
Mais en chimie il a toujours l'air motivé.

Puis je remercie aussi ceux qui sont passés
Et qui ont participé à la bonne ambiance
Benjamin, Lucie, Martina, grazie mille
Yvad, Daniel, Clément, c'est à vous que je pense.

Evidemment, merci à mes amis Bretons
Qui, depuis des années maintenant, me supportent
Vous comptez tant pour moi, bien plus que de raison♥
Alors jamais je ne vous mettrai à la porte.

Ma petite Rachou, merci du fond du coeur
Tu es là, depuis notre rencontre au lycée
Je le sais, tu es la meilleure des professeures
Une amie en or, pour qui j'ai déjà râpé.

A mon très cher Pierre-Yves je dis aussi merci
Avec toi, on a formé la meilleure dream team
Tu as triché sur moi pour la philosophie
Mais comme je suis plus forte que toi, c'est pas un crime !

Je souhaite aussi remercier ma petite Pauline
Notre amitié commence avec des cours de maths
Maintenant tu es loin de moi et ça me chagrine
Mais bientôt on se revoit, j'attends cette date !

Maintenant, je remercie le Luluberlu
Je peux le dire tu es un sacré phénomène
Mais t'es aussi un génie, j'en suis convaincue
Tu veux une Mazda, je préfère une Citroën !

Merci à ma Gwen pour toutes tes péripéties
J'aime toujours t'écouter raconter tes histoires
Maintenant tu dis que tu n'es plus très gentille
Désolée, moi ça, je ne peux pas y croire !

Merci à Pili et Moka, mes deux ptits chats
J'adore retrouver vos poils partout, dans mes plats
Et sentir votre haleine de croquette au réveil
Pour reconforter, les meilleurs, de vraies merveilles !

Bien sûr, un énorme merci à ma famille
Qui a toujours été là et m'a soutenue
Des originaux, je vous aime à la folie ♥
Et je suis fière de faire partie de cette tribu !

J'ai de la chance d'avoir trois super grandes sœurs
Céline, tes imitations, toujours les meilleures
Marielle, ton pain d'épices, c'est un vrai délice
Agnès, tes grimaces, j'en suis l'admiratrice !

Un très grand merci à mes neveux et nièces
Téo, un jour on t'appellera mon altesse
Elia, qui préfère être un dragon qu'une princesse
Et Alix, de Plouneventer, l'archiduchesse !

Puis un très grand merci à mon petit Papa ♥
Pour son aide et son soutien inconditionnels
Il a toujours tout fait pour que j'en arrive là
C'est vrai, il porte mon sac depuis la maternelle.

Je remercie très fort ma petite Maman ♥
Même quand je ne dis rien, je sais qu'elle me comprend
Car j'ai hérité de sa sensibilité
C'est une artiste et pour moi une très grande fierté.

Enfin, merci à mon cher et tendre Coco
Tu m'as promis de me soutenir ces trois ans
Et cette promesse, tu l'as tenue avec brio
Merci encore d'avoir été aussi patient !

Merci infiniment pour tous ces petits plats
Pour tout ce que tu fais pour moi, dont les pizzas
Pour toutes ces vidéos sur la Corée du Nord
Devant lesquelles, tous les soirs avec moi, tu t'endors.

Merci aussi pour les balades et les randos
Certaines peut-être un peu dures pour mon niveau #Suisse
Mais aussi pour ta gentillesse et ta douceur
Pour toujours avoir pris soin de mon petit cœur ♥

Je t'aime Cocownie ^{de Lélémonpie}

*« La plus grande vérité qu'on puisse apprendre un jour
Est qu'il suffit d'aimer et de l'être en retour. »*

Moulin rouge

Sommaire

<u>Chapitre I : Introduction</u>	17
I- Les lanthanides.....	21
A) Généralités.....	21
B) Propriétés fondamentales	22
C) Propriétés magnétiques	23
D) Propriétés spectroscopiques et luminescence des lanthanides	23
E) Photosensibilisation des lanthanides.....	26
F) Complexes luminescents de lanthanides	29
II- Les ligands phosphonatéés pour la coordination des lanthanides.	33
A) Intérêts	33
B) Synthèse des ligands phosphonatéés	34
C) Exemples de ligands phosphonatéés pour la coordination des lanthanides	37
III- La conversion ascendante de photons ou upconversion.	42
A) Définition et principe général	43
B) Applications de l'UC	44
C) Les mécanismes d'UC.....	46
D) Conditions d'observation de l'UC.....	49
E) Matériaux utilisés pour l'UC.....	50
F) Objectifs de la thèse.....	54
IV- Références.	57
<u>Chapitre II : Etude des ligands modèles</u>	61
I- Introduction	65
II- Synthèse des ligands	66
A) Synthèse du ligand L1	66
B) Synthèses des ligands modèles dérivés du pycen L3 et L4	69

III-	Etude des propriétés de coordination avec les lanthanides.....	72
A)	Etude des propriétés de coordination de L1 et L3 avec les ions Yb(III), Eu(III) et Tb(III).....	72
B)	Etude de la complexation du ligand L1 avec l'ion Lu(III)	76
IV-	Synthèse des complexes d'intérêt et caractérisations spectroscopiques.....	78
A)	Synthèse des complexes avec L1	80
B)	Synthèse des complexes avec L3 et L4	83
C)	Caractérisations spectroscopiques des complexes	84
V-	Etude de l'upconversion.....	93
A)	Ligand L1	94
B)	Ligands L3 et L4	99
VI-	Conclusion.....	103
VII-	Références.....	105

Chapitre III : Etude des ligands cibles..... 107

I-	Introduction	111
II-	Synthèse des ligands	113
A)	Synthèse du ligand L2	113
B)	Synthèse des ligands L5 et L6	114
III-	Etude des propriétés de coordination avec les lanthanides.....	118
A)	Etude des propriétés de coordination de L2 , L5 et L6 avec les ions Yb(III), Eu(III) et Tb(III) ...	118
B)	Etude des propriétés de coordination de L2 avec le Lu(III)	124
IV-	Synthèse des complexes.....	129
A)	Synthèse des complexes avec L2	128
B)	Synthèse des complexes avec L5 et L6	130
C)	Caractérisation spectroscopique des complexes	131
V-	Conclusion.....	138
VI-	Références	139

<u>Chapitre IV : Etude de l'upconversion au sein des systèmes polytopiques</u>	141
I- Introduction.....	145
II- Upconversion à partir du ligand L2	146
A) Titrage du complexe [Yb ₂ L ₂] par le Tb(III)	146
B) Etude de la cinétique	147
C) Caractérisation du processus d'upconversion	148
D) Détermination de l'assemblage impliqué dans le processus d'upconversion.....	149
E) Tentatives d'optimisation du signal.....	161
F) Upconversion avec d'autres lanthanides	163
G) Conclusion intermédiaire	171
III- Upconversion à partir des ligands L5 et L6	173
A) Etude de l'upconversion à partir du ligand L5	173
B) Etude de l'upconversion à partir du ligand L6	175
IV- Conclusion.....	177
V- Références.....	178
<u>Chapitre V : Conclusion générale</u>	179
<u>Experimental part</u>	187
<u>Annexes</u>	211
<u>Liste des communications et des publications</u>	247

Liste des abréviations

ADN	Acide désoxyribonucléique
APTE	Addition de photons par transfert d'énergie
Calc	Calculé
CCM	Chromatographie sur couche mince
CEST	Chemical exchange saturation transfer
CIS	Conversion inter-système
CL	Cooperative luminescence
COSY	Correlation spectroscopy
CS	Cooperative sensitization
Cyclen	1,4,7,10-tétraazacyclododécane
Cyclam	1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane
DIEA (ou DIPEA)	N,N-Diisopropyléthylamine
DFT	Density functional theory
DLS	Dynamic light scattering
DOSY	Diffusion ordered spectroscopy
EDC	1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
Em	Emission
ESA	Excited state absorption
ESI	Electrospray ionization
ETU	Energy transfer upconversion
Exc	Excitation
Exp	Expérimental
GSA	Ground state absorption
HOBt	Hydroxybenzotriazole
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HPLC	High-performance liquid chromatography
HRMS	High resolution mass spectrometry
IRM	Imagerie par résonance magnétique
Ln(III)	Cations trivalents des lanthanides
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
<i>m</i>-CPBA	Acide métachloroperbenzoïque

Obs	Observé
Para	Paramagnétique
Pyclen	3,6,9,15-tétraazabicyclo [9.3.1]pentadéca1(15),11,13-triène
TA	Température ambiante
Tacn	1,4,7-Triazacyclononane
TE	Transfert d'énergie
TFA	Acide trifluoroacétique
TTA	Triplet-Triplet annihilation
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ROS	Reactive oxygen species
UC	Upconversion
UCNP	Upconversion nanoparticules
UV	Ultra-violet
Vis	Visible

Chapitre I : Introduction

Sommaire

I-	Les lanthanides.....	21
A)	Généralités.....	21
B)	Propriétés fondamentales	22
C)	Propriétés magnétiques	23
D)	Propriétés spectroscopiques et luminescence des lanthanides	23
E)	Photosensibilisation des lanthanides.....	26
F)	Complexes luminescents de lanthanides	29
II-	Les ligands phosphonates pour la coordination des lanthanides.	33
A)	Intérêts	33
B)	Synthèse des ligands phosphonates	34
1.	Réactions de phosphorylation formant des liaisons C(sp ³)-P	34
2.	Réactions de phosphorylation formant des liaisons C(sp ²)-P	36
C)	Exemples de ligands phosphonates pour la coordination des lanthanides	37
1.	Complexes Ln III – ligands phosphonates pour l'imagerie.....	37
2.	Complexes Ln III – ligands phosphonates pour la radiothérapie.....	38
3.	Complexes Ln III – ligands phosphonates pour la luminescence.....	39
III-	La conversion ascendante de photons ou upconversion.	42
A)	Définition et principe général	43
B)	Applications de l'UC	44
1.	Applications dans le domaine de l'imagerie et de la thérapie	44
2.	Applications dans le domaine des cellules photovoltaïques.....	45
3.	Applications dans le domaine des encres anti-contrefaçon	46
C)	Les mécanismes d'UC.....	46
1.	L'absorption de l'état excité (ESA)	47
2.	L'addition de photons par transfert d'énergie (APTE ou ETU)	47
3.	La sensibilisation coopérative (CS).....	48

4. La luminescence coopérative (CL).....	49
D) Conditions d'observation de l'UC.....	49
E) Matériaux utilisés pour l'UC.....	50
F) Objectifs de la thèse.....	54
IV- Références.	57

I- Les lanthanides

La nature aime à se cacher (Héraclite) et l'Homme a toujours aimé chercher. C'est ainsi que la série des lanthanides, dont le nom issu du grec ancien *lanthanein* signifiant « caché », se trouve finalement omniprésente au sein de nos technologies. En effet, ces éléments sont largement utilisés dans l'industrie, par exemple dans les équipements optiques, d'éclairage, informatiques, laser, d'imagerie... et bien d'autres. Cette importance stratégique qui leur est accordée soulève une question : pourquoi les lanthanides sont-ils si cruciaux et font-ils l'objet d'un intérêt particulier ?

A) Généralités

Les lanthanides sont définis comme étant les 15 éléments chimiques de la première période du bloc f du tableau périodique (**Figure I.1**) dont les numéros atomiques (Z) sont compris entre 57, pour le lanthane, et 71, pour le lutécium.

Figure I.1. Classification périodique des éléments de Mendeleïev – La série des lanthanides est encadrée en rouge.

1 H Hydrogène Nonmétal																	2 He Hélium Gaz noble
3 Li Lithium Métal alcalin	4 Be Béryllium Métal alcalin-terreux											5 B Bore Métalloïde	6 C Carbone Nonmétal	7 N Azote Nonmétal	8 O Oxygène Nonmétal	9 F Fluore Nonmétal	10 Ne Neon Gaz noble
11 Na Sodium Métal alcalin	12 Mg Magnésium Métal alcalin-terreux											13 Al Aluminium Métal	14 Si Silicium Métalloïde	15 P Phosphore Nonmétal	16 S Soufre Nonmétal	17 Cl Chlore Nonmétal	18 Ar Argon Gaz noble
19 K Potassium Métal alcalin	20 Ca Calcium Métal alcalin-terreux	21 Sc Scandium Métal de transition	22 Ti Titane Métal de transition	23 V Vanadium Métal de transition	24 Cr Chromium Métal de transition	25 Mn Manganèse Métal de transition	26 Fe Fer Métal de transition	27 Co Cobalt Métal de transition	28 Ni Nickel Métal de transition	29 Cu Cuivre Métal de transition	30 Zn Zinc Métal de transition	31 Ga Gallium Métal	32 Ge Germanium Métalloïde	33 As Arsenic Métalloïde	34 Se Sélénium Nonmétal	35 Br Brome Nonmétal	36 Kr Krypton Gaz noble
37 Rb Rubidium Métal alcalin	38 Sr Strontium Métal alcalin-terreux	39 Y Yttrium Métal de transition	40 Zr Zirconium Métal de transition	41 Nb Niobium Métal de transition	42 Mo Molybdène Métal de transition	43 Tc Technétium Métal de transition	44 Ru Ruthénium Métal de transition	45 Rh Rhodium Métal de transition	46 Pd Paladium Métal de transition	47 Ag Argent Métal de transition	48 Cd Cadmium Métal de transition	49 In Indium Métal	50 Sn Étain Métal	51 Sb Antimoine Métalloïde	52 Te Tellure Métalloïde	53 I Iode Nonmétal	54 Xe Xénon Gaz noble
55 Cs Césium Métal alcalin	56 Ba Baryum Métal alcalin-terreux	72 Hf Hafnium Métal de transition	73 Ta Tungstène Métal de transition	74 W Wolfram Métal de transition	75 Re Rhenium Métal de transition	76 Os Osmium Métal de transition	77 Ir Iridium Métal de transition	78 Pt Platine Métal de transition	79 Au Or Métal de transition	80 Hg Mercure Métal de transition	81 Tl Thallium Métal	82 Pb Plomb Métal	83 Bi Bismuth Métal	84 Po Polonium Métal	85 At Astatine Nonmétal	86 Rn Radon Gaz noble	
87 Fr Francium Métal alcalin	88 Ra Radium Métal alcalin-terreux	104 Rf Rutherfordium Métal de transition	105 Db Dubnium Métal de transition	106 Sg Seaborgium Métal de transition	107 Bh Bohrium Métal de transition	108 Hs Hassium Métal de transition	109 Mt Meitnerium Métal de transition	110 Ds Darmstadtium Métal de transition	111 Rg Roentgenium Métal de transition	112 Cn Copernicium Métal de transition	113 Nh Nihonium Métal	114 Fl Flerovium Métal	115 Mc Moscovium Métal	116 Lv Livermorium Métal	117 Ts Tennessine Nonmétal	118 Og Oganesson Gaz noble	
		57 La Lanthane Lanthanide	58 Ce Cérium Lanthanide	59 Pr Praseodyme Lanthanide	60 Nd Néodyme Lanthanide	61 Pm Prométhée Lanthanide	62 Sm Samarium Lanthanide	63 Eu Europium Lanthanide	64 Gd Gadolinium Lanthanide	65 Tb Terbium Lanthanide	66 Dy Dysprosium Lanthanide	67 Ho Holmium Lanthanide	68 Er Erbium Lanthanide	69 Tm Thulium Lanthanide	70 Yb Ytterbium Lanthanide	71 Lu Lutécium Lanthanide	
89 Ac Actinium Actinide	90 Th Thorium Actinide	91 Pa Protactinium Actinide	92 U Uranium Actinide	93 Np Neptunium Actinide	94 Pu Plutonium Actinide	95 Am Americium Actinide	96 Cm Curium Actinide	97 Bk Berkélium Actinide	98 Cf Californium Actinide	99 Es Einsteinium Actinide	100 Fm Fermium Actinide	101 Md Mendelevium Actinide	102 No Nobelium Actinide	103 Lr Lawrencium Actinide			

Figure I.1. Classification périodique des éléments de Mendeleïev – La série des lanthanides est encadrée en rouge.

Le terme de « lanthanide », pour « comme le lanthane », s'explique par l'homogénéité des propriétés physico-chimiques de ces éléments entre eux mais également avec l'yttrium et le scandium, ce qui conduit à regrouper ces 17 éléments sous le nom des terres-rares. Ce terme peut porter à confusion puisque la rareté de ces métaux est relative. Ils sont en effet plutôt abondants au sein de la croûte terrestre, plus que l'argent, l'or ou le platine, mais ne sont pas distribués de façon homogène sur Terre.¹ En revanche, leur extraction et leur exploitation requiert des processus complexes et coûteux.

Effectivement, pas moins de 100 ans ont été nécessaires pour identifier et caractériser l'ensemble de ces éléments, à partir de la découverte d'un nouveau minéral à Ytterby, en Suède, en 1794.² Les chimistes ont dû s'armer de patience tant il était difficile de les extraire du minéral et de les isoler sous une forme pure et ce n'est que le développement de techniques de séparation et de recristallisation efficaces ainsi que celui des techniques de spectroscopie qui ont permis d'accélérer le processus de découverte à partir de la seconde moitié du 19^{ème} siècle.³

Aujourd'hui, les techniques d'extraction sont suffisamment perfectionnées pour permettre une production des terres rares en grande quantité. Comme évoqué précédemment, les applications sont nombreuses, ces métaux sont devenus indispensables et leur demande ne cesse d'augmenter depuis les années 1950. Cet intérêt grandissant pour les lanthanides s'explique notamment par leurs propriétés intrinsèques dont découlent d'exceptionnelles caractéristiques spectroscopiques et magnétiques.

B) Propriétés fondamentales

Les propriétés des lanthanides sont étroitement liées à leur configuration électronique qui correspond au remplissage progressif de la couche 4f et qui se note $[\text{Xe}] 4f^{0-14} 5d^1 6s^2$.⁴ L'état d'oxydation prédominant et le plus stable au sein de la série des lanthanides, +III, résulte de la perte des électrons des couches 5d et 6s. Ces ions lanthanides dits trivalents adoptent ainsi la configuration $[\text{Xe}] 4f^{0-14}$ et leurs propriétés chimiques sont essentiellement liées à ces électrons de valence 4f. En effet, les orbitales 4f sont profondes et enfouies dans le nuage électronique, blindées par les couches externes $5s^2 5p^6$ (**Figure I.2**), et participent peu voire pas aux liaisons avec d'éventuels ligands. Elles sont donc impliquées dans des interactions de nature purement électrostatique, avec moins de 5 % de covalence.²

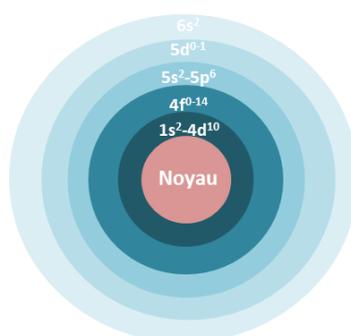


Figure I.2. Composition nucléaire d'un atome de lanthanide mettant en évidence la disposition des orbitales.

Le long de la série, avec l'augmentation du numéro atomique, un électron supplémentaire complète cette couche de valence 4f et la charge positive du noyau accroît alors d'une unité. Il en résulte une attraction plus importante entre les électrons et le noyau, à l'origine de ce qu'on appelle

la contraction des lanthanides, qui se manifeste par la diminution progressive des rayons atomiques et ioniques.⁵ Ce phénomène est également associé à celui de la diminution du nombre de coordination, dont les valeurs sont comprises entre 3 et 12, 8 et 9 étant les plus fréquentes. De plus, les ions lanthanides sont très électropositifs et sont des acides durs selon la classification de Pearson,⁶ leur chimie de coordination implique donc des ligands durs, contenant des atomes donneurs notamment des atomes d'oxygène et d'azote.

Bien qu'actuellement, les lanthanides soient connus et soient au cœur de nombreuses recherches, les chimistes ne leur ont longtemps accordé que peu d'intérêt et c'est l'étude de leurs propriétés magnétiques et spectroscopiques, à l'origine d'une pléthore d'applications, qui a permis cet essor considérable.

C) Propriétés magnétiques

Les électrons de valence 4f confèrent aux lanthanides des propriétés magnétiques largement exploitées au sein des technologies actuelles. En effet, les ions lanthanides, hormis le lanthane (III) et le lutécium (III), sont paramagnétiques dans leur état fondamental et sont caractérisés par des moments magnétiques et une anisotropie magnétique élevés. Ils sont ainsi retrouvés au sein d'aimants et de supraconducteurs⁸ mais sont également utilisés pour des applications médicales, notamment le Gadolinium (III), largement exploité pour le développement d'agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM).^{9,10}

D) Propriétés spectroscopiques et luminescence des lanthanides

Le terme de luminescence fait référence, par opposition à l'incandescence, à l'émission « froide » de lumière, à l'émission d'une radiation associée à la relaxation d'un état excité. En effet, lorsqu'un composé dit luminescent est stimulé (par une source d'énergie chimique, mécanique, électrique ou lumineuse), il atteint un état d'énergie supérieure dit excité S_1 . Ce dernier est instable et sa désexcitation vers l'état fondamental S_0 peut se traduire par un processus vibrationnel non radiatif ou par émission d'un photon, c'est-à-dire un processus radiatif.¹¹ Lorsque la source d'excitation est d'origine lumineuse, le phénomène est plus précisément défini par le terme de photoluminescence, qui regroupe les processus de fluorescence et de phosphorescence,^{12,13} décrits dans le diagramme de Jablonski ci-après (**Figure I.3**).

- * La fluorescence, phénomène lumineux résultant de l'émission d'un photon, est associée à un transfert de spin de l'état singulet S_1 vers un niveau vibrationnel de l'état fondamental S_0 . Cette transition électronique est rapide, avec une durée de vie de l'état excité de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-6} secondes.

- * La phosphorescence, en revanche, implique une inversion de spin d'un des électrons célibataires lors d'une conversion inter-système (CIS) entre l'état singulet S_1 et le niveau triplet T_1 . Normalement, ce transfert est théoriquement interdit, mais sa probabilité est augmentée en présence d'atomes lourds tels que les lanthanides. Ce transfert inter-système se produit en environ 10^{-8} secondes et conduit à l'état triplet T_1 . Une fois dans cet état, une relaxation vers l'état fondamental S_0 se produit. Cette dernière est plus lente, avec une plage de temps allant de 10^{-6} à 10 secondes, car elle implique des états de multiplicité de spin différents, et est également théoriquement interdite.

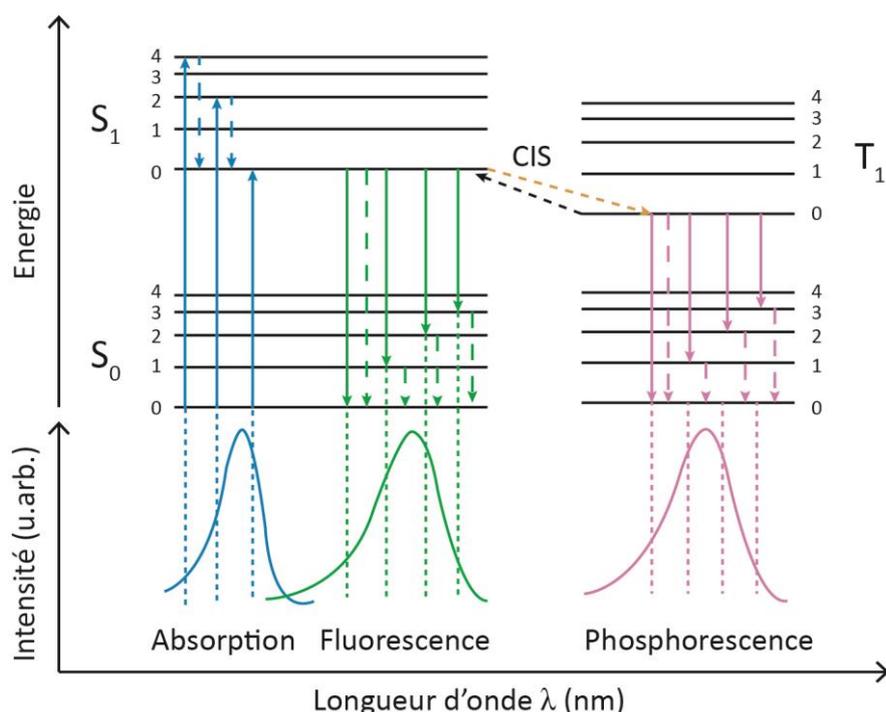


Figure 1.3. Diagramme de Jablonski.

Les propriétés de luminescence des ions lanthanides sont directement liées aux transitions électroniques internes 4f-4f. Pourtant, ces dernières sont interdites selon la règle de Laporte, qui proscrit les transitions entre les orbitales de même symétrie (c'est-à-dire $d-d$, $f-f$, et $p-p$ où $\Delta L = \pm 1$) et souvent la règle de spin, selon laquelle les transitions impliquant un changement de spin sont prohibées ($\Delta S = 0$).¹⁴ Les probabilités d'observer ces transitions sont donc très faibles mais il est possible de s'affranchir de ces règles selon plusieurs mécanismes, notamment grâce au couplage avec les états vibrationnels.¹⁵ De plus, le retour à l'état fondamental des ions excités étant un processus défavorisé, cela confère aux états excités des lanthanides des longues durées de vie (jusqu'à la milliseconde pour les ions Eu(III) et Tb(III)). Ce temps de vie de luminescence, représenté par τ ou τ_{obs} , est une mesure de la durée pendant laquelle une molécule demeure dans son état excité avant de

revenir à son état fondamental. La décroissance de cette désexcitation se fait de manière exponentielle dans le temps, et son expression est donnée par l'équation suivante (**Equation (1)**) :

$$I(t) = I_0 e^{-(t/\tau_{obs})} \quad (1)$$

Avec I l'intensité mesurée à un temps t donné et I_0 l'intensité de la lumière à $t = 0$.

Cette configuration électronique particulière est également à l'origine d'un grand nombre de niveaux électroniques dont la répartition est représentée dans le diagramme partiel d'énergies des ions Ln(III) (**Figure I.4**).^{15,16,17}

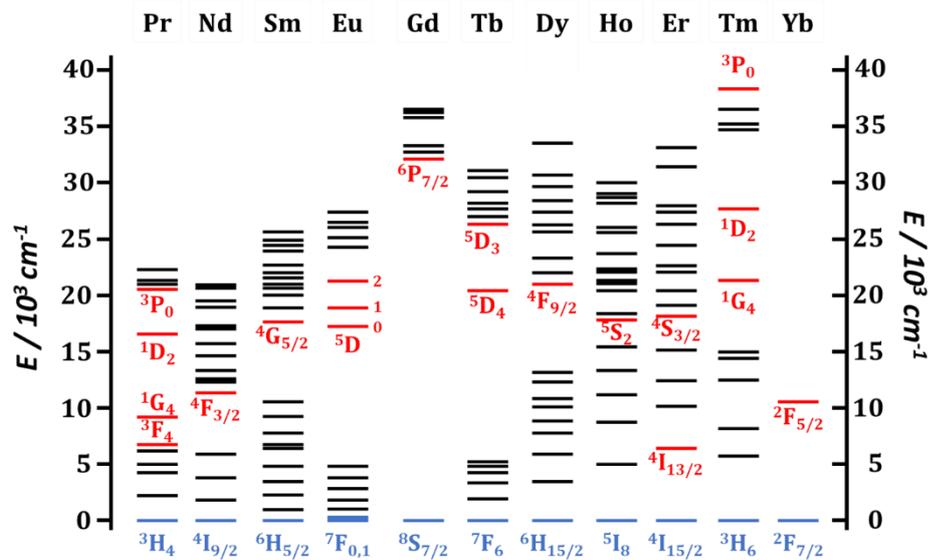


Figure I.4. Diagramme d'énergie partiel des ions lanthanides III en solutions aqueuses. Le niveau fondamental est représenté en bleu et les principaux niveaux luminescents en rouge.

En raison de la faible influence de l'environnement chimique sur les orbitales 4f, la levée de dégénérescence des niveaux ^{2S+1}J , en sous niveaux Stark, implique une faible quantité d'énergie, de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1} .² L'efficacité de luminescence de ces différents ions dépend de la facilité à laquelle les états excités sont peuplés et de la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental : plus cette différence est élevée, plus l'efficacité l'est également puisque la probabilité d'observer des processus de désexcitation non radiatifs diminue.¹⁵ Cette notion d'efficacité est caractérisée par le rendement quantique qui correspond au rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés (**Equation (2)**). En l'absence de transitions non radiatives, ce dernier est égal à 1.

$$\Phi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{n_{h\nu\text{em}}}{n_{h\nu\text{abs}}} \quad (2)$$

Les orbitales 4f étant profondes, les électrons de ces dernières se comportent donc comme des électrons de cœur. Ainsi, leur retour à l'état fondamental se traduit par des raies d'émission fines, typiques de chaque lanthanide, qui permettent de les différencier entre eux, mais également des chromophores organiques et des métaux de transition d, et qui couvrent l'ensemble du spectre électromagnétique de l'ultraviolet à l'infrarouge (**Figure I.5**). A l'exception du lanthane et du lutécium, dont les orbitales sont soit vides soit saturées, les lanthanides sont tous luminescents ; certains sont impliqués dans des processus de fluorescence ($\Delta S = 0$) avec une durée de vie de l'état excité de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-6} secondes et d'autres dans des processus de phosphorescence avec des durées de vie de 10^{-6} seconde à la dizaine de milliseconde.^{2,17}

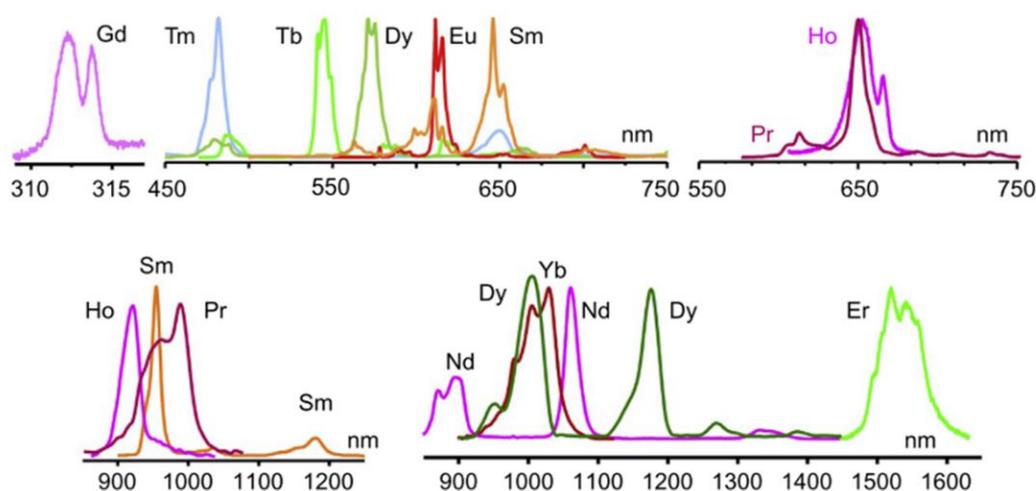


Figure I.5. Spectres d'émission caractéristiques des ions Ln(III). (Les intensités sont normalisées sur le maximum.)

E) Photosensibilisation des lanthanides

Les lanthanides possèdent donc des propriétés spectroscopiques très attractives, telles qu'une longue durée de vie de luminescence et des raies d'émission typiques de chaque ion. Ces caractéristiques uniques sont le résultat des transitions électroniques interdites auxquelles ils sont soumis.

Cependant, cela engendre également un accès à la luminescence des lanthanides limité, en raison de leurs faibles coefficients d'extinction molaire (entre 1 et $10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).¹⁸ L'excitation directe dans leur bande d'absorption nécessite donc l'utilisation de sources d'énergie puissantes telles que les lasers et les rendements quantiques restent tout de même faibles. Il est également possible de recourir à une source d'excitation indirecte afin d'exalter la luminescence des lanthanides : il s'agit de l'effet d'antenne.¹⁹

Ce phénomène remarquable joue un rôle essentiel dans l'amplification et la modulation de la luminescence de ces cations. Ce concept, représenté **Figure I.6a**, repose sur l'utilisation judicieuse de chromophores organiques conjugués hautement absorbants, qui agissent comme des « antennes » pour capter et transférer efficacement l'énergie lumineuse aux ions lanthanides.

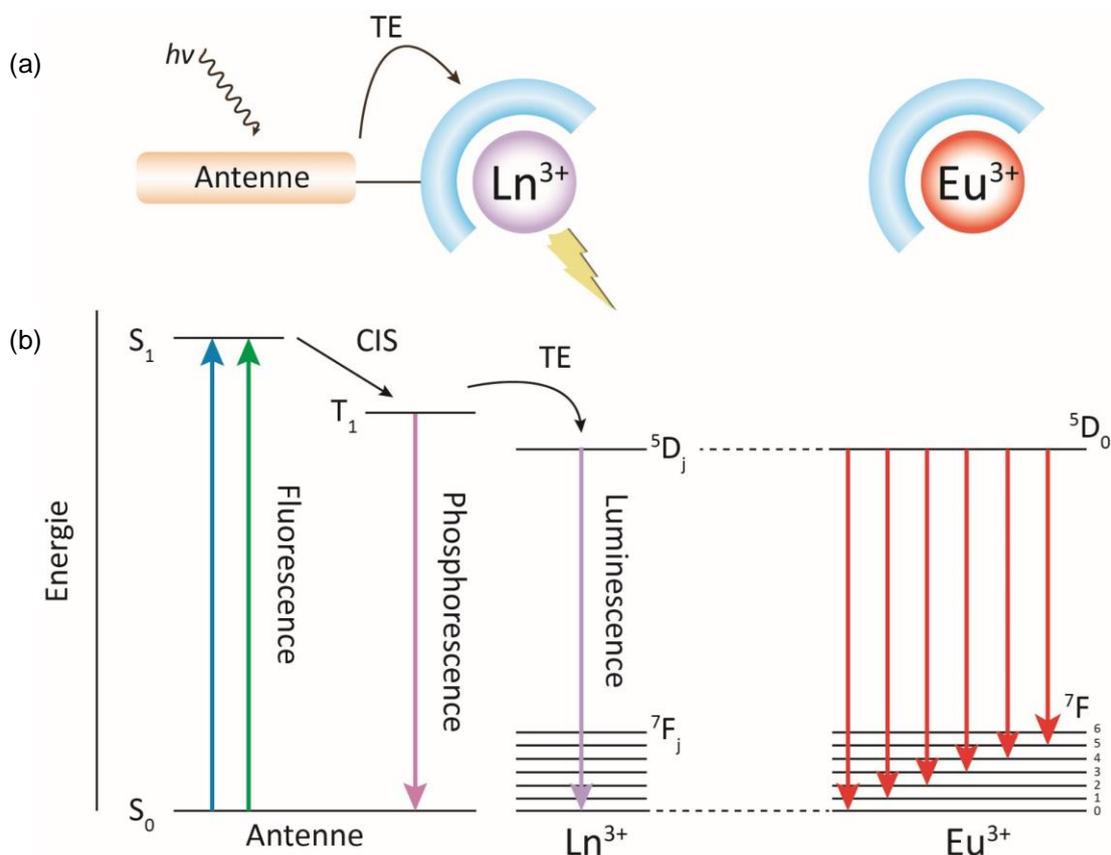


Figure I.6. (a) Représentation schématique de l'effet d'antenne (TE = Transfert d'Énergie). (b) Diagramme de Jablonski simplifié indiquant le mécanisme de sensibilisation des lanthanides, et les transitions 4f-4f des complexes d'Eu(III).

Lorsqu'une molécule organique conjuguée est excitée par une source lumineuse, elle passe à un état électronique excité supérieur, d'énergie plus élevée. À ce stade, les propriétés d'absorption et de relaxation de l'antenne jouent un rôle crucial. L'antenne absorbe les photons incidents, souvent dans l'ultraviolet ou le visible, grâce à son système π -conjugué étendu et à la présence de groupements fonctionnels appropriés. Cette absorption conduit à la promotion des électrons vers des états électroniques d'énergie supérieure, créant un état excité riche en énergie.

L'étape suivante du processus implique le transfert d'énergie de l'antenne excitée aux ions lanthanides. La proximité spatiale entre l'antenne et les ions lanthanides est essentielle pour permettre un transfert d'énergie efficace. Cette étape de transfert d'énergie conduit à une population

des niveaux d'énergie luminescents des ions lanthanides, préparant ainsi leur émission ultérieure de lumière. Ce principe est plus précisément représenté au sein de la **Figure I.6b**, avec comme exemple le cas de l'Europium.

L'effet d'antenne offre de nombreux avantages. Il permet d'améliorer considérablement l'intensité lumineuse des ions lanthanides, de prolonger leur temps de vie de luminescence et d'accroître leur sensibilité de détection. De plus, il permet de contrôler sélectivement les propriétés luminescentes des ions lanthanides en modulant les propriétés de l'antenne, telles que la longueur d'onde d'absorption, l'efficacité de transfert d'énergie et la stabilité chimique.

Il existe deux mécanismes fondamentaux qui sous-tendent l'effet d'antenne : le transfert d'énergie résonant de Förster²⁰ et le transfert d'énergie électronique de Dexter,²¹ décrits **Figure I.7**.

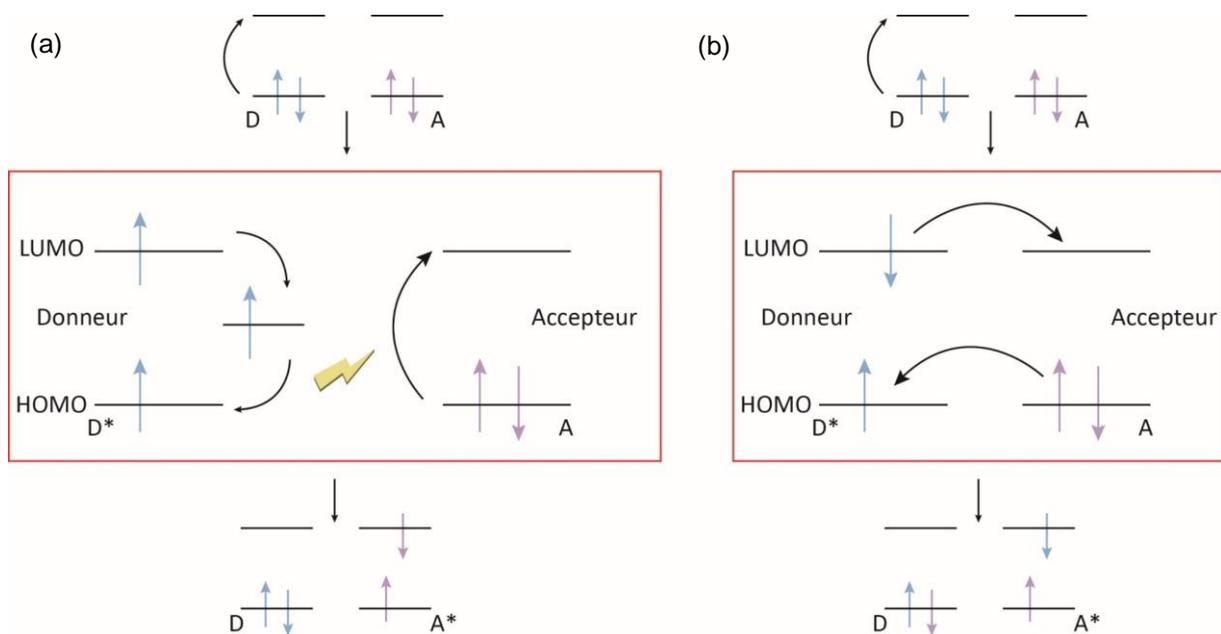


Figure I.7. Représentation schématique des mécanismes de transfert d'énergie (a) résonant de Förster et (b) électronique de Dexter.

- * Le mécanisme de Förster, également connu sous le nom de transfert d'énergie résonant, repose sur l'interaction dipolaire entre l'état excité de l'antenne et les orbitales 4f des ions lanthanides. Lorsque l'antenne est excitée par absorption de photons, elle entre dans un état électronique excité. À ce stade, elle peut transférer cette énergie aux ions lanthanides environnants par le biais d'un processus de résonance d'énergie, de manière effective à des distances d'environ une dizaine d'Ångström. Cette efficacité est estimée à partir de l'équation

suivante (**Equation (3)**) :

$$\eta = \frac{1}{1 + \left[\frac{R}{R_0}\right]^6} \quad (3)$$

avec R la distance donneur-accepteur et R_0 la distance de Förster, qui correspond à une efficacité de transfert moyenne de 50%.

- * Contrairement au mécanisme de Förster qui repose sur l'interaction dipolaire, le mécanisme de Dexter, lui, se base sur l'interaction électronique directe entre l'antenne excitée et les ions lanthanides. Ce mécanisme nécessite un recouvrement spatial significatif entre les orbitales moléculaires du chromophore et des ions lanthanides. L'efficacité de ce mécanisme dépend exponentiellement de la distance R entre le donneur et l'accepteur et au-delà d'une certaine distance, le mécanisme de Dexter cesse d'être efficace ; il nécessite donc un recouvrement des orbitales moléculaires.

L'effet d'antenne offre donc une approche novatrice pour améliorer la luminescence des lanthanides en exploitant les propriétés d'absorption et de transfert d'énergie des chromophores organiques conjugués. Ce phénomène permet de moduler et d'amplifier la luminescence des lanthanides, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine de la chimie des lanthanides et de leurs applications pratiques.

F) Complexes luminescents de lanthanides

La conception de nouveaux complexes de lanthanides luminescents constitue un domaine de recherche très prisé mais leur efficacité dépend d'un cahier des charges bien précis, lié notamment à une bonne stabilité thermodynamique, une inertie cinétique importante et une saturation de la première sphère de coordination de l'ion lanthanide. En effet, comme expliqué précédemment, il est primordial d'éviter au maximum les désactivations des états excités via des processus non-radiatifs. Ces dernières découlent principalement des vibrations des liaisons des ligands, en particulier les oscillateurs hauts en énergie comme les liaisons O-H, C-H et N-H. En milieu aqueux, la proximité de molécules d'eau avec le centre émetteur conduit potentiellement à une extinction drastique de la luminescence (**Figure I.8**).

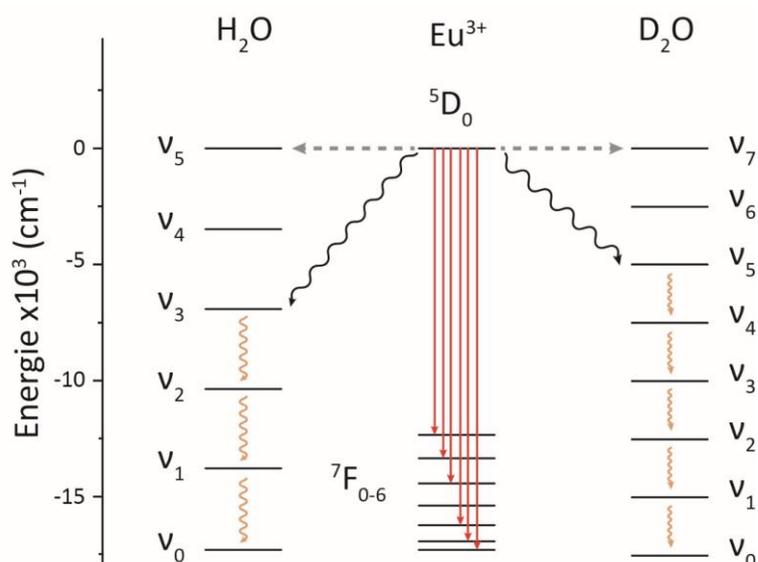


Figure I.8. Niveaux d'énergie impliqués dans l'extinction de la luminescence de Eu^{3+} par H_2O et D_2O .

La perte d'énergie provoquée par les interactions entre les états excités et les oscillateurs est influencée par l'énergie de ces derniers. R. Englman et J. Jortner²² ont estimé cette perte d'énergie à l'aide de l'équation suivante **(4)** :

$$k_{\text{nr}} = A \times \exp\left(\frac{-B \times \Delta E_{\text{em}}}{\Delta E_{\text{p}}}\right) \quad \text{(4)}$$

Où A et B sont des constantes caractéristiques de la molécule ; ΔE_{em} représente la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule ; ΔE_{p} désigne l'énergie du phonon ou de l'oscillateur impliqué. Elle démontre ainsi que lorsque l'énergie de l'oscillateur est faible, les désactivations non radiatives sont minimisées, comme c'est le cas avec l'oscillateur O-D ($\Delta E_{\text{p}} \approx 2500 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à O-H ($\Delta E_{\text{p}} \approx 3500 \text{ cm}^{-1}$).²³

Afin d'éviter les interactions avec l'environnement et de minimiser ces vibrations, la conception du ligand doit donc permettre la saturation de la première sphère de coordination de l'ion lanthanide. De plus, la faible covalence des composés de coordination des terres rares impose l'utilisation de ligands à haute denticité. Pour répondre à ces exigences, les chimistes doivent alors considérer des ligands polydentates rigides, porteurs d'atomes donneurs durs et avec des groupements favorisant un encombrement stérique important. Compte tenu de la nature hautement labile des ions lanthanides et de la nécessité de fournir un nombre de coordination élevé, plusieurs stratégies ont été développées à partir de différents types de chélatants :

- * **Les polyaminocarboxylates linéaires** tels que l'EDTA (l'acide éthylènediaminetétraacétique) ont largement été impliqués dans la synthèse de complexes de lanthanides thermodynamiquement stable, favorisée par la présence d'un grand nombre d'atomes donneurs (O et N). Ces études ont d'ailleurs permis de mettre en évidence la possibilité d'observer des nombres de coordination des lanthanides dépassant le traditionnel chiffre de 6.^{3,14,15}
- * **Les β -dicétonates**, qui consistent en des ligands porteurs de deux groupements carbonyles reliés par un carbone α , jouent également un rôle essentiel dans la formation de ces complexes d'intérêt. Ils sont ainsi retrouvés dans des domaines d'application variés comme en bio analyse, dans les encres de sécurité, comme réactif de déplacement en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)³, en imagerie médicale²⁴ ou encore pour les diodes électroluminescentes organiques et de manière générale pour de nombreux matériaux luminescents.²⁵
- * **Les macrocycles** représentent des plateformes de choix pour le développement de complexes de lanthanides. En effet, ils forment une structure pré-organisée, comportant plusieurs atomes donneurs capables d'interagir de manière appropriée avec l'ion métallique et avec une cavité de diamètre adapté à la taille du cation invité. Cela permet ainsi de minimiser l'énergie de réorganisation du ligand lors de la formation du complexe. Plusieurs types de macrocycles ont ainsi été étudiés : les éthers couronnes, les calixarènes, les porphyrines, les polyazamacrocycles et bien d'autres.³ Ces études reposent sur deux principes fondamentaux : le modèle de Fischer, aussi appelé principe de clé-serrure et celui de l'ajustement induit (**Figure I.9**).²⁶ Le premier s'appuie sur la complémentarité de la taille de la cavité et celle de l'ion invité. Cependant, puisque le diamètre des ions lanthanides ne varie que très peu le long de la série, l'application de cette approche ne peut être satisfaisante dans ce cas. Le second correspond à l'utilisation de ligands flexibles et fonctionnalisés avec des bras coordinants afin d'optimiser l'interaction avec l'ion et de construire un environnement favorable à la formation d'un complexe stable grâce à un ligand pré-organisé. La littérature regorge de nombreux exemples de ces types de composés qui suscitent un grand intérêt.^{27,28,29,30}

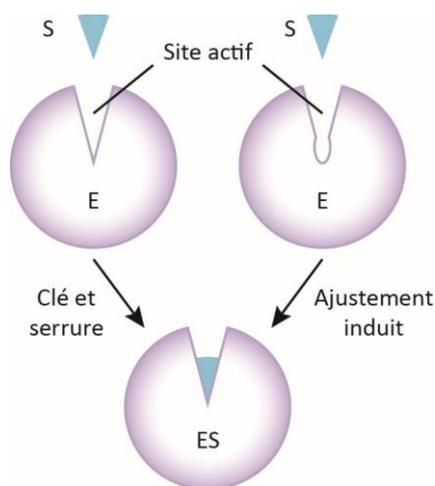


Figure I.9. Représentation schématique des principes de clé et serrure et d'ajustement induit.

- * **Les podants**, qui correspondent à des bras fonctionnalisés rattachés à un seul atome ou cycle aromatique, offrent également l'avantage de la flexibilité et permettent de faire varier facilement le nombre d'atomes donneurs, en fonction du nombre de bras coordinants mais également de la denticité de ces derniers. Néanmoins, le phénomène de pré-organisation est ici nettement moins favorisé que dans le cas des macrocycles, ce qui nuit à la stabilité de l'édifice moléculaire final.¹⁵
- * **Les assemblages supramoléculaires** se définissent comme des édifices formés à partir de briques moléculaires grâce à des interactions faibles, non covalentes, comme les liaisons hydrogènes, les interactions dipôle-dipôle, les interactions de Van-der-Waals ou encore les interactions π -stacking. Depuis la conception du premier hélicate dinucléaire construit autour de lanthanides par Claude Piguet et son équipe en 1992,³¹ l'étude d'auto-assemblages basés sur les lanthanides s'est considérablement développée.^{32,33}

En conclusion de cette partie sur les lanthanides, les propriétés électroniques et spectroscopiques remarquables de ces éléments, ainsi que leur capacité à exhiber une luminescence caractéristique, ont été explorées. À présent, une attention particulière sera portée à une classe spécifique de complexes de lanthanides, à savoir ceux formés à partir de ligands phosphonatés.

II- Les ligands phosphonatés pour la coordination des lanthanides

Bien que moins étudiés, les ligands phosphonatés (**Figure I.10**) représentent une classe importante de chélateurs puissants des lanthanides et servent de substitut aux carboxylates susmentionnés.

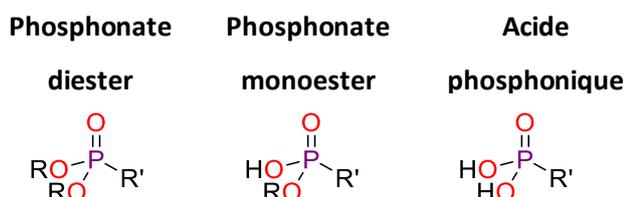


Figure I.10. Fonctions organiques phosphorées étudiées au sein de cette partie ($R = \text{alkyl, aryl}$).

A) Intérêts

L'utilisation de ce type de ligands pour la complexation de lanthanides dans les domaines de l'imagerie, de la thérapie et de la détection découle de plusieurs caractéristiques clés des phosphonates. Ces ligands, bien qu'ils partagent des similitudes structurales avec les ligands carboxylates couramment utilisés en chimie de coordination des lanthanides, se distinguent notamment par leurs propriétés acido-basiques, avec deux sites de protonation indépendants qui peuvent modifier radicalement la solubilité, la lipophilie et l'équilibre de charge des complexes résultants.

Ils sont caractérisés par un phosphore (V) pseudo-tétraédrique lié à un seul atome de carbone et à un réseau tripodal d'atomes d'oxygène. Il est important de noter que les systèmes de ligands phosphonatés présentent certains avantages clés tels qu'une liaison P-O fortement polarisée et donc des atomes d'oxygène donneurs plus riches en électrons³⁴ ainsi que la capacité d'exister sous plusieurs formes protonées en fonction du pH (**Figure I.11**).³⁵

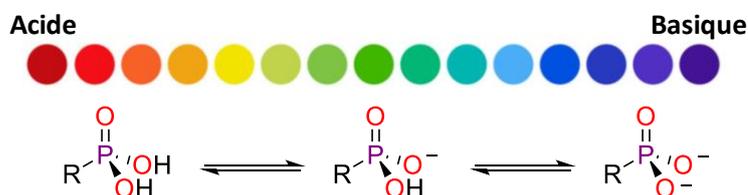


Figure I.11. Formes protonées de l'acide phosphonique en fonction du pH.

En outre, la présence d'atomes d'oxygène supplémentaires dans les phosphonates par rapport aux carboxylates permet d'obtenir de nouvelles propriétés notamment un encombrement stérique accru du ligand qui permet de réduire les désactivations non radiatives de l'état excité par les oscillateurs à haute énergie (liaisons OH ou NH) en éloignant les molécules de solvant, principalement

l'eau, du centre émetteur dans les complexes luminescents.^{36,37} En ce sens, plusieurs études démontrent que le remplacement des carboxylates par des phosphonates dans les ligands polyamino-fonctionnalisés induit généralement une réduction du nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination des lanthanides.³⁸

B) Synthèse des ligands phosphonatés

Il existe de nombreuses méthodes pour introduire un groupement acide phosphonique au sein d'un ligand,³⁹ qui impliquent généralement en premier lieu l'insertion de l'ester phosphonate suivie d'une réaction d'hydrolyse.

1. Réactions de phosphorylation formant des liaisons C(sp³)-P

Il s'agit de la méthode la plus courante pour la synthèse de ce type de ligands et qui se produit généralement par addition nucléophile de sources de phosphore riches en électrons. Quelques-unes de ces stratégies sont présentées ci-dessous :

- * **Le réarrangement de Michaelis-Arbuzov** est un exemple particulièrement rencontré pour l'introduction d'un acide phosphonique, impliquant la réaction d'un trialkyl phosphite avec un halogénure d'alkyle déficient en électrons, à des températures élevées.⁴⁰ L'étape initiale consiste en une attaque S_N2 du phosphore sur l'électrophile pour générer un adduit de phosphonium. L'attaque ultérieure de l'halogénure permet d'isoler le diester de phosphonate, entraîné par la formation d'une nouvelle liaison P=O (**Schéma I.1**). Cette réaction fournit généralement le produit avec des rendements élevés lorsque des halogénures d'alkyle activés sont utilisés, mais elle présente l'inconvénient d'une température élevée (150°C), qui peut être incompatible avec des groupements fonctionnels plus sensibles.

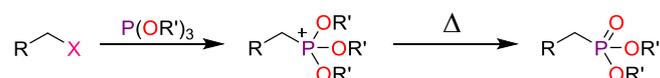


Schéma I.1. Voie de synthèse de nouveaux composés C(sp³)-P à partir d'halogénures d'alkyle - Réaction de Michaelis-Arbuzov.

- * **Le réarrangement de Michaelis-Becker** représente une alternative à la stratégie précédemment présentée, qui emploie un phosphonate d'hydrogène (HP(O)(OR)₂ ; R = alkyle) à la place du phosphite, et utilise généralement une base forte, généralement NaH, pour générer le nucléophile (**Schéma I.2**). Cette approche permet aux réactions d'être menées à température ambiante, mais pose des problèmes pour les substrats sensibles aux bases et donne des rendements plus faibles que la réaction d'Arbuzov.³⁹

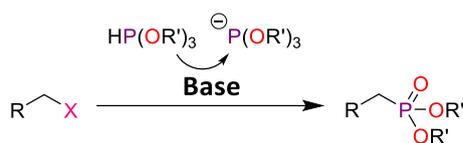


Schéma I.2. Voie de synthèse de nouveaux composés $C(sp^3)$ -P à partir d'halogénures d'alkyle - Réaction de Michaelis-Becker.

- * Dans le cas des halogénures de benzyle, la **catalyse au Pd** peut être utilisée pour le couplage C-P (**Schéma I.3**). L'addition oxydante de l'halogénure d'alkyle est suivie par la coordination de l'hydrogénophosphonate $HP(O)(OR')_2$ et une élimination réductrice pour obtenir le produit phosphonate.⁴¹

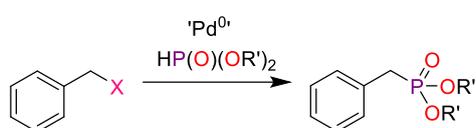


Schéma I.3. Voie de synthèse de nouveaux composés $C(sp^3)$ -P à partir d'halogénures d'alkyle - Couplage au palladium.

- * Une **réaction d'échange halogène-métal** peut être également utilisée afin de générer un carbone nucléophile, par action d'une base forte comme n-BuLi ou t-BuLi, qui réagit ensuite avec l'électrophile phosphoré (**Schéma I.4**).^{39,42}

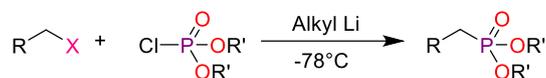


Schéma I.4. Voie de synthèse de nouveaux composés $C(sp^3)$ -P à partir d'halogénures d'alkyle - Echange halogène-métal avec un organolithien.

- * Finalement, l'halogénure d'alkyle peut être transformé en nucléophile par la formation de l'**organomagnésien, ou réactif de Grignard**, correspondant, pour réagir ensuite avec le chloro-phosphonate de dialkyle électrophile et donner le produit désiré (**Schéma I.5**).^{39,43}

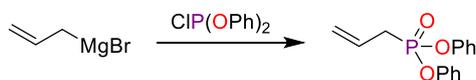


Schéma I.5. Voie de synthèse de nouveaux composés $C(sp^3)$ -P à partir d'halogénures d'alkyle - Echange halogène-métal avec un réactif de Grignard.

De plus, il existe plusieurs méthodes d'introduction de groupements phosphonates sur des ligands existants.⁴⁴ Ces méthodes reposent sur l'utilisation d'une réaction de phospha-Mannich (ou Kabachnik-Fields) ou de Pudovik,⁴⁵ impliquant l'activation du paraformaldéhyde par une amine pour former un intermédiaire imine, qui subit une substitution par le phosphore suivie de l'élimination d'une molécule d'eau pour obtenir des α -amino phosphonates.

Ceci peut également être exploité pour les ligands de type azamacrocycliques en utilisant soit l'acide phosphoreux soit le diéthylphosphite. Dans ce dernier cas, il est ainsi possible d'obtenir le mono-ester par une monodéprotection sélective de l'ester phosphonique résultant en utilisant une base ou d'obtenir l'acide phosphonique par une hydrolyse complète dans des conditions acides pour obtenir un ligand tel que le H₈DOTP (**Schéma I.6**), ce qui peut être particulièrement intéressant pour la synthèse de complexes de lanthanides.

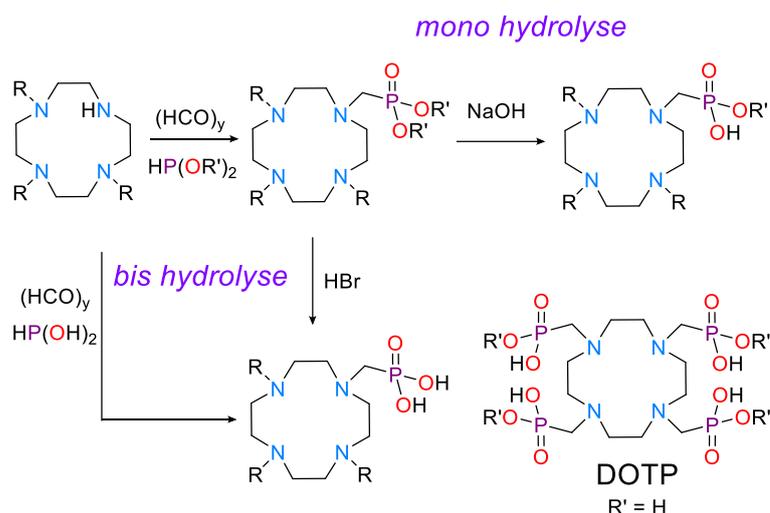


Schéma I.6. Voies de synthèse de nouveaux azamacrocycles acides phosphoniques et phosphonates (R = groupe fonctionnel, R' = éthyle, $n = 1, 2$).

2. Réactions de phosphorylation formant des liaisons C(sp²)-P

L'introduction de groupements phosphonates sur des motifs aryles est également importante pour la synthèse de nouveaux ligands mais le réarrangement d'Arbuzov présenté précédemment ne peut être exploité dans ce cas en raison de la faible réactivité des halogénures sp² à la substitution nucléophile.

Ainsi, la méthode la plus répandue pour la formation de liaisons C(sp²)-P consiste en un couplage croisé **catalysé par le Pd**, en particulier la réaction de couplage de Hirao,⁴⁶ ou encore de Buchwald-Hartwig⁴⁷ (**Schéma I.7a**).

En ce qui concerne les voies de synthèse des ligands chélatants, la fonctionnalisation régiosélective CH des substrats pyridiniques et quinoliniques est considérable. L'intégration d'esters de phosphonate en position 2-, ortho à l'azote hétérocyclique est possible sans utiliser de catalyseur métallique (**Schéma I.7b**). L'activation du trialkylphosphite précède la réaction avec un substrat fonctionnalisé en N-oxyde pour obtenir le produit avec des rendements généralement élevés.^{33,48,49}

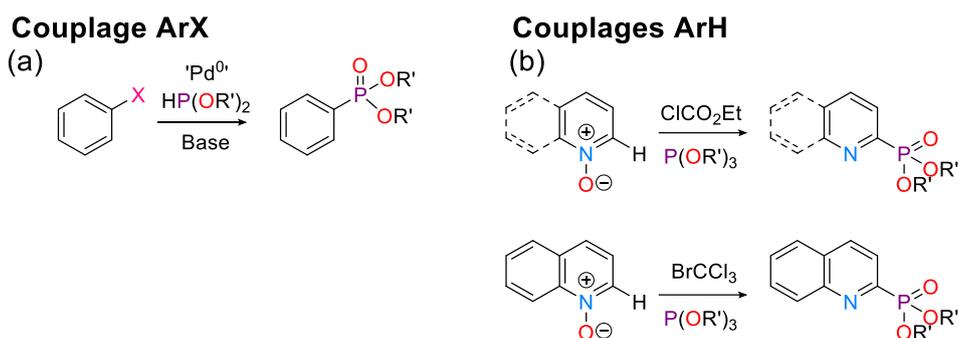


Schéma I.7. Voies de synthèse de nouveaux composés $C(sp^2)$ -P à partir (a) d'halogénures d'aryle et (b) de dérivés de la pyridine.

C) Exemples de ligands phosphonates pour la coordination des lanthanides

Comme indiqué précédemment, les ligands phosphonates sont très répandus dans la chimie de coordination des lanthanides en raison de leurs propriétés électrostatiques et acido-basiques favorables, ce qui est avantageux pour toute une série d'applications. Certains exemples de complexes phosphonates lanthanides seront décrits ci-dessous notamment pour des applications en imagerie, en thérapie et en luminescence, bien que ces entités puissent également être utilisés dans d'autres cas entre autres comme réactif de déplacement chimique⁵⁰ ou encore comme réactifs de transfert de saturation par échange chimique (imagerie CEST).⁵¹

1. Complexes Ln III – ligands phosphonates pour l'imagerie

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est l'une des techniques de diagnostic médical les plus utilisées aujourd'hui mais la plupart de ces examens requiert l'injection d'un agent de contraste, qui permet d'augmenter la qualité du signal en influençant de manière préférentielle la vitesse de relaxation des protons de l'eau dans le tissu cible. La majorité des agents de contraste actuellement commercialisés sont des complexes de Gd(III) avec des ligands dérivés de l'acide acyclique H_5DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique) ou de l'acide macrocyclique H_4DOTA (**Figure I.12**).

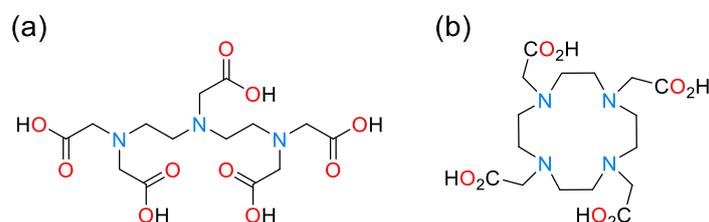


Figure I.12. Structures des ligands (a) H_5DTPA et (b) H_4DOTA .

Cependant, de grandes quantités de produits sont nécessaires pour obtenir des images interprétables. Afin de réduire la dose d'agent de contraste à injecter, il est donc nécessaire d'augmenter l'efficacité des complexes utilisés. Celle-ci est généralement exprimée par la relaxivité, qui dépend de plusieurs paramètres, notamment le temps de corrélation rotationnelle du complexe

(τ_R), le nombre de molécules d'eau directement liées à l'ion métallique (q) et leur temps de résidence dans la première sphère de coordination (τ_M). Ainsi, la conception de nouveaux ligands susceptibles d'optimiser ces paramètres constitue un enjeu important et plusieurs analogues phosphonates ou acides phosphoniques des chélates H_4DOTA ^{52,53} et H_5DTPA ⁵⁴ ont été étudiés.

Par exemple, les complexes de Gd(III) de dérivés du ligand H_8DOTP ^{52,55} ont montré des propriétés particulièrement intéressantes. En effet, ces derniers, bien qu'ils ne présentent pas de molécule d'eau dans la première sphère de coordination du lanthanide, révèlent une relaxivité comparable à celle du complexe de [Gd-DOTA] utilisé cliniquement. Ceci résulte exclusivement de la contribution de la deuxième sphère de coordination, où plusieurs molécules d'eau sont disponibles. De plus, il a été démontré que l'incorporation d'un groupement phosphonate volumineux à la place d'une fonction carboxylate au sein du ligand H_4DOTA ou H_5DTPA induit un effet d'encombrement qui se traduit par une accélération significative de l'échange des molécules d'eau du complexe de Gd(III).⁵⁶ Ainsi, les ligands phosphonates offrent de nouvelles perspectives pour le développement d'agents de contraste en IRM, en exploitant efficacement la seconde sphère de coordination des complexes de lanthanides (III) pour améliorer la détection et la caractérisation des tissus cibles.

2. Complexes Ln III – ligands phosphonates pour la radiothérapie

Certains complexes de lanthanide se distinguent également pour leurs propriétés avantageuses en radiothérapie, une méthode de traitement spécifique des tumeurs qui repose sur l'utilisation de rayonnements pour détruire les cellules cancéreuses. Ces dernières sont ciblées grâce à une source radioactive appelée « radiopharmaceutique », c'est-à-dire un radionucléide couplé à un vecteur biologique présentant une forte affinité pour le tissu tumoral. Différents types de radionucléides peuvent être utilisés et se différencient par le type de rayonnement émis, les plus utilisés étant les particules α et β^- .

Dans ce contexte, plusieurs radio-isotopes β^- des terres rares sont exploités, notamment l'Yttrium ^{90}Y et le Lutécium ^{177}Lu .^{50,58} Par exemple, le radiopharmaceutique Zevalin, basé sur le radionucléide ^{90}Y et un chélatant dérivé du H_5DTPA , est actuellement utilisé pour le traitement du lymphome non hodgkinien.⁵⁹ Cependant, ce ligand acyclique ne permet pas de former des complexes suffisamment stables et cinétiquement inertes contrairement aux ligands de types macrocycliques comme le H_4DOTA . Mais ce dernier présente également des inconvénients majeurs pour une utilisation en radiothérapie, notamment une complexation trop lente pour les ions d'un rayon ionique important comme l'Y(III) et une faible lipophilie, qui limite le temps de rétention dans la tumeur.⁶⁰

Pour répondre à ces problématiques, le ligand phosphonate dérivé du pyclyen PCTMB (**Figure I.13**) a été étudié en tant que chélatant de radionucléides thérapeutiques avec l' ^{90}Y .⁶⁰

Ce chélatant est particulièrement intéressant pour sa lipophilie et également sa capacité à former des complexes neutres avec des métaux au degré d'oxydation +III. De plus, il a été démontré que le complexe formé avec l'yttrium présente une inertie cinétique et une stabilité thermodynamique remarquable. Ces propriétés font donc de ce ligand PCTMB une alternative judicieuse au H₄DOTA pour des applications en radiothérapie.

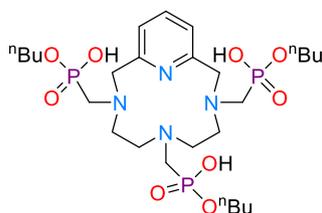


Figure I.13. Structure du ligand PCTMB.

3. Complexes Ln III – ligands phosphonates pour la luminescence

Comme expliqué précédemment, les ligands phosphonates présentent, par rapport à leurs analogues carboxylates, l'avantage considérable d'éloigner les molécules d'eau de la première sphère de coordination du lanthanide, ce qui permet d'optimiser les propriétés de luminescence par diminution des désactivations non radiatives. De plus, la présence de nombreuses fonctions phosphonates conduit à la formation de complexes avec des charges négatives importantes, qui peuvent interagir avec des cations Ln(III) supplémentaires en solution pour former des espèces polynucléaires.

En effet, pendant longtemps, ces chélateurs ont été entièrement consacrés à l'encapsulation forte de cations lanthanides dans un rapport stœchiométrique de 1:1, en utilisant le groupement phosphonate pour se lier à un centre métallique. Pourtant, la présence de multiples atomes donneurs d'oxygène au sein de ces fonctions phosphonates, en plus de leur capacité à exister sous des formes mono- et di-anioniques, en fait un candidat attrayant pour la coordination de métaux multiples.

L'un des premiers exemples, rapporté par J.-C. G. Bünzli et al., est un assemblage non-lanthanidique de formule générale (Na₉Ln₂L₉ ; Ln = Eu(III), Yb(III)), à partir d'un ligand bipyridine phosphonate, présentant une luminescence visible et proche infrarouge à l'état solide.⁶¹ J. Gałezowska a ensuite reporté un pontage phosphonate entre deux centres europium grâce à un complexe α-phosphonate pyridine, dimérique à l'état solide, facilitant des distances internucléaires Eu-Eu faibles à l'état solide de 5,63 Å (**Figure I.14a**).⁶² Néanmoins, les mesures de durée de vie et les études potentiométriques ont montré que ce comportement ne persistait pas en solution. Il a ainsi été démontré que le complexe ligand-métal 1:1 de J. Gałezowska est très stable en solution, mais la coordination avec le deuxième centre d'europium et la formation du dimère n'est favorable qu'à l'état solide.

S'appuyant sur ce travail, le groupe de L. Charbonnière a élargi cette approche pour concevoir des assemblages hétérométalliques supramoléculaires de lanthanides en solution. Grâce à une sélection minutieuse des ligands, il a été possible de former un complexe stœchiométrique 1:1 d'Yb(III) avec un ligand bipyridine bis-phosphonate. Lors de l'ajout de cations Ln(III) libres, la formation d'un complexe $[LnL]_2Ln'_x$ (avec $x = 1$ à 3) a été observée en solution, grâce à la présence des fonctions phosphonates chargées négativement (**Figure I.14b**).^{63,64}

D'autres travaux ont montré que la stœchiométrie des assemblages de lanthanides est sensible à la structure du ligand et donc à la géométrie du phosphonate. Par exemple, des structures de ligand telles qu'un podant amine tris-phosphonate ($[LnL]_xLn'_y$; $x = 2$; $y = 3$)⁶⁵ ou un cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) bis-phosphonate ($[TbL]_xEu_y$; $x = 4, 3$; $y = 1, 2$)⁶⁶ ont abouti à la formation d'assemblages hétéropolynucléaires d'ordres plus élevés.

Une autre entité macrocyclique, un complexe TACN (1,4,7-Triazacyclononane) trisphosphonate d'Yb(III), a permis d'observer la formation d'assemblages de stœchiométries $[YbL]_2Tb_1$ 2:1 (**Figure I.14c**) mais également 2:2.⁶⁷ Les fonctions phosphonates sont importantes dans ces assemblages, leur capacité de pontage ditopique facilitant la formation du complexe ternaire. En outre, leur présence exclut les molécules d'eau à proximité des lanthanides et diminue donc l'extinction de luminescence. Cette caractéristique est cruciale car elle favorise des longues durées de vie des états excités des ions Yb(III) et Tb(III).

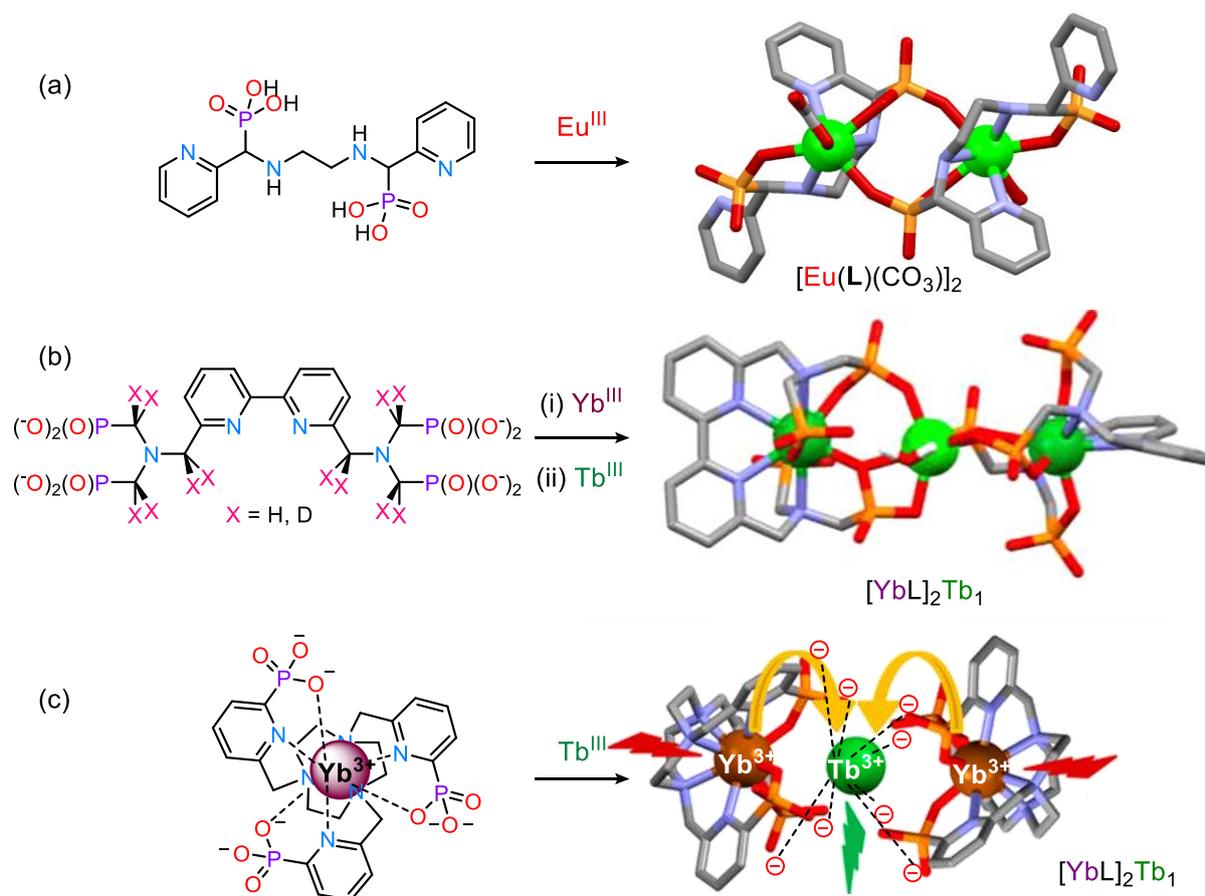


Figure I.14. Exemples de complexes de lanthanides polynucléaires à base de ligands phosphonates ;
 (a) dimère d'euprium (b) complexe bipyridine Yb_2Tb_1 hétéropolynucléaire (c) complexe triazacyclononane Yb_2Tb_1 hétéropolynucléaire.

Ainsi, une application notable de ces complexes hétéropolynucléaires est la conversion ascendante de photons ou upconversion (UC), un processus anti-Stokes qui convertit des photons de faible énergie en photons de plus haute énergie. Par exemple, il a été démontré que ce dernier assemblage 2:1 présente une émission dans le visible caractéristique du Tb(III) ($\lambda_{\text{em}} = 485 \text{ nm}$) après excitation directe des ions Yb(III) ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$). Il constitue le premier exemple d'upconversion moléculaire à température ambiante dans l'eau, et sera détaillé au sein de la partie suivante.⁶⁷

III- La conversion ascendante de photons ou upconversion

Dans la majorité des cas, les phénomènes de luminescence suivent la loi de Stokes, du nom du physicien George Gabriel Stokes, selon laquelle une augmentation de la longueur d'onde d'émission λ_{em} , par rapport à celle d'excitation λ_{exc} , est généralement observée (**Figure I.15**).⁶⁸ En effet, lorsqu'une molécule est stimulée par une source d'excitation, elle passe à l'état excité S_1 , qui est instable. Des pertes d'énergie conduisent alors la molécule jusqu'à un état excité intermédiaire S^* , depuis lequel l'émission est observée. L'énergie des photons émis est donc plus faible que celle des photons absorbés ce qui se traduit par une augmentation de la longueur d'émission, ces deux variables étant associées selon la relation $E = hc/\lambda$ (avec $h \approx 6,63 \times 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck et $c \approx 3,0 \times 10^8$ m.s⁻¹ la vitesse de la lumière dans le vide).

Mais il est également possible d'observer des émissions dites anti-stokes, pour lesquelles la longueur d'onde d'émission λ_{em} est plus faible que la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} (**Figure I.15**), ce qui s'explique par la population d'un état excité d'énergie supérieure. Pendant longtemps, les seules émissions de ce type connues concernaient les bandes thermales ou les bandes latérales dans l'effet Raman,^{69,70} avec des différences d'énergie émission/excitation relativement faibles. Depuis les années 60, un nouveau phénomène de type anti-stokes est connu et correspond à l'absorption d'un second photon à partir de l'état excité conduisant à l'émission d'un photon d'énergie plus élevée : il s'agit de l'upconversion.

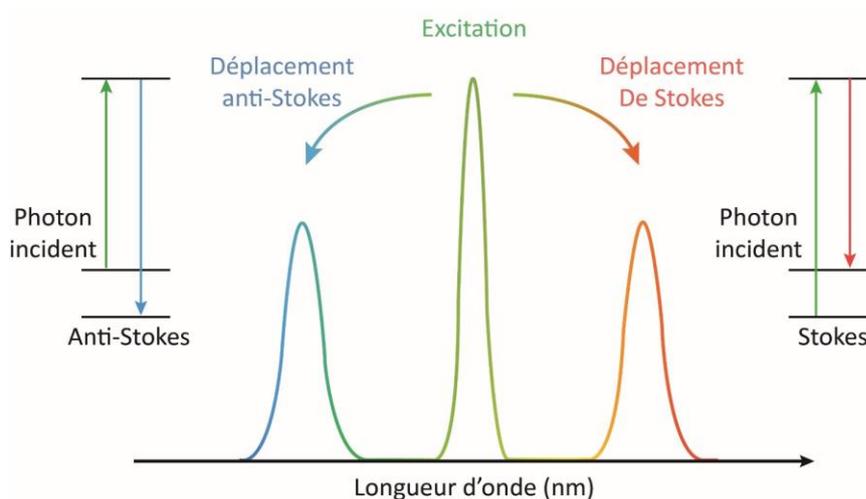


Figure I.15. Représentation schématique des déplacements Stokes et anti-Stokes.

A) Définition et principe général

Comme expliqué précédemment, l'upconversion est un phénomène où l'absorption successive de deux photons de faible énergie aboutit à l'émission d'un photon de plus haute énergie.^{23,69} Il s'agit donc d'un processus qui décrit l'émission d'une lumière de longueur d'onde plus courte que celle de la source d'excitation et qui permet ainsi de convertir des photons du proche infra-rouge en photons de longueur d'onde plus courte par exemple du proche infra-rouge,^{71,72} du visible^{73,74} ou même de l'ultra-violet.⁷⁵ Ce principe est représenté au sein de la **Figure I.16**, et comparé au phénomène de photoluminescence conventionnel.

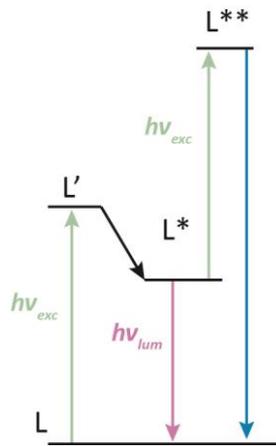


Figure I.16. Représentation schématique des phénomènes de photoluminescence (en rose) et d'upconversion (en bleu).

L'histoire de l'UC commence en 1931, lorsque Maria Göppert-Meyer étudie le phénomène d'absorption à deux photons.⁷⁶ Ce concept stipule que deux photons de fréquences identiques ou différentes peuvent simultanément exciter une molécule de son état fondamental à un état d'énergie supérieure. Ceci a pu être démontré expérimentalement dans les années 1960, grâce à l'apparition des premiers lasers et masers,^{77,78} dont les sources lumineuses sont très puissantes. Cette notion a également été reprise par Nicolas Bloembergen, en 1959, qui propose le principe d'absorption successive de photons et de « quantum counters »,⁷⁹ selon lequel il est possible de détecter et de compter des photons infrarouges. C'est ensuite en 1966 que l'upconversion a connu une avancée significative, grâce aux études d'un acteur majeur de ce domaine, François Auzel. En effet, ces expériences ont permis de confirmer des transferts d'énergie entre les ions Yb(III)-Er(III) et les ions Yb(III)-Tm(III).^{69,80,81}

Une fois le principe de l'upconversion compris, il est intéressant d'explorer les nombreuses applications de ce phénomène luminescent, qui sont en constante expansion et qui offrent des opportunités innovantes dans de nombreux domaines de la science et de la technologie.

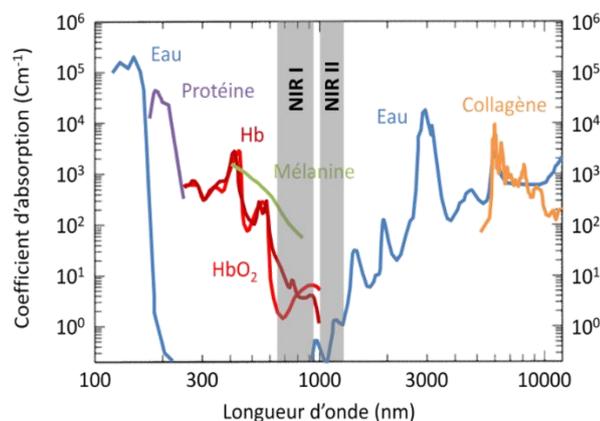
B) Applications de l'UC

Grâce à leur capacité à convertir les photons du proche infrarouge en photons de plus haute énergie, les matériaux à upconversion ont suscité beaucoup d'intérêt dans la recherche ces dernières années notamment pour des applications dans les domaines de la bio-imagerie et de la détection, mais aussi de la thérapie, des cellules photovoltaïques, des encres anti-contrefaçon, parmi tant d'autres. Certaines de ces applications seront présentées ci-après.

1. Applications dans le domaine de l'imagerie et de la thérapie

- * **L'imagerie optique** repose sur l'utilisation de la lumière pour éclairer un échantillon biologique, suivi de la détection des photons réémis par les premières couches de cellules afin de restituer des images, que ce soit de manière naturelle ou grâce à l'injection préalable de particules fluorescentes dans le corps. Cependant, cette méthode ne permet pas d'observer les tissus au-delà d'un demi-millimètre de profondeur. Cette lacune s'explique notamment par les phénomènes d'absorption et de diffusion par les différents composants des tissus biologiques tels que l'eau, l'hémoglobine et les protéines. Afin d'améliorer le contraste du signal d'imagerie et la résolution spatiale, des techniques basées sur le phénomène de l'upconversion sont étudiées. En effet, le corps humain présente une relative transparence aux longueurs d'onde infrarouges et proches infrarouges, qui correspond à la fenêtre de transparence des tissus biologiques, située entre 700 et 1000 nm (**Figure I.17**).⁸²

Ainsi, l'utilisation de composés pouvant être excités dans cette région permet de diminuer ces phénomènes de diffusion et d'absorption. De plus, ils favorisent non seulement une pénétration plus profonde de la lumière dans les tissus (jusque 10 cm),⁷¹ mais également une réduction de l'autofluorescence des molécules biologiques, contribuant ainsi à augmenter le rapport signal sur bruit et donc la sensibilité.^{83,84,85}



*Figure I.17. Représentation de la fenêtre de transparence des tissus biologiques et de l'absorption des principales molécules biologiques.*⁸⁶

- * L'upconversion présente également des applications prometteuses dans le domaine de **la thérapie et de la délivrance de médicaments** par exemple dans le cas de la thérapie photodynamique.^{83,85} Il s'agit d'une méthode de traitement du cancer qui consiste à sensibiliser les tissus cancéreux par action de lumière, après injection préalable d'une molécule photosensibilisante, préférentiellement retenue dans les tumeurs cancéreuses. Lorsque cette molécule est activée, elle génère des espèces réactives de l'oxygène (ROS) qui détruisent les cellules cancéreuses à proximité. De la même façon que dans le cas de l'imagerie optique, l'utilisation de matériaux à upconversion permet de recourir à une longueur d'onde d'excitation située dans l'infrarouge ou le proche infrarouge, et donc de pénétrer plus profondément dans les tissus.

En plus de l'imagerie et de la thérapie, l'upconversion présente également d'autres applications potentielles dans le domaine biomédical, par exemple, le diagnostic avec la détection de biomolécules, tels que les marqueurs biologiques ou les analytes spécifiques.

2. Applications dans le domaine des cellules photovoltaïques

L'upconversion présente également un potentiel prometteur pour les applications dans le domaine de l'énergie solaire et des panneaux solaires. L'un des principaux avantages de ce phénomène dans ce contexte réside dans la possibilité de convertir des photons de faible énergie, tels que ceux du spectre infrarouge, en photons de plus haute énergie, qui peuvent être plus efficacement absorbés par les cellules solaires.^{87,88}

En effet, les panneaux solaires utilisés actuellement sont constitués de semi-conducteur de silicium cristallin qui n'absorbent qu'une partie limitée du spectre solaire, principalement dans le domaine visible, ce qui est responsable de la majeure partie des pertes d'efficacité dans les cellules solaires (jusqu'à 50% de perte).

En utilisant des matériaux à upconversion appropriés, il serait possible d'améliorer l'efficacité de conversion des panneaux solaires en exploitant une plus large gamme du spectre solaire. Par exemple, en convertissant les photons infrarouges en photons visibles ou ultraviolets, il serait possible pour les cellules solaires d'absorber plus efficacement l'énergie solaire et d'augmenter ainsi leur rendement global. Ce principe est représenté au sein de la **Figure I.18**.

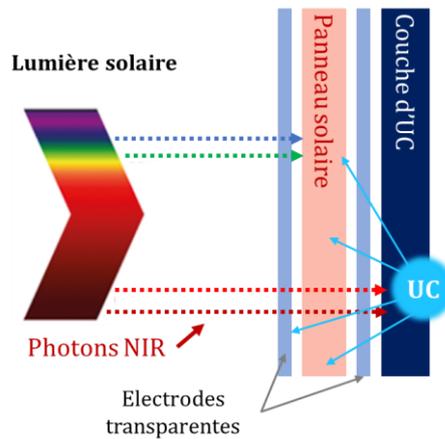


Figure I.18. Représentation d'un dispositif photovoltaïque intégrant des matériaux à upconversion.⁸⁹

Cependant, il convient de noter que la recherche dans ce domaine est encore en cours et des défis techniques subsistent, tels que l'optimisation des matériaux, l'amélioration de l'efficacité de conversion et la réduction des coûts.

3. Applications dans le domaine des encres anti-contrefaçon

Aujourd'hui, la lutte contre la contrefaçon relève de nombreux secteurs : l'électronique, les vêtements, les médicaments... Il s'agit d'une course perpétuelle contre les faussaires et plusieurs technologies anti-contrefaçon ont fait leur apparition sur le marché notamment les filigranes, les codes-barres et les hologrammes laser. Dans ce contexte, l'upconversion offre une alternative particulièrement intéressante puisque cela permet d'élaborer des matériaux difficiles à observer, car par exemple visibles seulement grâce à une source d'excitation dans le proche infrarouge, et surtout difficiles à reproduire.^{90,91}

Après avoir exploré les nombreuses applications prometteuses de l'upconversion dans différents domaines d'intérêt, il est essentiel de comprendre les mécanismes fondamentaux qui sous-tendent ces processus. En effet, une connaissance approfondie des mécanismes d'upconversion permet non seulement d'optimiser les performances des matériaux impliqués, mais également d'ouvrir la voie à de nouvelles applications et avancées technologiques.

C) Les mécanismes d'UC

A ce jour, différents mécanismes d'upconversion sont reconnus pour décrire le phénomène, pouvant se produire seul ou en combinaison. Deux catégories sont distinguées :

- * **Les mécanismes non linéaires** qui regroupent la génération de seconde harmonique⁷⁷, l'absorption à deux photons⁷⁸ et la luminescence coopérative.⁹² Ces derniers impliquent des états excités virtuels et sont donc généralement peu efficaces.

- * **Les mécanismes linéaires**, 5 à 8 fois plus efficaces en ordre de grandeur car ils impliquent des états excités réels.^{77,78,93} Ils rassemblent cette fois les mécanismes d'absorption de l'état excité⁹⁴ (ESA pour excited state absorption), l'addition de photons par transfert d'énergie^{69,80,81} (APTE/ETU pour energy transfer upconversion), la sensibilisation coopérative (CS pour cooperative sensitization)⁹³ ou encore l'avalanche de photons.^{95,96}

Ainsi, certains de ces mécanismes d'intérêt sont présentés plus en détails ci-dessous.

1. L'absorption de l'état excité (ESA)

Le processus d'absorption de l'état excité, représenté au sein de la **Figure I.19**, est le processus d'upconversion le plus simple dans lequel l'ion absorbe un photon correspondant à l'excitation d'un niveau intermédiaire à longue durée de vie, ce qui est nommé absorption de l'état fondamental (GSA pour ground state absorption). Il est ensuite excité par un autre photon correspondant à l'état excité supérieur. L'ion passe ensuite de ce dernier état à l'état fondamental, en émettant de la lumière d'énergie supérieure à celle de l'excitation.²³ Ce mécanisme a pu être observé pour la première fois en 1961 au sein de cristaux de lanthane La:PrCl_3 ⁹⁴ mais fait l'objet de nombreux autres exemples actuellement et implique notamment les lanthanides dont les niveaux d'énergie sont proches (disposés en échelle), tels que Er(III), Ho(III), Tm(III) et Nd(III).⁶⁹

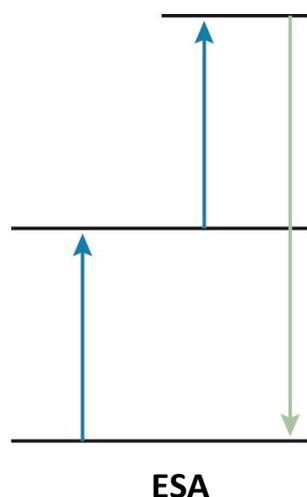


Figure I.19. Représentation du mécanisme d'absorption de l'état excité.

2. L'addition de photons par transfert d'énergie (APTE ou ETU)

Contrairement à l'ESA, qui n'implique qu'un seul ion, le mécanisme d'APTE/ETU, initialement observé par François Auzel en 1966,^{80,81} (**Figure I.20**) nécessite deux ions dans un environnement voisin. Dans ce processus, l'ion 1, appelé sensibilisateur, est d'abord excité de l'état fondamental vers un niveau excité de longue durée de vie, par absorption d'un photon. Puis un transfert d'énergie vers le second ion, appelé activateur, lui-même à l'état excité, permet d'atteindre l'état excité supérieur

depuis lequel le retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de lumière. Ce mécanisme se distingue des autres par son efficacité particulièrement élevée.⁶⁹

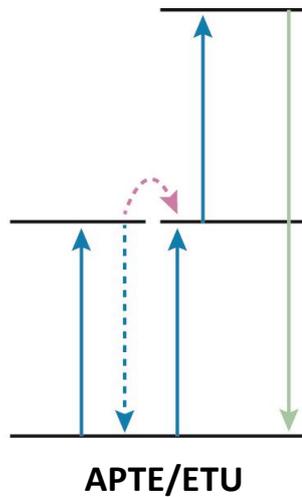


Figure I.20. Représentation du mécanisme d'addition de photons par transfert d'énergie.

3. La sensibilisation coopérative (CS)

Le processus de sensibilisation coopérative (**Figure I.21**) requiert cette fois trois ions, dont l'ion 1 et l'ion 3 sont généralement du même type. L'ion 1 et l'ion 3 sont d'abord excités au niveau E1, puis cette énergie est transférée simultanément vers l'ion 2, qui est ainsi excité à un état supérieur, depuis lequel l'upconversion est observée.⁹³ Ce mécanisme est démontré expérimentalement en 1969 grâce à des cristaux de CaF_2 et de SrF_2 dopés au Tb(III) et à l' Yb(III) .⁹⁷ En effet, cette paire d'ions lanthanides Yb/Tb est parfaitement adaptée à l'application de ce principe puisque le niveau d'énergie de l'unique état excité de l'ion Yb(III) (${}^2\text{F}_{7/2}$) correspond à la moitié de l'état excité émetteur principal de l'ion Tb(III) (${}^5\text{D}_4$). Ainsi, la combinaison de deux ions Yb(III) à l'état excité permet un transfert d'énergie efficace vers le Tb(III).

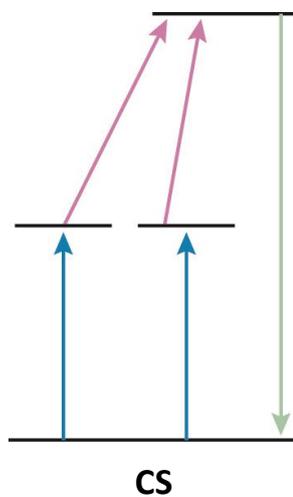


Figure I.21. Représentation du mécanisme de sensibilisation coopérative.

4. La luminescence coopérative (CL)

Le mécanisme de luminescence coopérative (**Figure I.22**) est sensiblement similaire à celui de la sensibilisation coopérative mais ne nécessite pas d'ions accepteur. En effet, il implique un état excité virtuel et peut donc se produire au sein d'une paire d'ions Yb(III). Ainsi, une double excitation de deux ions Yb(III) proches, à 980 nm dans la bande d'absorption $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$, produit une émission à partir d'un état excité virtuel, à 503 nm, via un processus à deux photons. Ce processus a été démontré expérimentalement pour la première fois en 1970 au sein d'un solide YbPO_4 ,⁹² puis dans des cristaux^{98,99} et au sein de fibres dopées à l'Yb,¹⁰⁰ et plus récemment au sein de clusters et de dimères d'Yb(III).^{101,102}

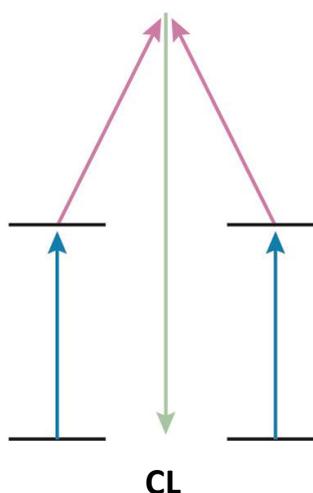


Figure I.22. Représentation du mécanisme de luminescence coopérative.

Après avoir étudié les différents mécanismes d'upconversion, il est important de comprendre les conditions nécessaires pour observer ce phénomène. Plusieurs facteurs influencent l'efficacité de l'upconversion et la compréhension de ces conditions permet de concevoir et d'optimiser les matériaux d'upconversion pour des applications spécifiques.

D) Conditions d'observation de l'UC

Ainsi, pour observer l'upconversion, plusieurs conditions doivent être réunies. Premièrement, puisque ce phénomène implique des états excités intermédiaires, ces derniers doivent être caractérisés par des longues durée de vie, afin de favoriser la seconde excitation. En effet, pour atteindre l'état excité supérieur depuis lequel l'upconversion est observée, il est primordial d'éviter un retour à l'état fondamental trop rapide depuis l'état excité intermédiaire, généralement lié aux désactivations non-radiatives. Ce prérequis est essentiel pour chacun des mécanismes décrits précédemment.

Ensuite, afin de faciliter l'absorption d'un second photon et donc l'ascension à un état excité supérieur, les ions impliqués doivent être caractérisés par un grand nombre de niveaux d'énergie, répartis en échelle (ladder like energy diagram en anglais). Néanmoins, ceci n'est pas indispensable pour les mécanismes de sensibilisation et de luminescence coopérative puisque dans ce cas, il suffit que les deux ions donneurs aient un unique état excité donc que l'énergie correspond à la moitié de l'état excité émetteur de l'accepteur.

Finalement, ces mécanismes, exception faite de l'ESA, nécessitent l'implication de plusieurs ions. Pour permettre le transfert d'énergie entre le donneur et l'accepteur, il est important que ces entités soient suffisamment proches. Dans ce contexte, des études menées par F. Auzel ont révélé que l'UC était observée dans des systèmes où la distance entre les ions donneurs et accepteurs était inférieure ou égale à 5 Å.⁹⁸

Le design des matériaux utilisés pour l'upconversion est donc largement influencé par la possibilité de remplir ce cahier des charges.

E) Matériaux utilisés pour l'UC

Bien qu'il existe des exemples d'UC basés sur l'utilisation de fluorophores organiques via le mécanisme d'annihilation triplet-triplet (TTA pour triplet-triplet annihilation en anglais)¹⁰³ ou de métaux de transition,^{104,105,106} la majorité des matériaux développés implique des ions lanthanides.

En effet, ces derniers permettent de répondre aux conditions décrites dans la partie précédente. Ils sont caractérisés par des temps de vie de l'état excité suffisamment longs et par des diagrammes de niveaux d'énergie dits en échelle. Néanmoins, bien que les ions lanthanides soient parfaitement adaptés au design de matériaux pour l'upconversion, ces derniers ont longtemps été limités aux solides et aux matériaux cristallins et amorphes.^{69,80,81,104}

Au sein d'un solide, les désactivations de l'état excité sont liées aux vibrations du réseau, appelés phonons. Compte tenu de ce qui a été décrit précédemment sur cette notion de désactivation de l'état excité, il est possible de comprendre que, les vibrations des phonons étant de faibles énergies, les durées de vie des états excités sont plus longues, puisque les interactions de l'état excité avec l'environnement seront moins importantes, augmentant ainsi la probabilité de la seconde excitation et donc la possibilité d'observer de l'upconversion. La **Figure I.23** illustre ce point : lorsqu'un dopage d'un pour cent en ions Yb(III) est effectué dans un verre de phosphate, la durée de vie de la luminescence est mesurée à plus de 1 ms. En revanche, pour les complexes en solution aqueuse, cette durée dépasse rarement quelques microsecondes, même pour les meilleurs d'entre eux.²³

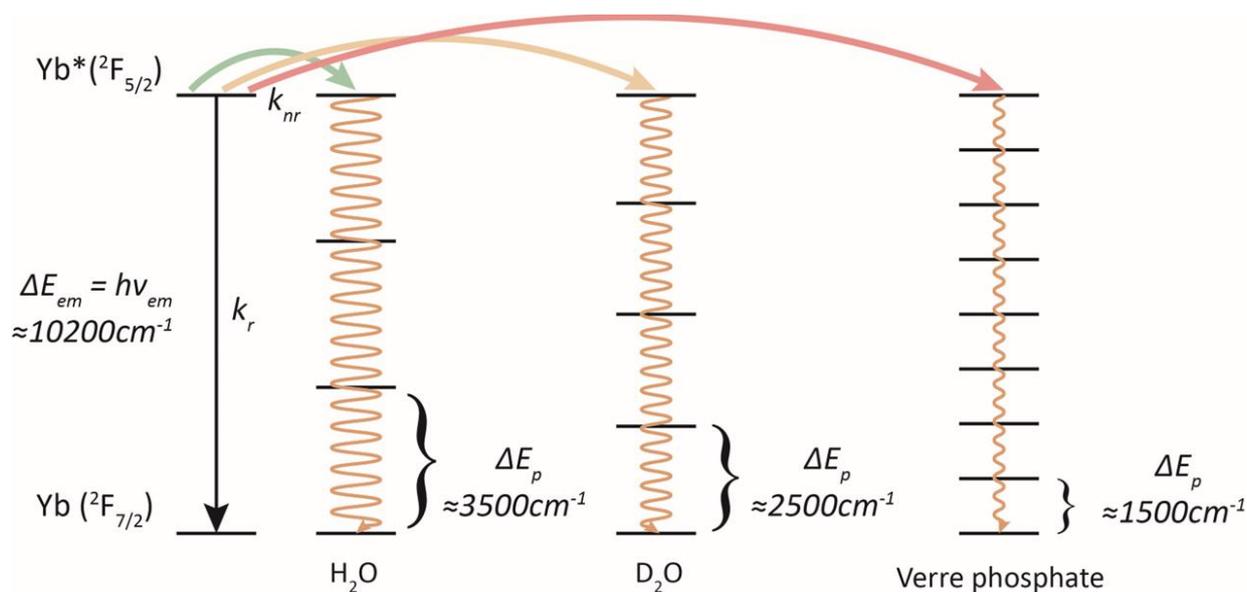


Figure 1.23. Représentation schématique des probabilités de transition non radiative de l'état excité de l'Yb(III) dans l'eau, l'eau deutérée et les verres phosphates.²³

Il existe donc de nombreux exemples d'upconversion au sein de solides mais avec des applications limitées notamment aux lasers ou encore aux dispositifs d'éclairage et d'affichage.

Ensuite, avec les avancées significatives de la nanochimie au 21^{ème} siècle, les systèmes d'upconversion à l'échelle nanométrique, également connus sous le nom de nanoparticules à upconversion (UCNP), sont devenus facilement accessibles et de nombreux exemples sont retrouvés dans la littérature.^{107,108,109} Ceci a permis d'élargir le champ des applications à ceux de l'imagerie, de la thérapie,¹¹⁰ de la biophotonique¹¹¹ mais aussi de la sécurité⁹⁰ et de l'énergie.¹¹² Toutefois, au regard des difficultés de reproductibilité dans la synthèse des nanoparticules et de leur potentielle toxicité, l'intérêt de développer l'upconversion à l'échelle moléculaire est évident, notamment grâce à la possibilité de contrôler l'agencement des molécules entre elles.

Pendant, en ce qui concerne l'observation de l'UC au niveau moléculaire, C. Reinhard et H. U. Güdel étaient encore très pessimistes en 2002, après une étude rigoureuse de la concurrence entre l'émission de lumière et les désactivations non radiatives dans les complexes de lanthanide.¹¹³ En effet, ils ont conclu que les oscillateurs OH, CH et NH, généralement portés par les ligands et les molécules de solvant, étaient particulièrement délétères lorsqu'ils se trouvaient à proximité du centre émetteur, car ils désactivaient efficacement ses états excités intermédiaires, un inconvénient majeur pour l'UC.

Pour surmonter ces problèmes et minimiser ces processus de désactivation non radiative, plusieurs améliorations, évoquées précédemment dans ce chapitre, peuvent être envisagées :

- * Le **blindage du centre émetteur** avec des ligands polydentés pour compléter la première sphère de coordination.¹¹⁴
- * L'utilisation de **ligands avec des substituants volumineux** pour éliminer les molécules de solvant autour du centre d'émission afin d'empêcher l'extinction de la luminescence.¹¹⁵
- * Le **remplacement des oscillateurs C-H** (et O-H, N-H), du ligand par des liaisons C-F ou C-D¹¹⁶ qui impliquent des vibrations de moindre énergie, ou même l'utilisation d'un solvant deutéré.¹¹⁷

Cette approche a motivé les tentatives de miniaturisation des matériaux d'UC et la dernière décennie a donc été marquée par de nombreux exemples de dispositifs à l'échelle moléculaire.

En effet, les prémisses de la conversion ascendante en solution ont d'abord été obtenues avec des liquides à faible taux de phonon, car ils ne génèrent pas de vibrations à haute énergie. Par exemple, une émission verte d'Erbium a été observée grâce à une solution de sels ErCl_3 dans un mélange $\text{POCl}_3/\text{SnCl}_4$, après excitation à 800 nm.¹¹⁸ Ensuite, le début des années 2000 a vu le premier exemple d'upconversion en solution aqueuse à température ambiante avec les complexes $[\text{Nd}(\text{EDTA})_2]$, $[\text{Er}(\text{DPA})_3]$ et $[\text{Tm}(\text{DPA})_3]$ dans H_2O et D_2O , grâce à l'utilisation de lasers assez puissants ($10^9 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$).¹¹⁹

Mais l'une des percées les plus importantes dans le domaine de l'upconversion moléculaire repose sur des assemblages hétéropolynucléaires contrôlés formés grâce à la chimie supramoléculaire, d'abord démontrée par C. Piguet et ses collaborateurs.^{105,120} L'équipe a conçu un ligand hétérotritique qui s'auto-assemble en un triple hélicate hétérotrinuéaire $[\text{Cr}_2\text{ErL3}]^{7+}$ en présence d'un équivalent de sels de $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ et de deux équivalents de sels de Cr(II). Ensuite, l'oxydation du Cr(II) labile en Cr(III) conduit à un assemblage inerte $[\text{CrErCrL3}]^{9+}$ dans lequel l'émission d'Erbium a été observée après excitation dans la transition $\text{Cr}(^2\text{E} \leftarrow ^4\text{A}_2)$ à 750 nm selon un mécanisme ETU (**Figure I.24**). Ce processus de conversion ascendante a été obtenu dans une solution d'acétonitrile, à 30,6 K. Profitant de ces résultats, l'équipe a entrepris d'autres études pour développer divers systèmes hétéropolynucléaires pour la conversion ascendante de l'infrarouge proche à la lumière visible.^{121,122} Plus récemment, l'équipe a également démontré un phénomène d'upconversion pour de nouveaux complexes d'Er(III).¹²³

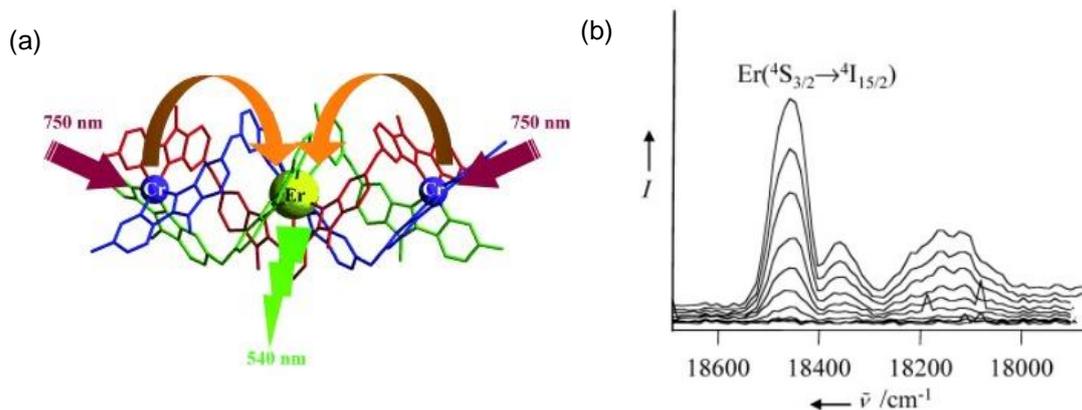


Figure I.24. (a) Assemblage hétérotritypique développé par C. Piguet et ses collaborateurs. (b) Spectre d'émission UC d'une solution de 10 mM de l'hélicate dans CH_3CN à 30,6 K lors de l'excitation à 750 nm.

Ce travail novateur a constitué une motivation pour poursuivre l'effort de développement de nouveaux assemblages hétéropolynucléaires pour l'UC mais aussi pour aborder la possibilité d'observer ce processus dans D_2O et, mieux encore, dans H_2O . Ainsi, ces études ont été à l'origine du premier exemple d'UC au niveau moléculaire dans D_2O à température ambiante¹²⁴, au sein de l'équipe du Dr. Loïc Charbonnière. Ensuite, il a également été démontré que l'approche supramoléculaire est très attrayante pour l'UC avec l'utilisation de ligands polyphosphonates et la paire de cations Yb/Tb.^{64,67} Cette dernière est particulièrement avantageuse en raison de la transition électronique unique $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ de l'Yb(III), à environ 980 nm, qui correspond presque parfaitement à la moitié de l'énergie de l'état excité $^5\text{D}_4$ du Tb(III). Cela fait de l'Yb(III) un excellent sensibilisateur du Tb(III) selon un mécanisme de sensibilisation coopératif, où l'émission de Tb(III) a été observée lors de l'excitation dans la bande d'absorption de l'Yb à 980 nm, offrant le premier exemple d'upconversion moléculaire dans l'eau pure, à température ambiante (**Figure I.25**).⁶⁷

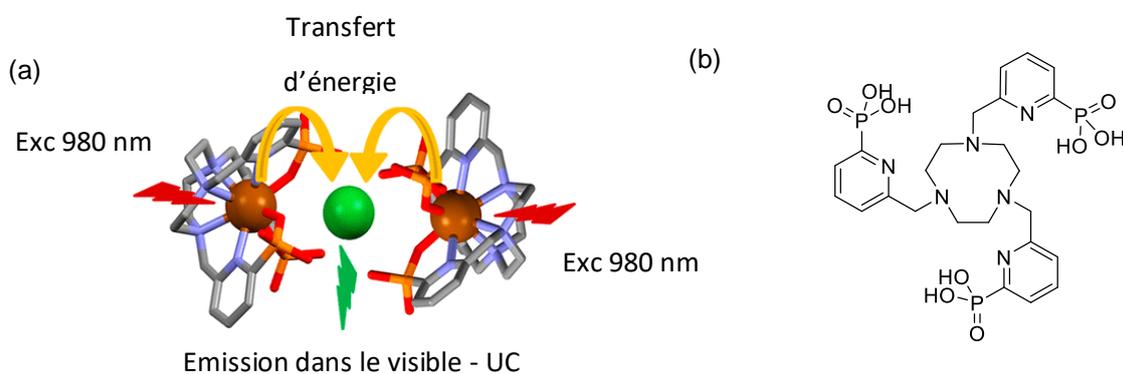


Figure I.25. (a) Assemblage supramoléculaire développé par L. Charbonnière et ses collaborateurs. (b) Structure du ligand L impliqué dans la formation de cet assemblage.⁶⁷

Ce dernier exemple s'appuie sur l'utilisation d'un ligand macrocyclique L de type TACN, N-fonctionnalisé par trois groupements pyridines phosphonates. Il a été montré que le complexe mononucléaire de L avec l'Yb(III) peut former des espèces supramoléculaires de formule $[(YbL)_2Tbx]$ ($x = 1$ ou 2) en présence de cations Tb(III), en solutions aqueuses. Dans ces adduits, l'excitation NIR de l'Yb(III) à 980 nm a entraîné une photosensibilisation coopérative du Tb(III) avec une émission dans la région visible.

Dans le cadre des recherches sur la conversion ascendante moléculaire, l'équipe a également démontré récemment qu'une luminescence coopérative pouvait être observée dans des complexes de lanthanides en solution avec un cluster Yb_9 mais aussi un dimère d'Yb(III),^{101,102} ce qui constituent des exemples particulièrement intéressants même si ce mécanisme d'UC reste moins efficace.

F) Objectifs de la thèse

Les travaux de cette thèse se situent dans le cadre de l'ANR LUCAS (Light UpConverting ASsemblies). L'objectif principal est de développer la synthèse de nouveaux complexes hétéropolynucléaires d'ions lanthanides dans lesquels plusieurs cations donneurs d'énergie (principalement des ions Yb(III)) seront assemblés autour d'un cation accepteur d'énergie (Tb(III), Er(III), Ho(III) ou Tm(III)). L'idée est de favoriser des distances suffisamment courtes entre donneurs et accepteurs, pour permettre des transferts d'énergie efficaces, conduisant à l'observation de l'UC.

Ainsi, à partir des travaux présentés précédemment au sein de la **Figure I.25b**, l'intention est cette fois de réunir au sein de la même molécule les deux équivalents d'ions donneurs, et donc les deux sites TACN permettant leur coordination, mais également de permettre la coordination d'un troisième ion, l'accepteur, afin de favoriser le transfert d'énergie selon le mécanisme de sensibilisation coopérative (**Figure I.26a**).

Pour ce faire, un ligand modèle **L1 (Figure I.26b)** et un ligand cible **L2 (Figure I.26c)** ont été élaborés. Ce dernier est constitué de deux unités TACN fonctionnalisées par des groupements pyridines phosphonates reliées par un espaceur possédant lui-même des atomes donneurs disponibles pour la coordination.

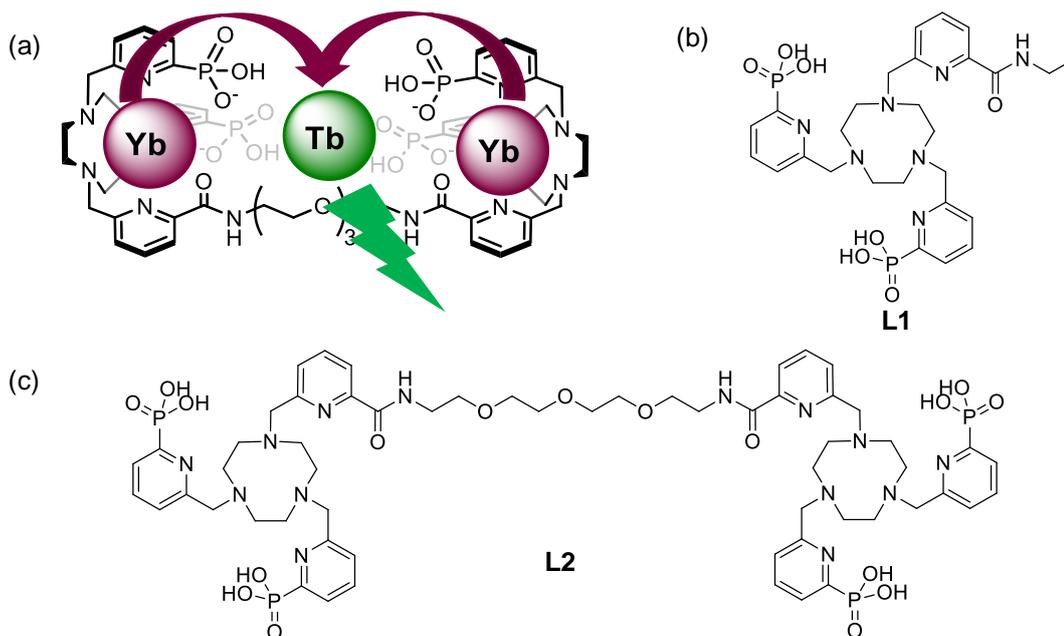


Figure I.26. (a) Représentation schématisée d'un assemblage supramoléculaire d'intérêt pour l'UC. (b) Structure du ligand modèle L1. (c) Structure du ligand cible L2.

Ce manuscrit sera ainsi consacré à la présentation de la synthèse de ces ligands mais aussi à l'étude de leur propriété de coordination avec les lanthanides. Puis, la synthèse de différents complexes d'intérêt sera considérée, ainsi que leur potentiel pour l'upconversion.

Dans ce contexte, d'autres ligands modèles et cibles dérivés du macrocycle pyclen (**Figure I.27**), conçus par le D. Nadège Hamon, au sein de l'équipe du Pr. Raphaël Tripier (Université de Brest, collaboration ANR LUCAS), ont également fait l'objet d'études pour l'upconversion, dont les résultats seront présentés au sein de cette thèse.

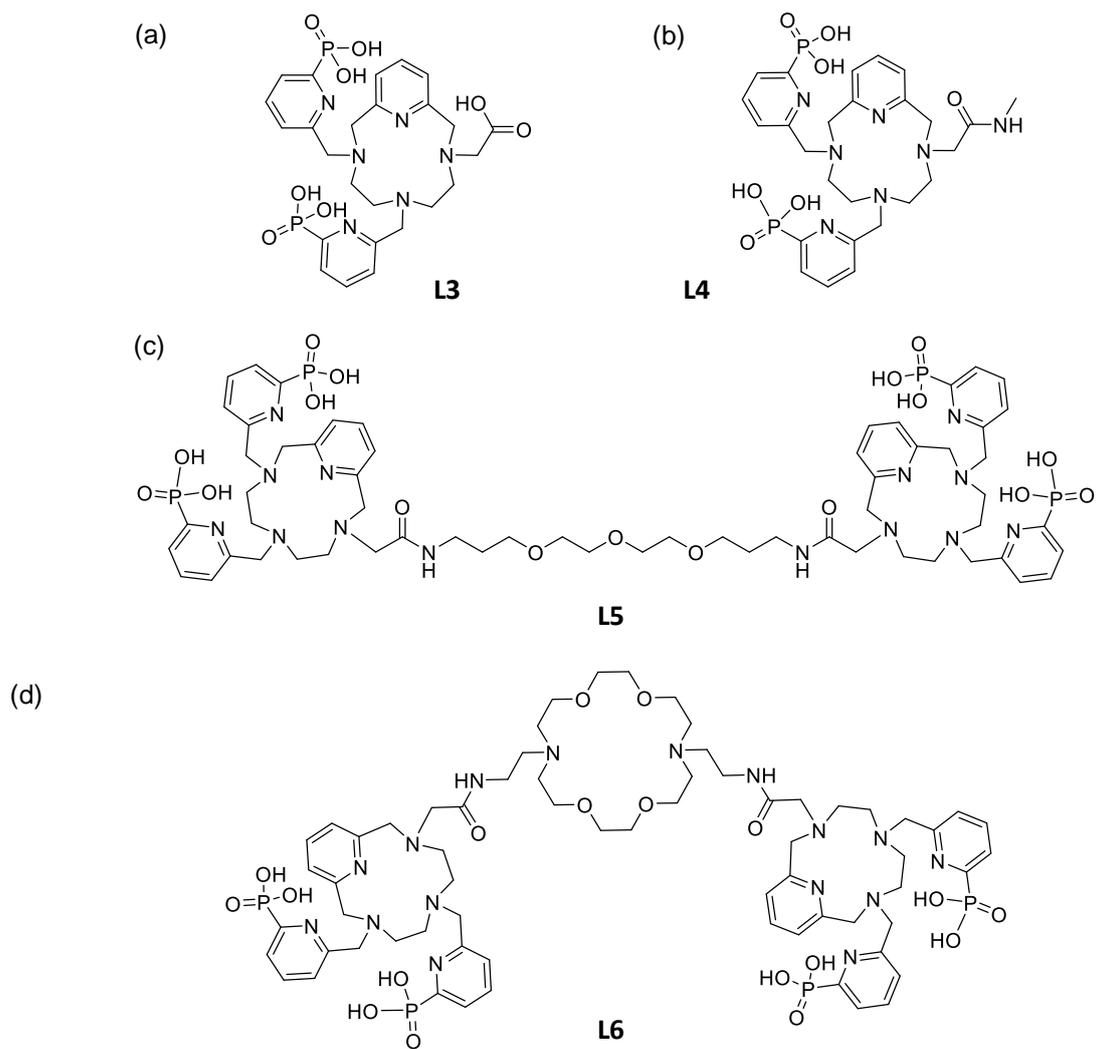


Figure I.27. Structures des ligands dérivés du pycène - Ligands modèles (a) L3 (b) L4 et ligands cibles (c) L5 et (d) L6.

IV- Références.

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, **1980**.
- [2] J.-C. G. Bünzli, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, **2013**, pp. 1–43.
- [3] J.-C. G. Bünzli, *J. of Coord. Chem.* **2014**, *67*, 3706–3733.
- [4] J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 53–61.
- [5] T. Moeller, in *Werner Centennial*, American Chemical Society, **1967**, pp. 306–317.
- [6] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [7] A. R. Yavari, F. Weiss, *Europhys. Lett.* **1987**, *4*, 1315–1319.
- [8] N. Long, W.-T. Wong, *The Chemistry of Molecular Imaging*, Wiley, **2014**.
- [9] P. Caravan, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 512–523.
- [10] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [11] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 731–738.
- [12] K. A. Gschneidner, L. Eyring, Eds., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **1978**.
- [13] P. W. Atkins, *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, Oxford University Press ; W.H. Freeman And Co., **2006**.
- [14] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077.
- [15] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York, **1968**.
- [16] G. Stein, E. Würzberg, *J. Chem. Phys.* **2008**, *62*, 208–213.
- [17] J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2623–2633.
- [18] T. Behrning, G. B. Deacon, P. Junk, in *The Lanthanides and Actinides*, World Scientific, **2021**, pp. 1–36.
- [19] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **2004**, *10*, 214–217.
- [20] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7–17.
- [21] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **2004**, *21*, 836–850.
- [22] R. Englman, J. Jortner, *Molecular Physics* **1970**, *18*, 145–164.
- [23] A. M. Nonat, L. J. Charbonnière, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *409*, 213192.
- [24] B. Song, X. Wen, X. Zhang, Q. Liu, H. Ma, M. Tan, J. Yuan, *J. Mater. Chem.* **2021**, *9*, 3161–3167.
- [25] K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda, S. Bhagwan, R. K. Saini, B. Mari, S. Kumar, D. Singh, *J. Mol. Struct.* **2022**, *1249*, 131531.
- [26] D. E. Koshland Jr., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *33*, 2375–2378.
- [27] C. A. Chang, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Eds.: J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky), Elsevier, **2017**, pp. 169–299.
- [28] G. J. Stasiuk, N. J. Long, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2732–2746.
- [29] D. Parker, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 109–130.
- [30] M. Regueiro-Figueroa, B. Bensenane, E. Ruscsák, D. Esteban-Gómez, L. J. Charbonnière, G. Tircsó, I. Tóth, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, C. Platas-Iglesias, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4125–4141.
- [31] C. Piguet, A. F. Williams, G. Bernardinelli, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 1622–1624.
- [32] M. Cantuel, F. Gumy, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Dalton Trans.* **2006**, 2647–2660.
- [33] J. Salaam, L. Tabti, S. Bahamyrou, A. Lecointre, O. Hernandez Alba, O. Jeannin, F. Camerel, S. Cianférani, E. Bentouhami, A. M. Nonat, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6095–6106.
- [34] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [35] J. Goura, V. Chandrasekhar, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6854–6965.
- [36] W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334–340.
- [37] A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, 493–504.

- [38] E. Balogh, M. Mato-Iglesias, C. Platas-Iglesias, É. Tóth, K. Djanashvili, J. A. Peters, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8719–8728.
- [39] C. S. Demmer, N. Krosgaard-Larsen, L. Bunch, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7981–8006.
- [40] A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415–430.
- [41] G. Lavén, M. Kalek, M. Jezowska, J. Stawinski, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 967–975.
- [42] C. W. Barfoot, J. E. Harvey, M. N. Kenworthy, J. P. Kilburn, M. Ahmed, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 3403–3417.
- [43] H. Zhang, R. Tsukuhara, G. Tigyí, G. D. Prestwich, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6061–6066.
- [44] L. Pazderová, T. David, V. Hlinová, J. Plutnar, J. Kotek, P. Lubal, V. Kubíček, P. Hermann, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 8432–8443.
- [45] D. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3229–3230.
- [46] Y. Belabassi, S. Alzghari, J.-L. Montchamp, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3171–3178.
- [47] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564–12649.
- [48] S.-J. Lee, H.-S. Kim, H.-W. Yang, B.-W. Yoo, C. M. Yoon, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 2155–2158.
- [49] M.-T. Chen, X. You, L.-G. Bai, Q.-L. Luo, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 3165–3169.
- [50] C. F. G. C. Galdes, A. D. Sherry, G. E. Kiefer, *J. Magn. Reson. Imaging* **1992**, *97*, 290–304.
- [51] S. Aime, A. Barge, D. Delli Castelli, F. Fedeli, A. Mortillaro, F. U. Nielsen, E. Terreno, *Magn. Reson. Med.* **2002**, *47*, 639–648.
- [52] Z. Kotková, G. A. Pereira, K. Djanashvili, J. Kotek, J. Rudovský, P. Hermann, L. Vander Elst, R. N. Muller, C. F. G. C. Galdes, I. Lukeš, J. A. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 119–136.
- [53] J. Rudovský, P. Cígler, J. Kotek, P. Hermann, P. Vojtisek, I. Lukes, J. A. Peters, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chemistry* **2005**, *11*, 2373–2384.
- [54] J. Kotek, P. Lebdušková, P. Hermann, L. Vander Elst, R. N. Muller, C. F. G. C. Galdes, T. Maschmeyer, I. Lukeš, J. A. Peters, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5899–5915.
- [55] G. A. Pereira, L. Ball, A. D. Sherry, J. A. Peters, C. F. G. C. Galdes, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 2532–2551.
- [56] E. Balogh, M. Mato-Iglesias, C. Platas-Iglesias, E. Tóth, K. Djanashvili, J. A. Peters, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8719–8728.
- [57] C. F. Ramogida, C. Orvig, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4720–4739.
- [58] A. Cagnolini, N. D’Amelio, E. Metcalfe, H. D. Nguyen, S. Aime, R. E. Swenson, K. E. Linder, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3114–3124.
- [59] G. A. Wiseman, C. A. White, R. B. Sparks, W. D. Erwin, D. A. Podoloff, D. Lamonica, N. L. Bartlett, J. A. Parker, W. L. Dunn, S. M. Spies, R. Belanger, T. E. Witzig, B. R. Leigh, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **2001**, *39*, 181–194.
- [60] M. Le Fur, M. Beyler, N. Lepareur, O. Fougère, C. Platas-Iglesias, O. Rousseaux, R. Tripier, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8003–8012.
- [61] S. Comby, R. Scopelliti, D. Imbert, L. Charbonnière, R. Ziessel, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3158–3160.
- [62] J. Gałęzowska, R. Janicki, H. Kozłowski, A. Mondry, P. Młynarz, Ł. Szyrwił, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1696–1702.
- [63] N. Sourí, P. Tian, A. Lecointre, Z. Lemaire, S. Chafaa, J.-M. Strub, S. Cianférani, M. Elhabiri, C. Platas-Iglesias, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12962–12974.
- [64] N. Sourí, P. Tian, C. Platas-Iglesias, K.-L. Wong, A. Nonat, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1456–1459.
- [65] C. Charpentier, J. Salaam, A. Lecointre, O. Jeannin, A. Nonat, L. J. Charbonnière, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 2168–2174.
- [66] R. C. Knighton, L. K. Soro, T. Troadec, V. Mazan, A. M. Nonat, M. Elhabiri, N. Saffon-Merceron, S. Djenad, R. Tripier, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10311–10327.
- [67] A. Nonat, S. Bahamyrou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568–1576.
- [68] G. G. Stokes, *Philos. Trans. R. Soc.* **1997**, *142*, 463–562.

- [69] F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–174.
- [70] A. M. Srivastava, C. R. Ronda, in *Luminescence*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**, pp. 75–103.
- [71] H.-T. Wong, H. L. W. Chan, J. Hao, *Opt. Express*, *OE* **2010**, *18*, 6123–6130.
- [72] J. Zhou, Y. Sun, X. Du, L. Xiong, H. Hu, F. Li, *Biomaterials* **2010**, *31*, 3287–3295.
- [73] G. F. J. Garlick, *Contemp. Phys.* **1976**, *17*, 127–144.
- [74] T. Riedener, H. U. Güdel, G. C. Valley, R. A. McFarlane, *J. Lumin.* **1995**, *63*, 327–337.
- [75] J. Fernández, R. Balda, A. Mendioroz, M. Sanz, J.-L. Adam, *J. Non-Cryst.* **2001**, *287*, 437–443.
- [76] M. Göppert-Mayer, *Annal. der Phys.* **1931**, *401*, 273–294.
- [77] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118–119.
- [78] W. Kaiser, C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 229–231.
- [79] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *2*, 84–85.
- [80] F. Auzel, Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1966**, *262*, 1016
- [81] Ibid, Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb³⁺ à Tm³⁺ dans un tungstate mixte et dans un verre germanate, *263*, p. 819.
- [82] R. Weissleder, *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 316–317.
- [83] A. Gulzar, J. Xu, P. Yang, F. He, L. Xu, *Nanoscale* **2017**, *9*, 12248–12282.
- [84] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 395–465.
- [85] S. Borse, R. Rafique, Z. V. P. Murthy, T. J. Park, S. K. Kailasa, *Analyst* **2022**, *147*, 3155–3179.
- [86] A. Vogel, V. Venugopalan, in *Optical-Thermal Response of Laser-Irradiated Tissue* (Eds.: A.J. Welch, M.J.C. van Gemert), Springer Netherlands, Dordrecht, **2011**, pp. 551–615.
- [87] A. Ghazy, M. Safdar, M. Lastusaari, H. Savin, M. Karppinen, *Sol. Energy Mater Sol. Cells* **2021**, *230*, 111234.
- [88] B. S. Richards, D. Hudry, D. Busko, A. Turshatov, I. A. Howard, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 9165–9195.
- [89] J. Pedrini, A. Monguzzi, *J. Photonics Energy* **2017**, *8*, 022005.
- [90] M. You, J. Zhong, Y. Hong, Z. Duan, M. Lin, F. Xu, *Nanoscale* **2015**, *7*, 4423–4431.
- [91] H. Suo, Q. Zhu, X. Zhang, B. Chen, J. Chen, F. Wang, *Mater. Today Phys.* **2021**, *21*, 100520.
- [92] E. Nakazawa, S. Shionoya, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *25*, 1710–1712.
- [93] G. M. Salley, R. Valiente, H. U. Guedel, *J. Lumin.* **2001**, *94–95*, 305–309.
- [94] J. F. Porter, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 414–415.
- [95] J. S. Chivian, W. E. Case, D. D. Eden, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *35*, 124–125.
- [96] A. W. Kueny, W. E. Case, M. E. Koch, *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* **1989**, *6*, 639–642.
- [97] A. L. Stolov, I. G. Saitkutlov, L. D. Livanova, **1969**, 750.
- [98] F. Auzel, D. Meichenin, F. Pellé, P. Goldner, *Opt. Mat.* **1994**, *4*, 35–41.
- [99] M. P. Hehlen, H. U. Güdel, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1768–1775.
- [100] S. Magne, Y. Ouerdane, M. Druetta, J. P. Goure, P. Ferdinand, G. Monnom, *Opt. Commun.* **1994**, *111*, 310–316.
- [101] R. C. Knighton, L. K. Soro, L. Francés-Soriano, A. Rodríguez-Rodríguez, G. Pilet, M. Lenertz, C. Platas-Iglesias, N. Hildebrandt, L. J. Charbonnière, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113114.
- [102] L. K. Soro, R. C. Knighton, F. Avecilla, W. Thor, F. Przybilla, O. Jeannin, D. Esteban-Gomez, C. Platas-Iglesias, L. J. Charbonnière, *Adv. Opt. Mat.* **2023**, *11*, 2202307.
- [103] L. Zeng, L. Huang, J. Han, G. Han, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 2604–2615.
- [104] D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 235–242.
- [105] L. Aboshyan-Sorgho, M. Cantuel, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1644–1663.
- [106] O. S. Wenger, R. Valiente, H. U. Güdel, *High Press. Res.* **2002**, *22*, 57–62.
- [107] M. Haase, H. Schäfer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5808–5829.
- [108] S. Heer, K. Kömpe, H.-U. Güdel, M. Haase, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2102–2105.
- [109] E. Hemmer, N. Venkatachalam, H. Hyodo, A. Hattori, Y. Ebina, H. Kishimoto, K. Soga, *Nanoscale* **2013**, *5*, 11339–11361.
- [110] G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, X. Chen, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5161–5214.

- [111] J. F.-C. Loo, Y.-H. Chien, F. Yin, S.-K. Kong, H.-P. Ho, K.-T. Yong, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *400*, 213042.
- [112] F. Xu, Y. Sun, H. Gao, S. Jin, Z. Zhang, H. Zhang, G. Pan, M. Kang, X. Ma, Y. Mao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 2674–2684.
- [113] C. Reinhard, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1048–1055.
- [114] L. Charbonnière, S. Mameri, P. Kadjane, C. Platas-Iglesias, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3748–3762.
- [115] J.-Y. Hu, Y. Ning, Y.-S. Meng, J. Zhang, Z.-Y. Wu, S. Gao, J.-L. Zhang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2702–2709.
- [116] Y. Ning, J. Tang, Y.-W. Liu, J. Jing, Y. Sun, J.-L. Zhang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3742–3753.
- [117] C. Bischof, J. Wahsner, J. Scholten, S. Trosien, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14334–14335.
- [118] C. Koeppen, G. Jiang, G. Zheng, A. F. Garito, *Opt. Lett., OL* **1996**, *21*, 653–655.
- [119] X. Xiao, J. P. Haushalter, G. W. Faris, *Opt. Lett., OL* **2005**, *30*, 1674–1676.
- [120] L. Aboshyan-Sorgho, C. Besnard, P. Pattison, K. R. Kittilstved, A. Aebischer, J.-C. G. Bünzli, A. Hauser, C. Piguet, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4108–4112.
- [121] Y. Suffren, D. Zare, S. V. Eliseeva, L. Guénée, H. Nozary, T. Lathion, L. Aboshyan-Sorgho, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26957–26963.
- [122] D. Zare, Y. Suffren, H. Nozary, A. Hauser, C. Piguet, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 14612–14617.
- [123] I. Taarit, F. Alves, A. Benchohra, L. Guénée, B. Golesorkhi, A. Rosspeintner, A. Fürstenberg, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8621–8633.
- [124] A. Nonat, C. F. Chan, T. Liu, C. Platas-Iglesias, Z. Liu, W.-T. Wong, W.-K. Wong, K.-L. Wong, L. J. Charbonnière, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11978.

Chapitre II : Etude des ligands

modèles

Sommaire

I-	Introduction	65
II-	Synthèse des ligands	66
A)	Synthèse du ligand L1	66
1.	Synthèse du bras pyridine phosphonate 6.....	67
2.	Synthèse de l'unité tacn bis-alkylée 7	67
3.	Synthèse du bras pyridine amide 4.....	68
4.	Déprotection des acides phosphoniques.....	68
B)	Synthèses des ligands modèles dérivés du pyclen L3 et L4	69
1.	Synthèse du ligand L3	69
2.	Synthèse du ligand L4	70
III-	Etude des propriétés de coordination avec les lanthanides.....	72
A)	Etude des propriétés de coordination de L1 et L3 avec les ions Yb(III), Eu(III) et Tb(III).....	72
B)	Etude de la complexation du ligand L1 avec l'ion Lu(III)	76
IV-	Synthèse des complexes d'intérêt et caractérisations spectroscopiques.....	78
A)	Synthèse des complexes avec L1	80
B)	Synthèse des complexes avec L3 et L4	83
C)	Caractérisations spectroscopiques des complexes	84
V-	Etude de l'upconversion.....	93
A)	Ligand L1	94
1.	Etude de l'UC à partir d'un système Yb/Tb	94
2.	Etude de l'UC à partir d'un système Yb/Yb	98
B)	Ligands L3 et L4	99
1.	Ligand L3	99
2.	Ligand L4	101
VI-	Conclusion.....	103
VII-	Références	105

I- Introduction

Les ligands modèles présentés au sein de ce chapitre consistent en des unités macrocycliques de tacn pour **L1** et pyclen pour **L3** et **L4**, fonctionnalisés par des groupements pyridines phosphonates (**Figure II.1**). Ils seront étudiés pour leurs propriétés spectroscopiques, une fois associés aux ions lanthanides, et surtout pour leur potentiel dans le domaine de l'upconversion.

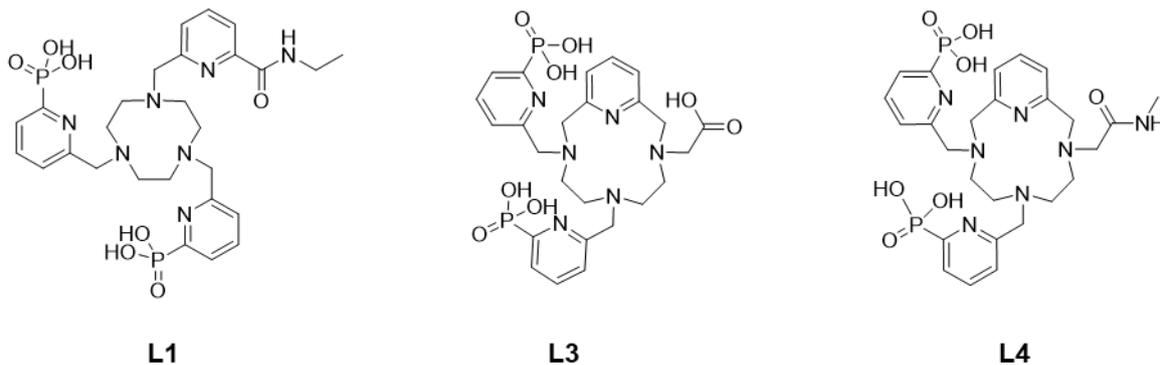


Figure II.1. Structures des ligands étudiés au sein de ce chapitre.

Le choix de ces ligands repose principalement sur l'optimisation des propriétés de luminescence de leurs complexes avec les ions lanthanides, basées sur l'utilisation de chélateurs porteurs de chromophores, qui permettent une sensibilisation efficace des ions Ln(III) par effet d'antenne.¹ De plus, les ligands doivent permettre la formation de complexes thermodynamiquement et cinétiquement stables dans l'eau, en particulier pour des applications *in vivo*, afin d'éviter la libération des ions Ln(III) et donc de minimiser la toxicité et l'extinction des propriétés de luminescence.

Dans ce contexte, les polyazamacrocycles tels que le tacn (1,4,7-triazacyclononane), le cyclen (1,4,7,10-tétraazacyclododécane), le pyclen (3,6,9,15-tétraazabicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),11,13-triène) et même le cyclam (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) sont reconnus comme étant des plateformes parfaitement adaptées pour la coordination de plusieurs cations métalliques, dont les ions Ln(III), après fonctionnalisation de leurs fonctions amines.² Ici, les groupements phosphonates ont été sélectionnés pour leur grande affinité envers les ions Ln(III) par rapport à leurs homologues porteurs de fonctions carboxylates³ et notamment pour leur encombrement stérique qui favorise la formation de complexes moins hydratés,^{4,5,6,7,8,9} avec des propriétés de luminescence particulièrement intéressantes. En outre, ces bras coordinants phosphonates ont également la capacité de former des interactions électrostatiques supplémentaires en présence d'un excès d'ions Ln(III) et ainsi de générer des assemblages polynucléaires discrets.^{6,10,11,12}

Dans ce chapitre, la synthèse de ces ligands sera présentée, avec une attention plus particulière apportée à la synthèse du ligand **L1**, la synthèse des ligands **L3** et **L4** ayant entièrement été réalisée par le Docteur Nadège Hamon (Université de Brest, collaboration ANR LUCAS).

Le comportement de coordination de ces ligands avec les cations Ln(III) et les propriétés photophysiques de différents complexes mononucléaires isolés seront étudiées. En outre, leur capacité à former des assemblages supramoléculaires hétéropolynucléaires sera également analysée. Finalement, une dernière partie sera consacrée à l'étude du potentiel de ces ligands pour l'upconversion.

II- Synthèse des ligands

A) Synthèse du ligand L1

La synthèse du ligand **L1**, représentée ci-dessous dans le **Schéma II.1**, implique quatre grandes étapes : la synthèse du bras pendant pyridine phosphonate **6**, celle de l'unité tacn **7**, di-*N*-fonctionnalisée par ce dernier, la formation du bras coordinant pyridine-amide **4** et finalement la dernière *N*-alkylation menant au ligand final **L1** après déprotection des groupements phosphonates.

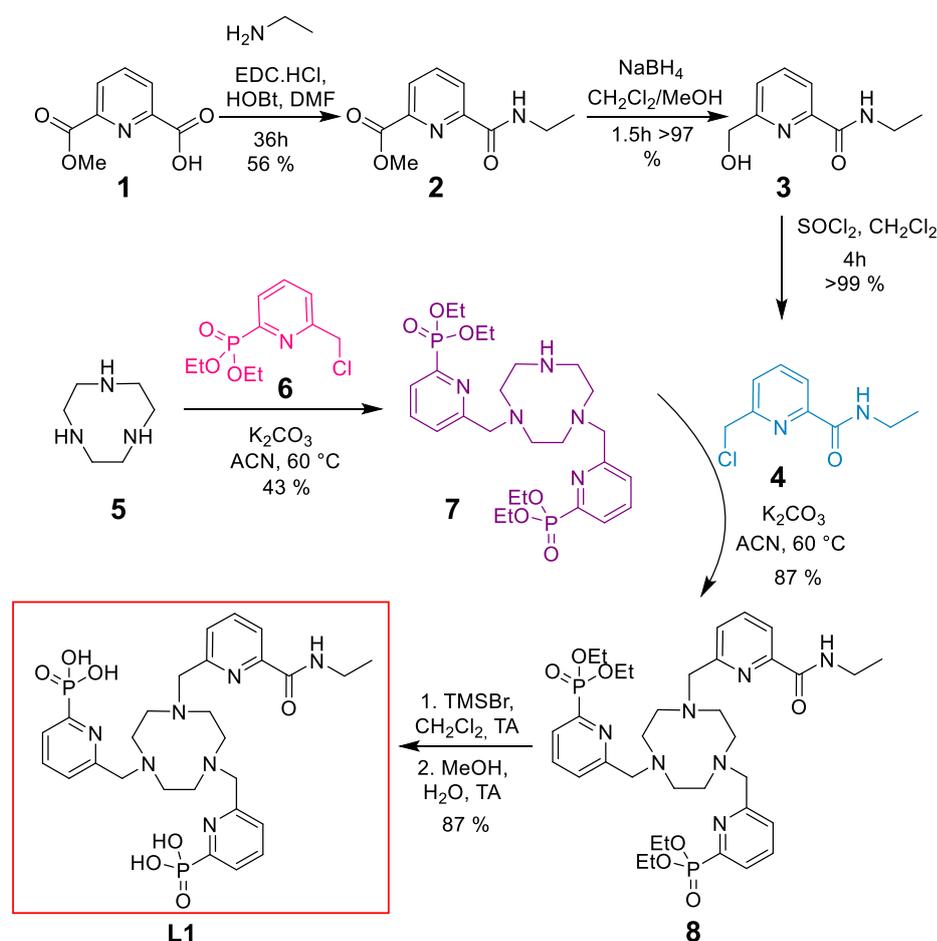


Schéma II.1. Synthèse du ligand L1.

La synthèse des ligands dérivés du pyclen a été réalisée par le docteur Nadège Hamon, au sein de l'équipe MAC du Pr. Raphaël Tripier, à Brest. Elle sera également rapidement présentée.

1. Synthèse du bras pendant pyridine phosphonate **6**

Deux étapes, décrites dans la littérature,^{9,13} sont nécessaires pour isoler le bras coordinant diéthyl(6-(chlorométhylpyridine)phosphonate **6** (Schéma II.2).

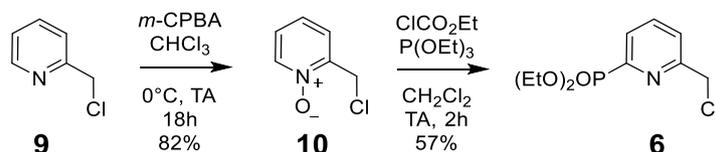


Schéma II.2. Synthèse du bras pendant pyridine phosphonate **6**.

La première étape consiste en l'oxydation de la chlorométhylpyridine par le *m*-CPBA (l'acide métachloroperbenzoïque) et mène au composé *N*-oxyde **10** avec 82 % de rendement. Ce dernier est ensuite activé par le chloroformate d'éthyle pour donner un sel de pyridinium, qui réagit ensuite avec la triéthylphosphite. Une réaction d'Arbuzov suivie d'une décarboxylation et d'une déhydrogénation intramoléculaire permet finalement d'isoler le bras coordinant **6** avec un rendement de 57 % pour cette étape. Ce dernier s'explique notamment par la formation d'un produit secondaire, la diéthoxy-(méthoxycarbonyl)phosphonate, qui doit être éliminé par distillation.

2. Synthèse de l'unité tacn bis-alkylée **7**

L'étape suivante repose sur la double alkylation de l'unité tacn **5**, commercialement disponible, par le dérivé pyridinique **6** (Schéma II.3). Il s'agit d'une *N*-alkylation dite statistique où l'électrophile est introduit dans les mêmes proportions que le nombre de fonctions amines secondaires à substituer sur le tacn et conduit à un mélange puisque la formation des dérivés mono et tri-substitués est également observée. Une purification optimisée de ce mélange par chromatographie sur colonne d'alumine permet d'isoler le composé **7** avec un rendement de 43 %.

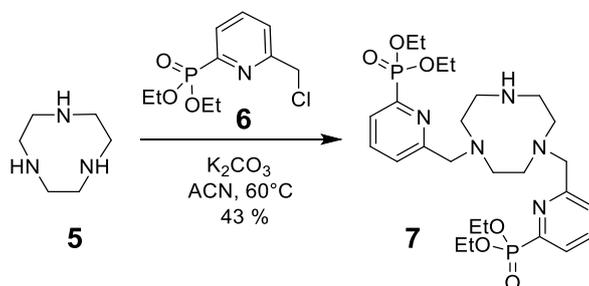


Schéma II.3. Synthèse de l'unité tacn bis-alkylée **7**.

Le rendement de cette étape pourrait être amélioré grâce à des jeux de protection et déprotection de l'unité tacn mais cela augmenterait alors le nombre d'étapes réactionnelles.¹⁴

La méthode utilisée actuellement permettant d'isoler suffisamment de composé pour poursuivre la synthèse des ligands, elle n'a pas été optimisée.

3. Synthèse du bras pendant pyridine amide 4

Le composé **1** est d'abord synthétisé en deux étapes, conformément à la littérature,¹⁵ à partir de l'acide 2,6-pyridinedicarbonylique disponible dans le commerce. Des conditions de couplage peptidique (HOBt, EDC·HCl dans le DMF) sont ensuite utilisées pour faire réagir le composé **1** avec l'éthylamine, ce qui permet d'obtenir le composé **2** avec un rendement de 56 %. La réduction de la fonction ester méthylique en alcool primaire suivie d'une réaction de chloration en présence de chlorure de thionyle permet finalement d'isoler le composé **4** avec un rendement quasi quantitatif sur les deux étapes (**Schéma II.4**).

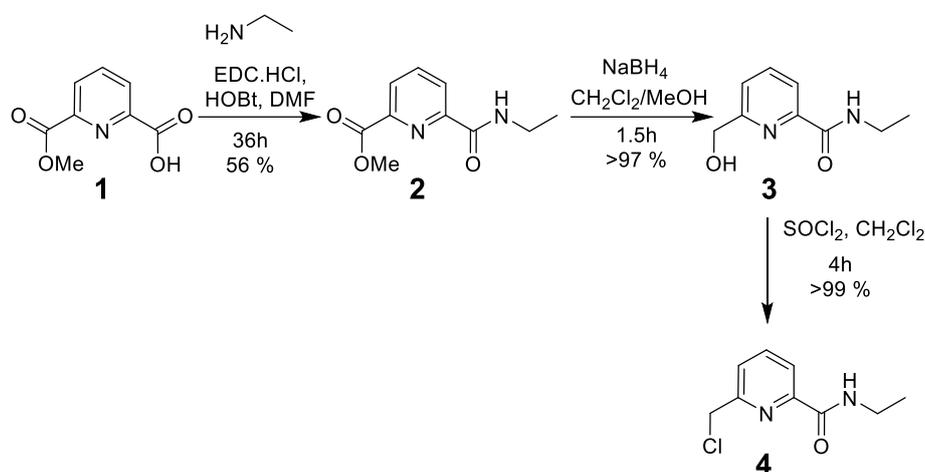


Schéma II.4. Synthèse du bras pendant pyridine amide 4.

4. Dernière alkylation et déprotection des acides phosphoniques

La réaction de *N*-fonctionnalisation de l'unité tacn bis-alkylée **7** avec le composé **4** permet d'obtenir le précurseur **8**. L'étape suivante consiste en la déprotection des groupements phosphonates, généralement réalisée en milieu acide. Cependant, ces conditions entraîneraient également l'hydrolyse de la fonction amide et ne peuvent être appliquées aux molécules comportant des groupements sensibles ; une méthode plus douce est nécessaire. Ainsi, le groupe de C. E. McKenna a développé une méthode de déprotection reposant sur l'utilisation de bromotriméthylsilane.¹⁶ Cette réaction implique deux étapes : dans un premier temps, une transestérification conduit à la formation d'esters silylés qui sont ensuite solvolysés afin de libérer les acides phosphoniques par traitement avec de l'eau ou du méthanol, voir un mélange eau/méthanol comme utilisé ici. Cette réaction permet ainsi d'isoler le ligand **L1** désiré avec un rendement de 87% sur cette dernière étape (**Schéma II.5**).

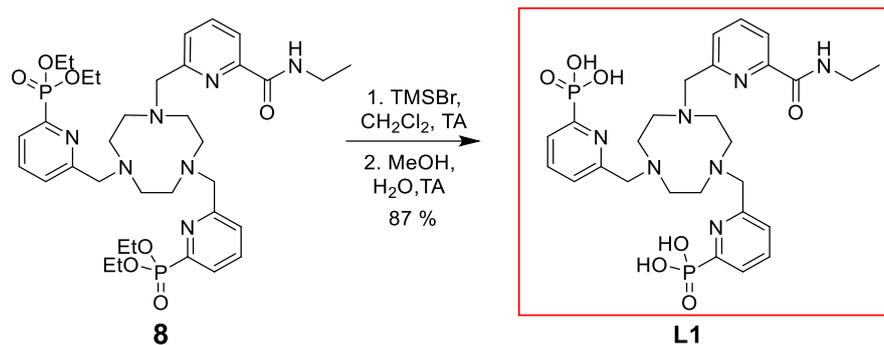


Schéma II.5. Déprotection des acides phosphoniques et obtention du ligand L1.

B) Synthèses des ligands modèles dérivés du pyclic L3 et L4

1. Synthèse du ligand L3

La synthèse du ligand **L3** (Schéma II.6) a été entièrement réalisée par le Dr. Nadège Hamon.

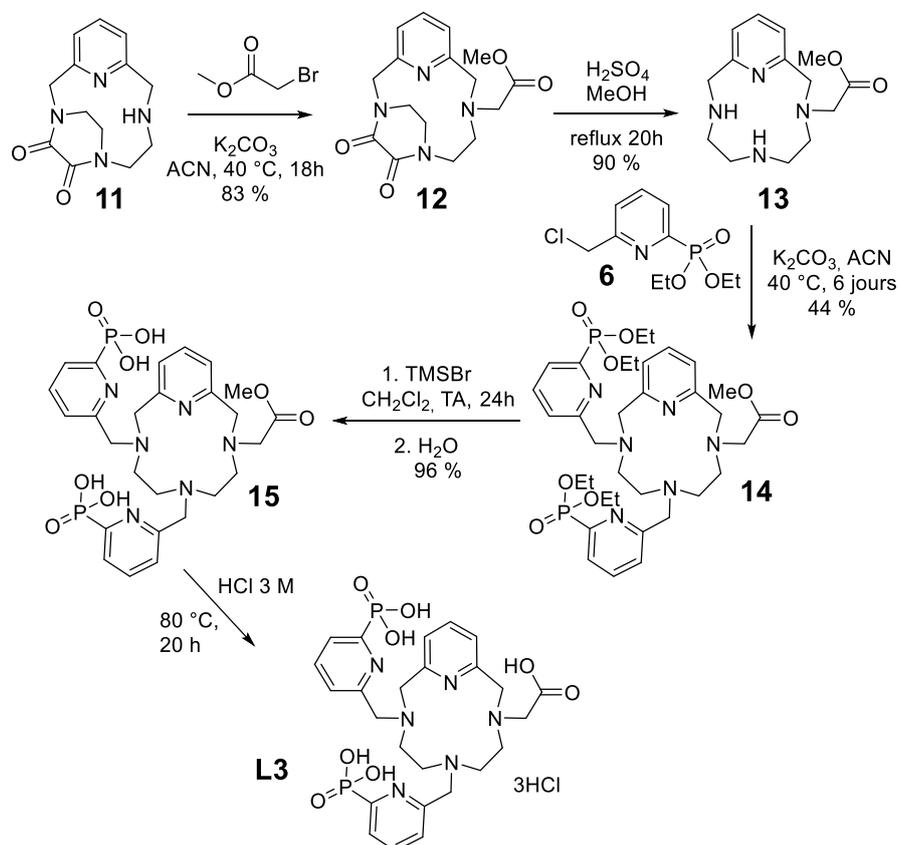


Schéma II.6. Synthèse du ligand pyclic L3.

La première étape implique l'utilisation du dérivé pyclic-oxalate **11**, sur lequel deux fonctions amine adjacentes de la plateforme macrocyclique sont protégées grâce à un pont diamide.¹⁷ Cela rend possible la fonctionnalisation régiospécifique en N³ du composé **11** avec un équivalent de bromoacétate de méthyle pour donner le composé **12** avec un rendement de 83%.

La déprotection des fonctions amines est ensuite réalisée dans des conditions acides, à reflux, selon une procédure décrite.¹⁸

La *N*-fonctionnalisation du dérivé pyclen **13** résultant, avec deux équivalents du bras coordinant phosphonate **6**, a été suivie par CCM (Chromatographie sur couche mince) et spectrométrie de masse mais s'est avérée très lente, nécessitant ainsi 6 jours de réaction à 40 °C pour former le pyclen **14**. Ce dernier a été partiellement retenu sur l'alumine lors de sa purification, ce qui explique le rendement modéré de cette étape (44 %).

Une première tentative d'hydrolyse de l'ester méthylique et des esters phosphoniques a d'abord été tentée dans des conditions acides avec HCl 3 M à 60 °C pendant 12 heures, mais seule une déprotection partielle des esters phosphoniques a été observée, tandis que l'augmentation du temps de réaction jusqu'à 8 jours mène à la dégradation du composé. Par conséquent, la stratégie basée sur la déprotection des acides phosphoniques dans des conditions douces (TMSBr à température ambiante pendant 24h) a été adoptée, suivie de l'hydrolyse de l'ester méthylique dans HCl 3 M à reflux pour obtenir le ligand **L3** sous la forme de son sel tri-hydrochlorure.

2. Synthèse du ligand L4

La synthèse du monomère modèle **L4**, également réalisée par le Dr. Nadège Hamon, portant un bras pendant amide est décrite dans le **Schéma II.7**.

Ce ligand est un analogue du ligand **L3**, décrit précédemment, où le bras coordinant acétate est remplacé par un bras pendant amide. Cependant, cette légère modification de la structure du ligand implique une stratégie de synthèse fondamentalement différente. En effet, contrairement au bras coordinant méthyl-acétate du ligand **L3**, le bras pendant méthyl-amide ne résisterait pas aux conditions acides fortes nécessaires à l'hydrolyse du groupement oxalate. La stratégie a donc consisté à introduire les groupements pyridinyl phosphonates en positions *N*³ et *N*⁶ de la plateforme pyclen avant l'alkylation du bras amide en position *N*⁹.

Pour ce faire, une procédure consistant à synthétiser en deux étapes, à partir du pyclen **11** l'intermédiaire **17** est utilisée, où l'azote *N*⁹ est protégé par un groupe Alloc.¹⁹ La di-alkylation du pyclen **17** avec deux équivalents du composé **6** s'est également avérée lente ici (6 jours à 50°C) mais conduit exclusivement au pyclen **18** désiré avec un rendement de 88%. L'élimination du groupement Alloc est réalisée avec une quantité catalytique de Pd(PPh₃)₄ et quatre équivalents de phénylsilane pour obtenir le composé **19**. L'alkylation de l'amine secondaire libre avec un équivalent de 2-chloro-*N*-méthylacétamide permet ensuite d'obtenir le pyclen **20** avec un rendement de 76% après plusieurs purifications par précipitation.

Finalement, la déprotection des acides phosphoniques est effectuée dans des conditions douces (TMSBr dans du dichlorométhane à température ambiante) auxquelles le bras pendante amide a résisté, ce qui mène au ligand **L4** avec un rendement de 72%. La quantité de ligand obtenue ici a juste permis d'isoler suffisamment de complexes de Lu(III) et d'Yb(III) pour les études d'upconversion (Chap. II § V).

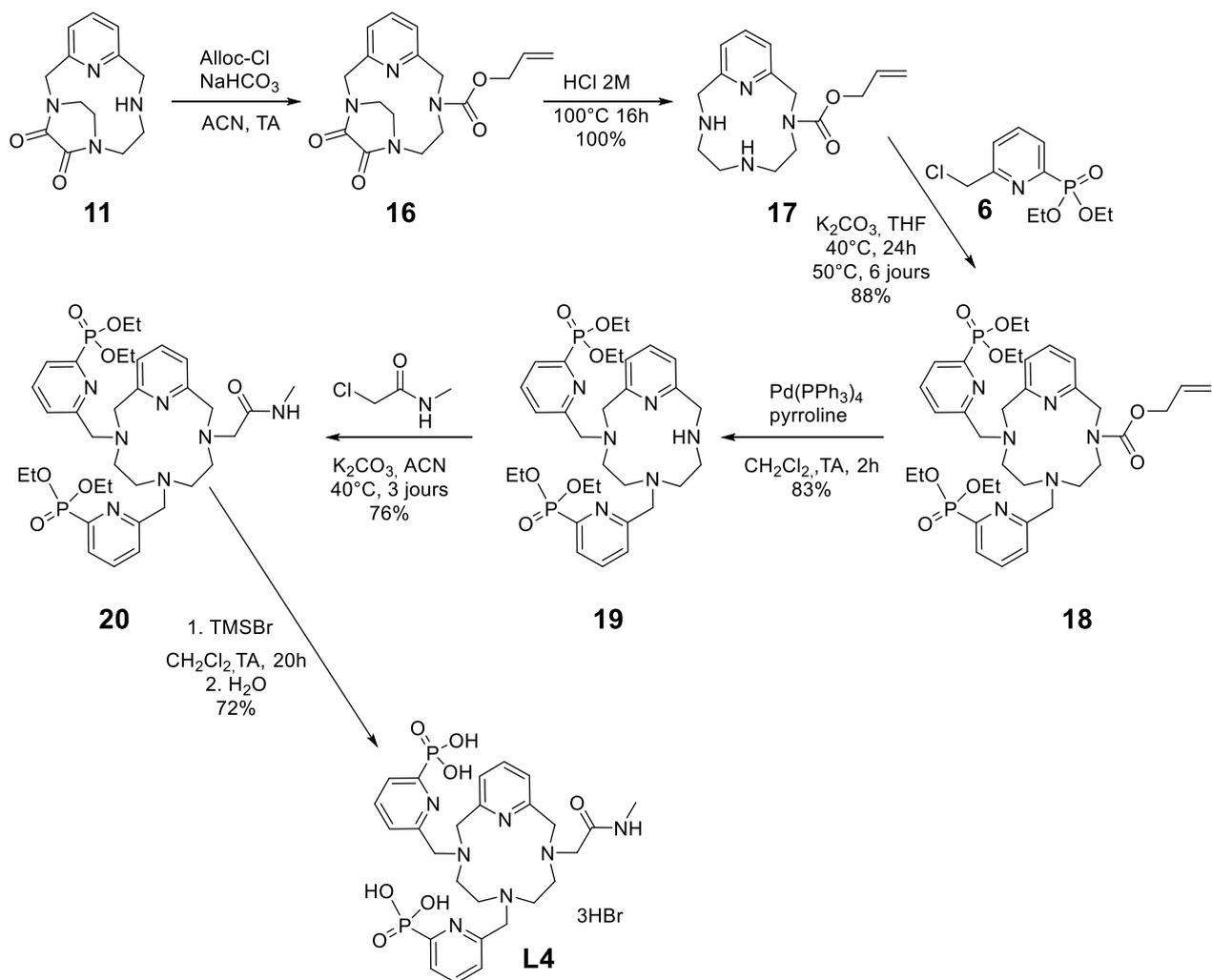


Schéma II.7. Synthèse du ligand L4.

Une fois les ligands synthétisés avec succès, il est essentiel d'étudier leurs propriétés de coordination avec les lanthanides. Cette étape permet d'évaluer la capacité des ligands à former des complexes stables et de comprendre les interactions spécifiques entre les ligands et les ions lanthanides.

III- Etude des propriétés de coordination avec les lanthanides

Dans le cas des ions optiquement actifs, des titrages suivis par spectroscopie d'absorption et de luminescence sont réalisés. Ils consistent en des ajouts successifs d'une solution de sel de lanthanide $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de ligand, dont les spectres d'absorption et d'émission sont mesurés au fur et à mesure des ajouts. Afin de s'assurer de la stœchiométrie et des quantités de sel de lanthanide $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ajoutées, les ligands ont été caractérisés par analyse élémentaire et les solutions de lanthanide ont été titrées par l'EDTA selon une procédure décrite.²⁰ Les données obtenues lors de ces titrages sont ensuite analysées grâce à la méthode des moindres carrés, en utilisant le logiciel specfit,^{21,22} ce qui permet de déterminer les différentes espèces formées au cours du titrage. Dans le cas du Lu(III) , optiquement silencieux, un titrage suivi par RMN ^1H et ^{31}P permet de suivre la formation des complexes mononucléaires mais également d'étudier la formation d'espèces polynucléaires.

A) Etude des propriétés de coordination de L1 et L3 avec les ions Yb(III), Eu(III) et Tb(III)

Les propriétés de coordination de **L1** avec des cations lanthanides ($\text{Ln(III)} = \text{Eu(III)}, \text{Tb(III)}, \text{Yb(III)}$) ont été étudiées au moyen d'une combinaison de mesures de spectroscopie d'absorption UV-Vis et de spectroscopie de luminescence. Des titrages spectrophotométriques ont été effectués à partir d'une solution aqueuse de ligand à $\text{pH} = 7,3$ (Tris/ HCl $0,01 \text{ M}$), en ajoutant des quantités croissantes de sel métallique jusqu'à 5 équivalents. La **Figure II.2** présente les résultats obtenus lors du titrage de **L1** par Yb(III) , suivi par spectrophotométrie d'absorption et d'émission.

Le spectre UV-Vis du ligand libre **L1** présente une bande d'absorption de haute énergie centrée autour de 268 nm , caractéristique des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des unités pyridines aromatiques.²³ L'addition de la solution du sel d' Yb(III) entraîne un déplacement bathochrome du maximum de 268 nm à 271 nm (à 1 équivalent) ainsi que l'apparition d'un épaulement à environ 275 nm , caractéristique de la complexation avec des groupements pyridines phosphonate aromatiques.

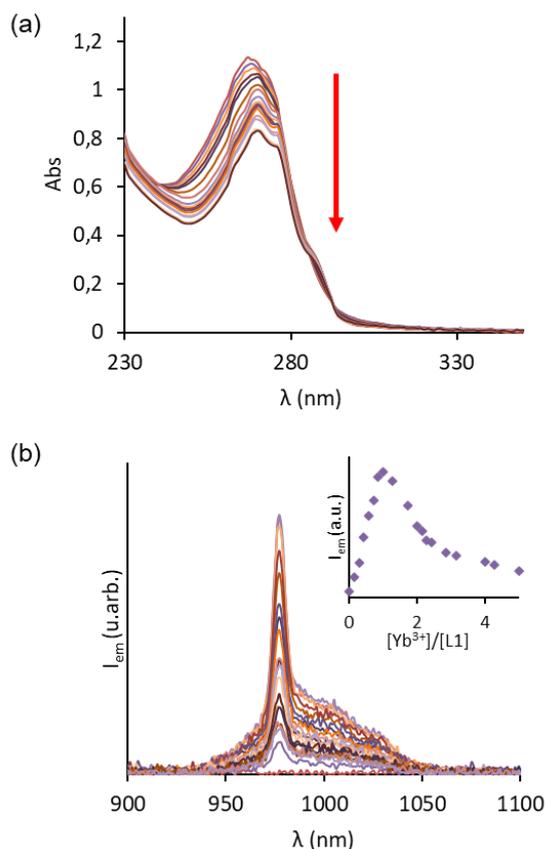


Figure II.2. (a) Évolution de l'absorption d'une solution de **L1** ($0,76 \times 10^{-4}$ M) lors du titrage par $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,01 \times 10^{-3}$ M) dans 10 mM TRIS/HCl, pH = 7,3 ; (b) Évolution de la luminescence au cours du titrage ($\lambda_{\text{exc}} = 268$ nm). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Yb}^{3+}]/[\text{L1}]$.

L'excitation de la bande d'absorption centrée à 268 nm lors de l'ajout de la solution d'Yb(III) mène à la signature spectrale caractéristique de l'Yb(III) dans le proche infrarouge, le spectre d'émission présentant la bande typique due à la transition électronique $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, confirmant l'effet d'antenne comme responsable de la sensibilisation de l'Yb(III) (**Figure II.2b**). De 0 à 1 équivalent d'Yb(III), l'intensité de la luminescence augmente progressivement, en raison de la complexation du cation dans la cavité du ligand. Puis, au-delà d'un équivalent, l'intensité diminue lentement jusqu'à atteindre un plateau. Comme le montre l'encart de la **Figure II.2b**, l'intensité de luminescence en fonction du rapport $[\text{Yb}^{3+}]/[\text{L1}]$ présente un maximum pour 1 équivalent, ce qui suggère la formation d'un complexe mononucléaire avec une constante de stabilité élevée. Après 1 équivalent, des changements dans la forme de la transition indiquent la formation d'espèces polynucléaires. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas des titrages réalisés avec les ions Eu(III) et Tb(III) et sont représentés au sein de la **Figure II.3**.

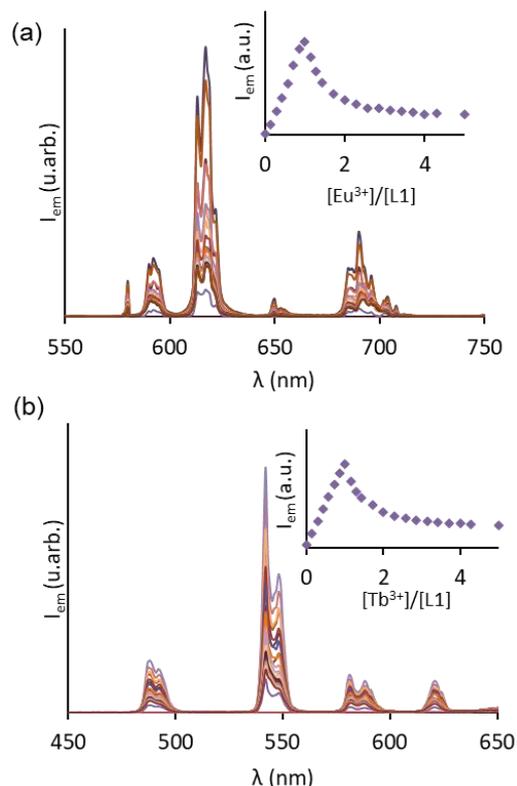


Figure II.3. (a) Évolution de la luminescence d'une solution de **L1** ($0,71 \times 10^{-4}$ M dans 10 mM TRIS/HCl) lors du titrage par $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,96 \times 10^{-3}$ M dans 10 mM TRIS/HCl, pH = 7,3, $\lambda_{\text{exc}} = 268$ nm). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{L1}]$; (b) Évolution de la luminescence d'une solution de **L1** ($0,76 \times 10^{-4}$ M dans 10 mM TRIS/HCl) lors du titrage par $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,94 \times 10^{-3}$ M, dans 10 mM TRIS/HCl, pH = 7,3, $\lambda_{\text{exc}} = 268$ nm). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Tb}^{3+}]/[\text{L1}]$.

L'analyse de ces données de titrage d'absorption et d'émission a été réalisée à l'aide du logiciel Specfit (**Figure II.4**). Malheureusement, la très forte inflexion empêche la détermination de la constante d'association pour la formation des espèces $[\text{LnL1}]$, ce qui indique la formation d'espèces très stables ($\text{Log}K_{\text{cond}} > 7$). Les différents titrages ont mis en évidence la formation d'espèces polynucléaires qui ont été attribuées à des entités $[\text{Ln}_2\text{L1}]$ pour l'Yb(III) et le Tb(III), mais il est intéressant de noter que l'étude attentive de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l'Eu(III) (**Figure II.4b**) met également en évidence la formation d'une espèce de stœchiométrie 3:2 $[\text{Eu}_3(\text{L1})_2]$. Ainsi, le rapport 2:1, Ln:L1 observé pour les espèces polynucléaires peut refléter la formation d'entités plus complexes telles que les complexes $[\text{Ln}_{2x}(\text{L1})_x]$ ($x = \text{entier}$).

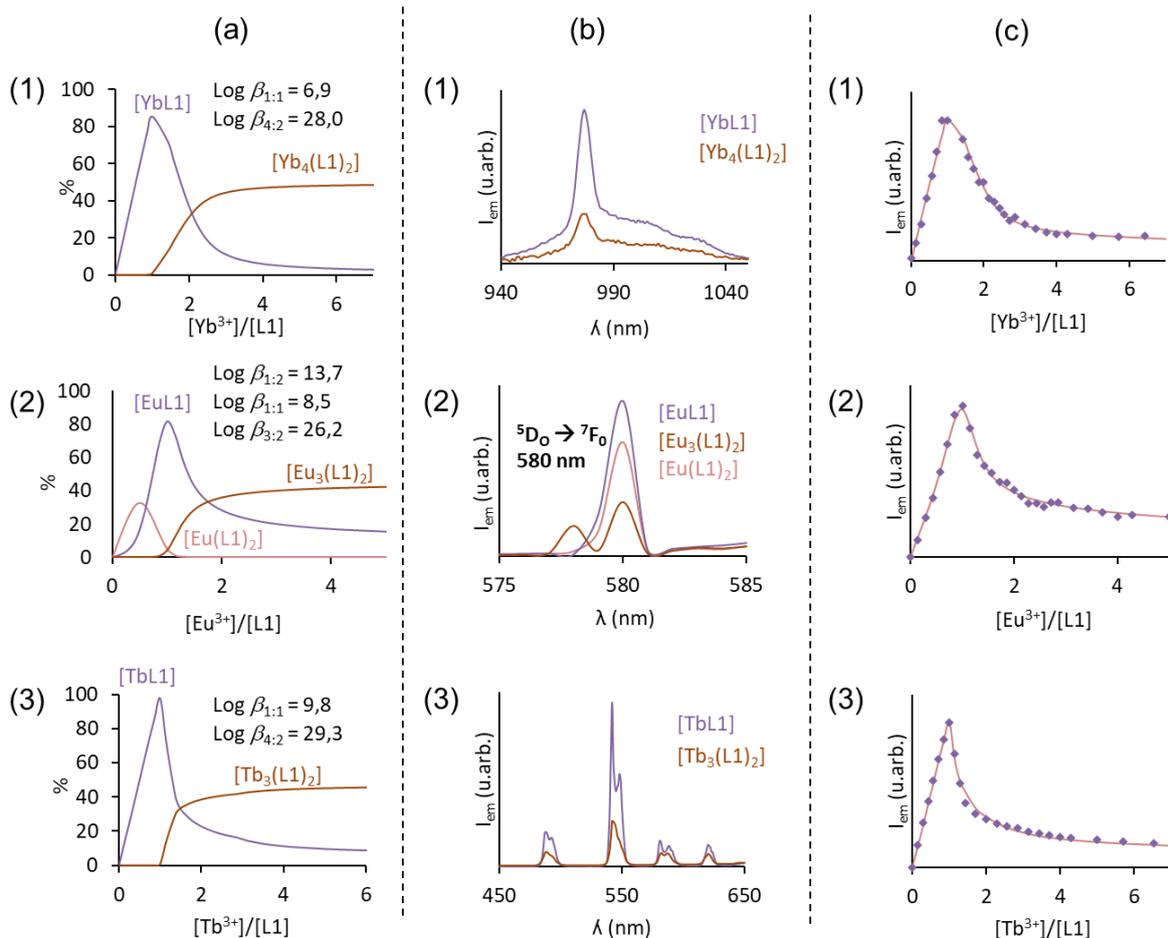


Figure II.4. (a) Diagramme de spéciation des espèces formées avec une solution aqueuse de **L1** (10 mM TRIS/HCl, pH = 7,3, $\lambda_{exc} = 268$ nm) lors de l'ajout de (1) $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, (2) $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ et (3) $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (les charges sont omises pour plus de clarté). (b) Spectres de luminescence reconstitués des espèces formées lors de l'addition de (1) $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, (2) $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ et (3) $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ à une solution de **L1**. (c) Evolution de l'intensité de la luminescence de (1) Yb(III), (2) Eu(III) et (3) Tb(III) lors de l'addition de $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ à une solution de **L1** (données représentées par des points ; ajustement résiduel représenté par une ligne continue).

Des tendances similaires ont également été obtenues dans le cas des titrages de **L3** avec Eu(III) et Yb(III) (**Figure II.5**). Le ligand libre **L3** présente une large bande d'absorption avec un maximum à environ 266 nm qui est déplacé à 267 nm après l'ajout du sel de Ln(III). Le spectre d'émission caractéristique de chaque ion lanthanide est observé après l'ajout progressif de la solution métallique. Dans le cas de l'Eu(III), l'intensité de luminescence en fonction du rapport $[Eu^{3+}]/[L3]$ montre également un maximum pour 1 équivalent, suggérant comme pour **L1**, la formation d'un complexe mononucléaire stable. Dans le cas de l'Yb(III), une large bande d'émission englobe la bande d'émission $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$.

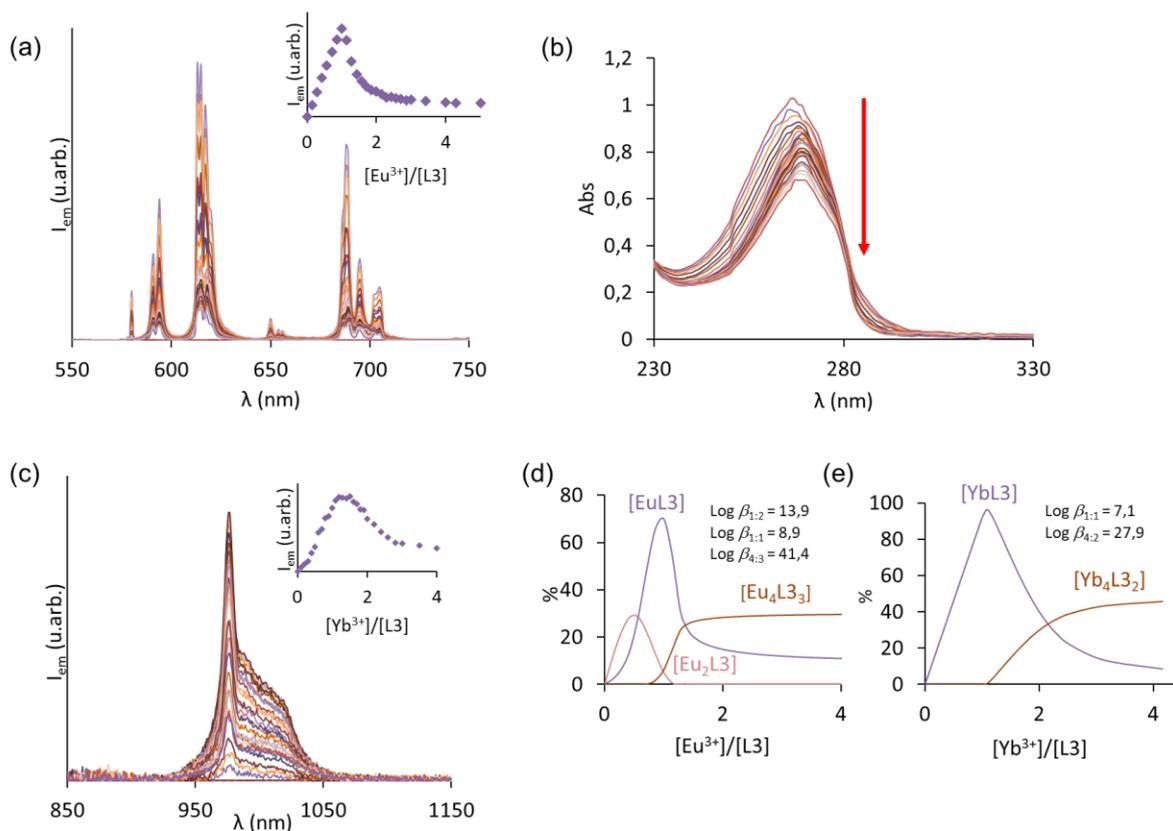


Figure II.5. (a) Évolution de la luminescence d'une solution de **L3** ($0,72 \times 10^{-4}$ M dans 10 mM TRIS/HCl) lors du titrage par $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,98 \times 10^{-3}$ M, dans 10 mM TRIS/HCl, pH = 7,4, $\lambda_{\text{exc}} = 268$ nm). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{L3}]$. (b) Evolution de l'absorption d'une solution de **L3** lors du titrage par $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (c) Évolution de la luminescence d'une solution de **L3** ($1,02 \times 10^{-4}$ M dans 10 mM TRIS/HCl) lors du titrage par $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,98 \times 10^{-3}$ M, dans 10 mM TRIS/HCl, pH = 7,4, $\lambda_{\text{exc}} = 268$ nm). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Yb}^{3+}]/[\text{L3}]$. (d) et (e) Diagrammes de spéciation des espèces formées lors de l'addition de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivement, à une solution aqueuse de **L3** (10 mM TRIS/HCl, pH = 7,4, $\lambda_{\text{exc}} = 268$ nm) (les charges sont omises pour plus de clarté).

B) Etude de la complexation du ligand **L1** avec l'ion Lu(III)

Pour mieux comprendre les propriétés de coordination des ligands avec les cations lanthanides, un titrage RMN de **L1** avec Lu(III) a été effectué. Les spectres RMN ^1H et ^{31}P présentés respectivement dans les **Figures II.6** et **7**, ont été enregistrés après chaque ajout d'une quantité de sel de lanthanide de 0 à 3 équivalents, suivi d'un équilibrage du pH à 7,0 par l'ajout de NaOD. Au fur et à mesure de l'ajout de Lu(III), les signaux ^1H appartenant au ligand libre disparaissent progressivement, tandis qu'une nouvelle série de pics est observée, correspondant à la formation du complexe mononucléaire (entre 0,1 et 0,9 équivalents). A 1 équivalent, un seul ensemble de signaux est observé dans le spectre RMN ^1H , ce qui montre que la symétrie Cs effective du ligand libre est perdue, en accord avec une coordination du cation dans la cavité formée par **L1** et un enroulement concomitant des bras coordinants autour du métal conduisant aux énantiomères Δ et Λ .²⁴ La symétrie C_1 indique également une interconversion lente des isomères sur l'échelle de temps de la RMN.

Ensuite, des ajouts supplémentaires de sel de lanthanide entraînent un élargissement des signaux indiquant la formation d'espèces polynucléaires. La RMN du ^{31}P confirme également la formation du complexe mononucléaire jusqu'à l'ajout d'un équivalent de Lu(III), avec un fort déblindage du pic ^{31}P du ligand libre, caractéristique de la coordination des groupements pyridine phosphonates. En outre, deux nouveaux signaux sont observés, ce qui indique des environnements différents pour les deux phosphores au sein du complexe. Les déplacements importants vers les champs faibles lors de la coordination des cations Lu(III) indiquent également que la complexation est accompagnée d'une seconde déprotonation des fonctions phosphonates.^{5,25} Après 1 équivalent, comme cela a pu être observé pour la RMN ^1H , de larges signaux sont observés, confirmant la formation d'espèces polynucléaires.

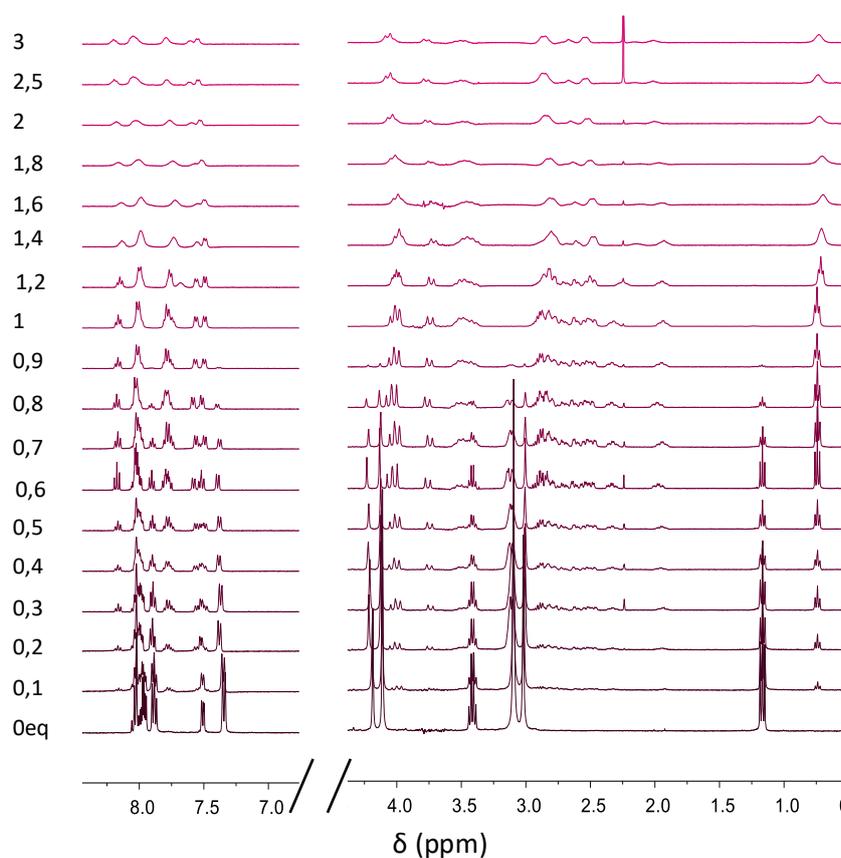


Figure II.6. Spectres RMN ^1H du ligand **L1** après ajout de 0 à 3 équiv. de $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D_2O , $\text{pD} = 7,0$, 298 K, 400 MHz).

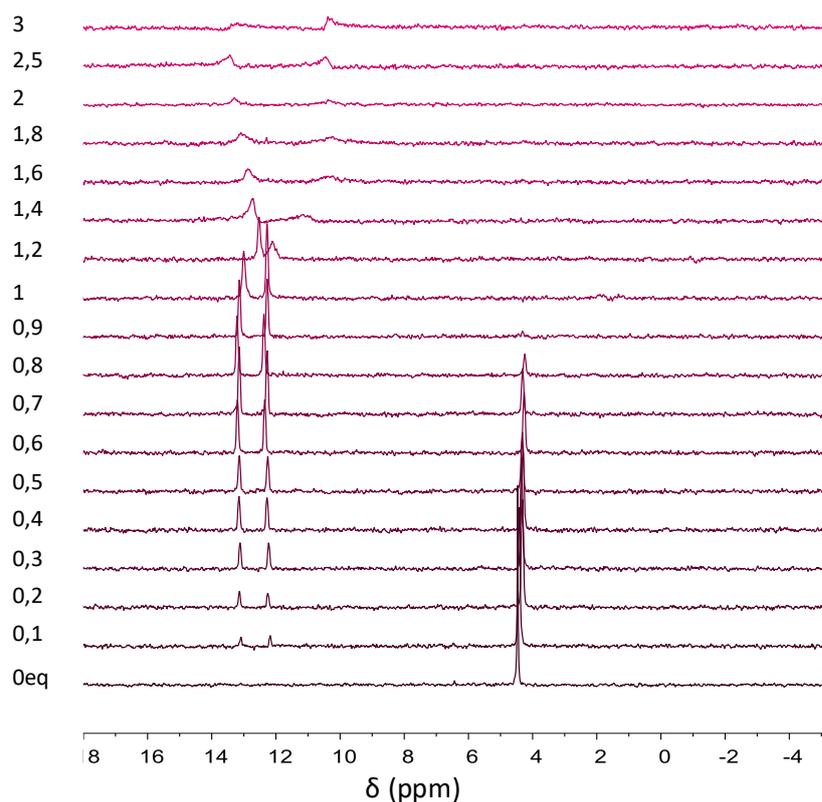


Figure II.7. Spectres RMN ^{31}P du ligand L1 après ajout de 0 à 3 équiv. de $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D_2O , $\text{pD} = 7,0$, 298 K, 162 MHz).

Une fois les propriétés de coordination des ligands phosphonates avec les lanthanides bien établies, il devient possible de passer à la synthèse de complexes d'intérêt spécifiques.

IV- Synthèse des complexes d'intérêt et caractérisations spectroscopiques

De manière générale, la synthèse des complexes mononucléaires de lanthanides avec les ligands L1, L3 et L4 repose sur l'ajout d'une quantité stœchiométrique d'une solution de sel de lanthanide à une solution de ligand. Les différents protocoles utilisés sont décrits au début de cette partie.

Par la suite, les propriétés spectroscopiques des différents complexes isolés ont été étudiées. Plusieurs paramètres d'intérêt ont été déterminés notamment : le temps de vie de l'état excité τ , le rendement quantique de luminescence ϕ et le nombre de molécules d'eau q .

- * **Le temps de vie**, déjà présenté au sein du chapitre précédent, est relié à la durée pendant laquelle une molécule reste à l'état excité avant de revenir à l'état fondamental.

- * **Le rendement quantique de luminescence** a également déjà été explicité au sein du premier chapitre et consiste en un rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Cette valeur est obtenue par comparaison avec une référence dont le rendement quantique est connu.^{26,27} D'un point de vue expérimental, cela consiste à mesurer le spectre d'absorption et d'émission du composé et de la référence, dans les mêmes conditions (fentes d'excitation et d'émission, temps d'acquisition, fenêtre d'acquisition). Lorsque les solvants de référence et du composé sont différents, il est nécessaire d'appliquer une correction pour l'indice de réfraction (n), car la fluorescence subit une réfraction à la surface qui sépare la solution et l'air.^{28,29} Le rendement quantique est alors calculé à partir de l'équation suivante **(1)** :

$$\frac{(\Phi_{\text{tot}}^{Ln})_x}{(\Phi_{\text{tot}}^{Ln})_r} = \frac{A_r(\lambda)n_x^2 I_x}{A_x(\lambda)n_r^2 I_r} \quad (1)$$

Avec x et r , respectivement, l'échantillon et la référence ; $A(\lambda)$ l'absorbance de l'échantillon considérée à la longueur d'onde d'excitation λ , n l'indice de réfraction du solvant utilisé et I l'intensité émise, obtenue par l'intégration de la totalité du spectre d'émission. Les mesures sont réalisées avec des solutions très diluées ($0,04 < A < 0,06$) afin que la formule appliquée soit valable. Les références utilisées ici sont le complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ dans l'eau ($\Phi = 0,04$)³⁰ pour l'Eu(III), la Rhodamine 6G dans l'eau ($\Phi = 0,76$)³¹ pour le Tb(III), et le cardiogreen (IR125) dans le méthanol ($\Phi = 0,078$)³² pour l'Yb(III).

- * **Le nombre d'hydratation** correspond au nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination du lanthanide. Il est calculé à partir des mesures de temps de vie des complexes dans H_2O et dans D_2O . En effet, les oscillateurs O-D sont beaucoup moins efficaces que les oscillateurs O-H dans les processus de désactivation vibrationnels. Il est ainsi possible de comparer les vitesses de désactivation pour des complexes lorsqu'ils sont en solvant protonés ou deutérés.³³ L'équation suivante **(2)** permet alors de déterminer le nombre de molécules d'eau coordonnées au métal :

$$q = A_{Ln}(k_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{D}_2\text{O}} - a_{Ln}) \quad (2)$$

avec A_{Ln} et a_{Ln} qui sont des constantes dont les valeurs sont propres à chaque cation et $k_{\text{H}_2\text{O}}$ et $k_{\text{D}_2\text{O}}$ qui correspondent aux vitesses de désactivation observées, c'est-à-dire l'inverse du temps de vie.

A) Synthèse des complexes avec L1

Les différents complexes mononucléaires du ligand **L1** avec divers cations lanthanides (Eu(III), Tb(III), Yb(III), Lu(III)) ont été synthétisés de la même façon (**Schéma II.8**). Leur formation a été suivie par RMN ^1H et ^{31}P (D_2O , pD ajusté entre 6,5 et 7 entre chaque ajout) pour s'assurer de la stœchiométrie exacte conduisant à la formation de complexes mononucléaires. Les complexes ont ensuite été purifiés par chromatographie en phase inverse sur une colonne C_{18} en utilisant de l'acide trifluoroacétique (HTFA) dans les éluants, conduisant ainsi à des complexes protonés, qui ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{31}P , analyse élémentaire et spectrométrie de masse ESI (Electrospray ionization).

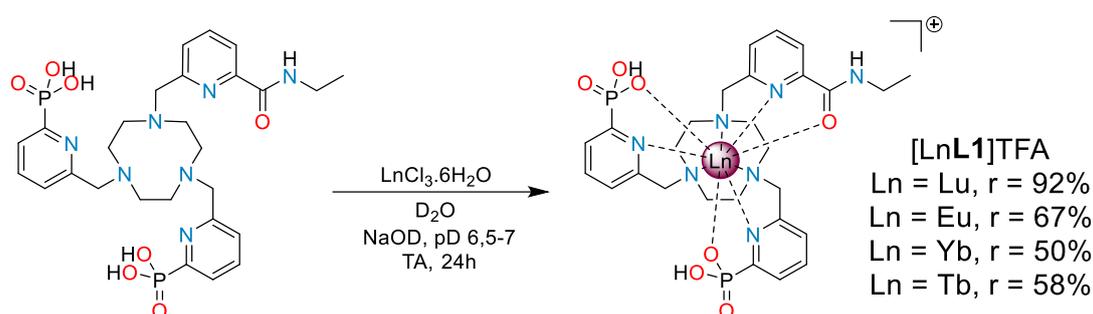


Schéma II.8. Synthèse des complexes mononucléaires du ligand **L1**.

Le complexe [YbL1] présente un spectre RMN ^1H assez bien résolu, avec 30 signaux paramagnétiquement éclatés, répartis sur une plage approximative de 90 à -60 ppm. Grâce au travail réalisé par le Dr. Carlos Platas-Iglesias, les différents signaux ont pu être attribués (**Figure II.8 et Tableau II.1**) sur la base de leur largeur de raie et de leur intégration relative observées dans le spectre COSY (Correlation spectroscopy).

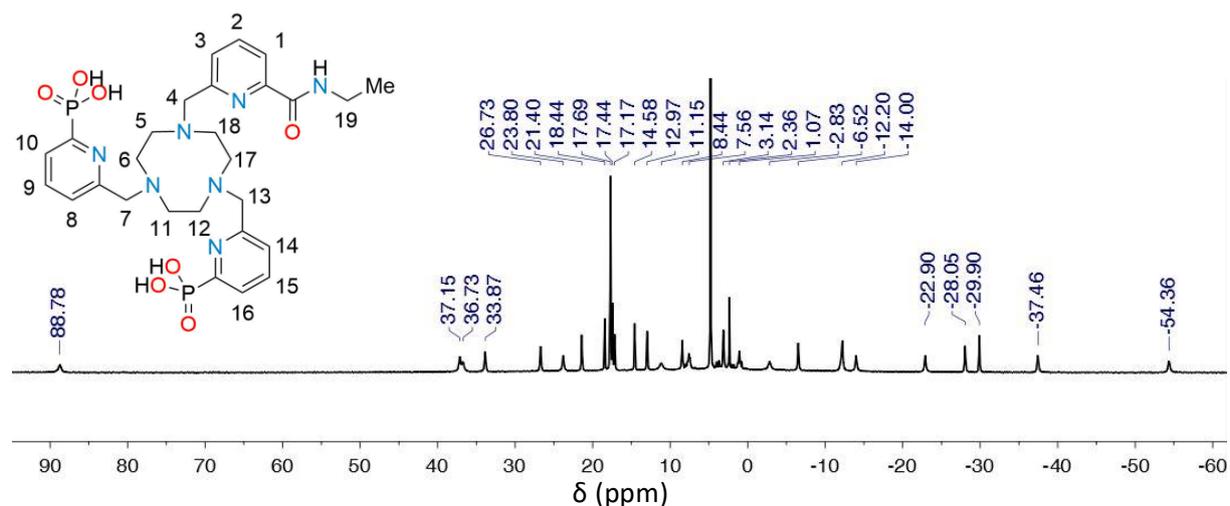


Figure II.8. Spectre RMN ^1H (400 MHz, 298 K, D_2O , pD=7,0) de [YbL1] et numérotation utilisée pour l'attribution des signaux dans le complexe [YbL1].

Tableau II.1. Déplacements chimiques ^1H expérimentaux (δ^{obs}) pour [YbL1] et déplacements induits par les lanthanides paramagnétiques expérimentaux ($\delta^{\text{para,exp}}$) et calculés ($\delta^{\text{para,calc}}$). La contribution diamagnétique (δ^{dia}) a été estimée à partir de la RMN du complexe [LuL1].

	δ^{obs} / ppm	δ^{dia} / ppm	$\delta^{\text{para,exp}}$ / Yb	$\delta^{\text{para,calc}}$ / Yb	Abs_Diff
H1	18,43	8,0	10,43	6,1	4,33
H2	14,52	8,0	6,52	-0,66	7,18
H3	8,42	8,0	0,42	-5,29	5,71
H4ax	-2,77	4,0	-6,77	-16,41	9,64
H4eq	-12,15	4,0	-16,15	-11,97	4,18
H5ax	36,76	3,4	33,36	32,84	0,52
H5eq	3,10	3,4	-0,30	-7,21	6,91
H6ax	-14,08	3,4	-17,48	-28,85	11,37
H6eq	1,13	3,4	-2,27	5,7	7,97
H7ax	23,85	4,0	19,85	18,04	1,81
H7eq	17,45	4,0	13,45	11,88	1,57
H8	17,16	8,0	9,16	20,83	11,67
H9	17,70	8,0	9,7	15,28	5,58
H10	21,43	8,0	13,43	14,38	0,95
H11ax	-55,32	3,4	-58,72	-63,09	4,37
H11eq	-29,88	3,4	-33,28	-30,49	2,79
H12ax	-37,45	3,4	-40,85	-40,43	0,42
H12eq	-28,02	3,4	-31,42	-29,26	2,16
H13ax	88,72	4,0	84,72	74,67	10,05
H13eq	11,04	4,0	7,04	9,33	2,29
H14	13,00	8,0	5,0	5,39	0,39
H15	2,36	8,0	-5,64	0,12	5,76
H16	-6,54	8,0	-14,54	-4,62	9,92
H17ax	37,22	3,4	33,82	34,08	0,26
H17eq	7,61	3,4	4,21	-5,55	9,76
H18ax	-22,89	3,4	-26,29	-30,61	4,32
H18eq	-12,19	3,4	-15,59	-13,52	2,07
H19ax	33,90	3,0	30,9	17,22	13,68
H19eq	23,75	3,0	20,75	8,37	12,38
Me	17,70	0,74	16,96	10,21	6,75

L'analyse des déplacements paramagnétiques a été réalisée en utilisant la structure du complexe optimisée à l'aide de calculs DFT (Density functional theory), qui révèle une coordination de 9 du ligand avec l'ion métallique, comme il était possible de s'y attendre. Cependant, la première tentative d'optimisation de la structure, obtenue à partir d'un complexe où les fonctions phosphonates sont déprotonées, s'est avérée infructueuse. En effet, le spectre RMN ^1H recalculé à partir de cette structure présente des écarts considérables avec les valeurs obtenues expérimentalement. Cela s'explique par la présence d'une charge négative trop importante, qui entraîne une géométrie dans laquelle l'ion métallique est fortement attiré vers les groupements phosphonates, observée lors des simulations en phase gazeuse.

Les calculs ont donc été repris cette fois à partir du complexe $[\text{YbH}_2\text{L1}]^+$, dans lequel les groupements phosphonates sont protonés (**Figure II.9**).

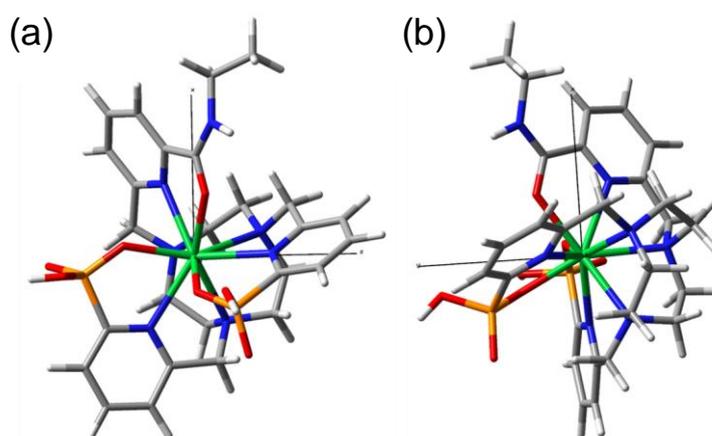


Figure II.9. Structure optimisée pour le système $[\text{YbL1}]$, montrant l'orientation des axes magnétiques. (a) vue le long de l'axe Y. (b) vue le long de l'axe Z.

Cette fois, les distances entre l'ion métallique et les atomes d'azote de l'unité tacn sont plus courtes, puisque l'Yb(III) se rapproche du macrocycle. Cette structure optimisée permet de reproduire les valeurs obtenues expérimentalement pour le spectre RMN ^1H , ce qui peut être observé au sein de la **Figure II.10**. Ces résultats confirment que la structure du complexe en solution est assez bien décrite par cette optimisation, avec une déviation maximale des données calculées par rapport aux données expérimentales de 13,7 ppm et une déviation moyenne de 5,6 ppm. Ces écarts sont relativement faibles par rapport à la gamme globale de déplacements chimiques des signaux RMN ^1H , bien que de meilleures corrélations aient été observées pour des complexes rhombiques avec un nombre comparable de signaux. Cela reflète bien les difficultés de modélisation des structures des complexes phosphonates.³⁴

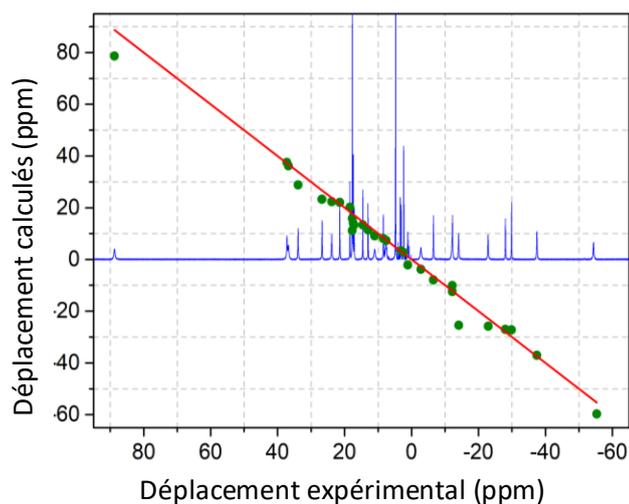


Figure II.10. Spectre RMN ^1H de $[\text{YbH}_2\text{L1}]^+$ (400 MHz, 298 K, D_2O , $\text{pD}=7,0$) et comparaison des déplacements expérimentaux et calculés.

B) Synthèse des complexes avec L3 et L4

La complexation des ligand **L3** et **L4** avec divers ions lanthanides (III) a été réalisée par le Dr. Nadège Hamon, dans H_2O à un $\text{pH} \sim 6$ (Schéma II. 9). Lorsque la réaction de complexation est terminée, une dialyse permet d'éliminer les sels et d'isoler les différents complexes $[\text{LnL3}]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$) et $[\text{LnL4}]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ et Lu) avec des rendements allant de 67 % à 100 % dans le premier cas et des rendements de 44 % et 26 % dans le second cas. Tous les complexes finaux ont été caractérisés par HRMS et leur pureté a été contrôlée par HPLC analytique.

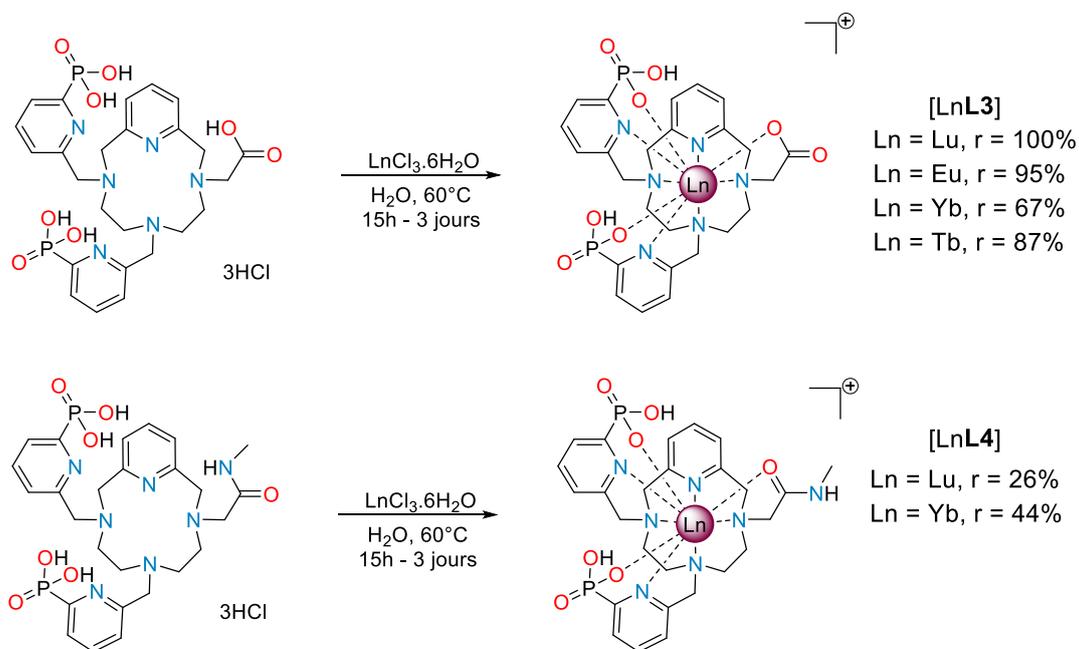


Schéma II.9. Synthèse des complexes mononucléaires des ligand **L3** et **L4**.

Des expériences de RMN ont été réalisées, également par le Dr. Nadège Hamon, sur le complexe diamagnétique [Lu**L3**]. Un seul ensemble de signaux a été obtenu pour les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . Afin d'étudier la formation d'entités mononucléaires, une expérience DOSY ^1H (Diffusion ordered spectroscopy) a été enregistrée dans D_2O (pD = 5) pour [Lu**L3**]. Un coefficient de diffusion $D_{\text{D}_2\text{O}} = 2,37 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été mesuré, correspondant à un rayon de Van der Waals r de 7,5 Å selon l'équation de Stokes-Einstein **(3)** :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad \text{(3)}$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38065 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température absolue (en K) et η la viscosité du milieu ($\eta_{\text{D}_2\text{O}} = 1,232 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ à 298 K).^{35,36}

Cette valeur mesurée dans D_2O est un peu plus élevée que celles rapportées pour les petits complexes Ln(III) mononucléaires ($3,9\text{-}5,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).^{37,38,39} Le volume moléculaire calculé à partir de ce rayon de 7,5 Å est alors de 1767 \AA^3 . Les calculs DFT ont également été utilisés pour estimer le volume moléculaire de [Lu**L3**], qui s'est avéré être de 678 \AA^3 . Ce volume moléculaire correspond à celui d'une sphère d'un rayon de 5,5 Å. Cette valeur est nettement inférieure à celle estimée à partir des mesures de diffusion. Cependant, les complexes de lanthanide avec des ligands contenant des groupements phosphonates sont bien connus pour avoir une sphère d'hydratation importante, ce qui peut augmenter le rayon hydrodynamique du complexe,^{5,8,40} bien qu'un certain degré d'agrégation ne puisse pas être exclu, le volume moléculaire mesuré étant plus de deux fois supérieur à celui calculé.

C) Caractérisations spectroscopiques des complexes

Les spectres UV-Vis de tous les complexes [Ln**L1**] (Ln = Eu, Tb, Yb) ont été mesurés dans l'eau et D_2O et montrent, dans les deux solvants, une forte bande d'absorption centrée à environ 268 nm, avec un épaulement à environ 275 nm (**Figure II.11**), comme déjà observé lors des titrages spectrophotométriques du ligand **L1** avec ces ions lanthanides (Voir **Figure 1 Annexes Chap. II** pour les spectres obtenus dans le cas des complexes du ligand **L3**).

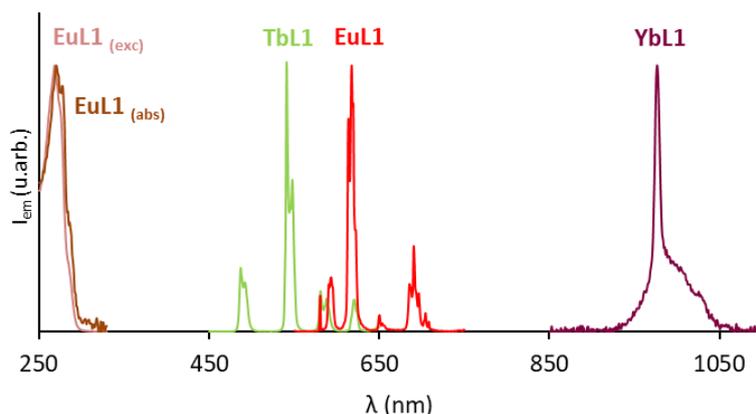


Figure II.11 : Spectres d'absorption UV/Vis (mauve) et d'excitation (rose) de [EuL1] (à gauche) et spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc} = 268 \text{ nm}$) d'une solution dans H_2O de [LnL1] avec Ln = Yb (violet), Eu (rouge) et Tb (vert) (à droite).

Comme prévu, les spectres d'excitation (**Figure II.11**) se superposent très bien aux spectres d'absorption, ce qui confirme le transfert d'énergie du ligand vers le métal par effet d'antenne. De plus, lors de l'excitation des complexes dans la bande d'absorption du ligand à 268 nm, une sensibilisation effective des lanthanides est observée, avec chacune des bandes d'émission typiques des différents lanthanides, correspondant aux transitions $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 6 \text{ à } 3$) pour Tb(III), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 0 \text{ à } 4$) pour Eu(III) et à la transition $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ pour Yb(III) dans le domaine du proche infrarouge. Des tendances similaires ont été observées pour les complexes [LnL3] et [LnL4] lors de l'excitation à 268 nm.

Les principales propriétés spectroscopiques mesurées pour ces complexes, dans l'eau et dans D_2O , sont présentées dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2. Principaux paramètres spectroscopiques des complexes [YbL], [TbL] et [EuL] dans H_2O et D_2O à pH = 7,2 avec L = L1, L3 et du complexe [YbL4].

Complexes	λ_{exc} (nm)	$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\phi_{\text{H}_2\text{O}}$ (%)	$\phi_{\text{D}_2\text{O}}$ (%)	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ (μs)	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ (μs)	q
[EuL1]	268	12 500	12	13	1160	1720	0
[TbL1]	268	11 200	40	55	2470	2620	-0,2
[YbL1]	268	12 000	0,30	1	3,4	11,1	-0,1-0,1
[EuL3]	268	11 900	20	31	1380	2020	0
[TbL3]	268	12 900	61	81	1960	2450	0,2
[YbL3]	268	12 000	0,3	2	3,8	13,8	-0,1-0,1
[YbL4]	268		0,4	2	3,7	12	-0,1-0,1

Ces résultats spectroscopiques, observés lors de l'étude des complexes obtenus avec trois ions Ln(III) différents, révèlent plusieurs propriétés intéressantes. Tout d'abord, le nombre d'hydratation, calculé à partir des temps de vie de luminescence dans l'eau et dans D₂O selon la méthodologie développée par A. Beeby et ses collaborateurs,³³ confirme la coordination 9 du ligand avec les lanthanides, sans molécule d'eau dans la 1^{ère} sphère de coordination du lanthanide.

Dans tous les cas, la mesure de la durée de vie de la luminescence indique une décroissance parfaitement reproduite grâce à des temps de vie mono-exponentiels. Les rendements quantiques de luminescence ont été mesurés dans l'eau et le D₂O. Dans le cas du complexe de **L1** avec le Tb(III), les résultats sont assez similaires aux données rapportées pour les complexes basés sur le tacn avec des bras pendants pyridine phosphonates⁹ tandis que dans le cas de l'Eu(III), les valeurs sont plus élevées par rapport aux résultats précédents.

Dans le cas des complexes de **L3**, des tendances opposées sont observées. Alors que des propriétés luminescentes assez similaires dans l'eau sont observées en comparant [Eu**L3**] à son analogue carboxylé,⁴¹ les rendements quantiques de luminescence et les durées de vie sont considérablement réduits dans le cas de [Tb**L3**].

Enfin, il est important d'attirer l'attention sur les durées de vie des complexes d'Yb(III) notamment, dans l'eau et dans D₂O. En effet, il est intéressant de noter que les valeurs sont assez similaires, voire supérieures, à celles déjà observées dans notre groupe pour des complexes ayant conduit à l'observation de l'upconversion dans l'eau,¹² suggérant ainsi que les conditions propices à l'obtention d'un signal d'upconversion pourraient être réunies une nouvelle fois avec ces nouveaux complexes.

D'autres expériences spectroscopiques ont été réalisées afin de caractériser ces différents complexes. En effet, le spectre d'émission du complexe mononucléaire [Eu**L1**] a été mesuré en fonction du pH. Les résultats de ce titrage sont représentés au sein de la **Figure II.12**.

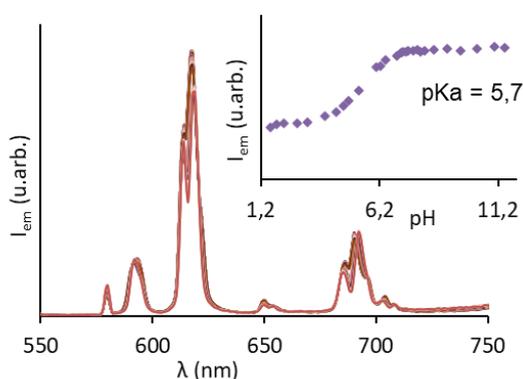


Figure II.12. Spectres d'émission enregistrés en fonction du pH pour le complexe [Eu**L1**] (H₂O, $\lambda_{exc} = 268$ nm). Encart : Evolution de l'intensité d'émission à 617 nm en fonction du pH.

Il est possible de constater que le spectre d'émission du complexe [EuL1] reste constant sur une gamme assez large de valeurs de pH allant d'environ 12,0 à 7,5, tandis qu'en dessous de ce pH, l'intensité d'émission diminue légèrement en raison de la protonation des groupes phosphonates avec une valeur apparente de pKa de 5,7. Cela indique également que le complexe est presque entièrement déprotoné aux valeurs de pH utilisées pour les études spectroscopiques présentées précédemment.

Ensuite, compte tenu des résultats encourageants concernant ces complexes et de l'observation antérieure de la formation d'espèces hétéropolynucléaires (Chap. II § III),^{6,9} un titrage du complexe [TbL1] par une solution de sel d'Eu(III) a été effectué. Comme il est possible de l'observer au sein de la **Figure II.13**, lors de l'ajout de quantités croissantes d'Eu(III), une diminution progressive de l'émission du Tb(III) est observée (**Figure II.13a**), accompagnée d'une augmentation de l'intensité des bandes typiques de l'Eu(III) à des énergies plus basses (environ 700 nm) (**Figure II.13b**).

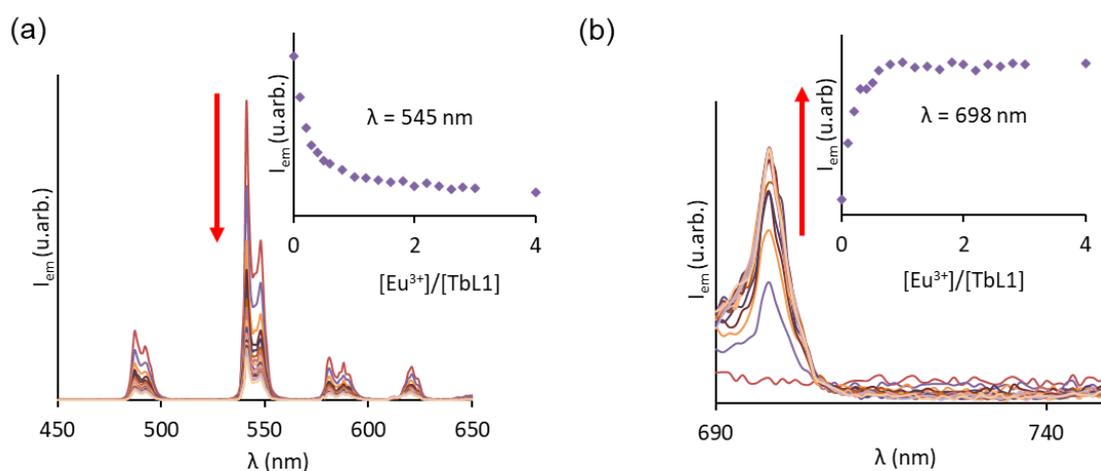


Figure II.13. (a) Evolution de l'intensité de la luminescence de Tb(III) lors de l'ajout de quantités croissantes d'une solution de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de [TbL1] ($\lambda_{\text{exc}} = 268 \text{ nm}$).

Encart : Evolution de l'intensité d'émission à 545 nm en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{TbL1}]$.

(b) Evolution de l'intensité de la luminescence de Eu(III) lors de l'ajout de quantités croissantes d'une solution de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de [TbL1] ($\lambda_{\text{exc}} = 268 \text{ nm}$).

Encart : Evolution de l'intensité d'émission à 698 nm en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{TbL1}]$.

L'intensité de luminescence en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{TbL1}]$ diminue très rapidement jusqu'à l'obtention d'un mélange équimolaire d'Eu(III) et de [TbL1], puis un plateau est atteint et l'émission reste constante malgré l'ajout d'Eu(III) supplémentaire. Comme l'ont prouvé des travaux antérieurs,⁶ la diminution de la luminescence du Tb(III) provient très certainement du transfert d'énergie intermétallique f-f, c'est-à-dire de la formation d'espèces polynucléaires. En effet, le diagramme de spéciation théorique obtenu sur la base de ce titrage (**Figure II.14**) indique la formation probable de deux nouvelles espèces. Lorsque le rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{TbL1}]$ reste inférieur à 1, le monomère [TbL1] coexiste avec une espèce de stœchiométrie M:L de 1:2 $[\text{Eu}(\text{TbL1})_2]$, puis un assemblage $[\text{Eu}_2(\text{TbL1})_2]$ devient ensuite prédominant.

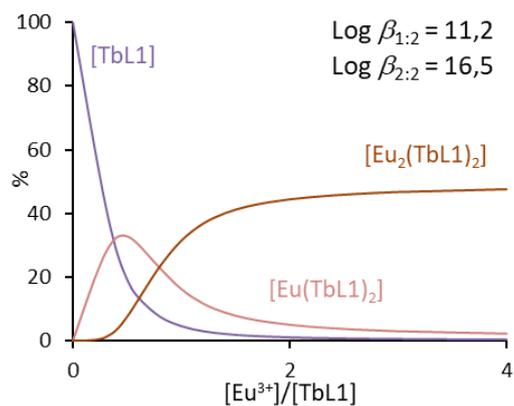


Figure II.14. Représentation théorique de la concentration des espèces formées lors du titrage d'une solution de [TbL1] avec $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (les charges sont omises pour plus de clarté).

Dans le cas de **L3**, un comportement similaire est observé, avec une diminution de la luminescence de [TbL3] lors de l'ajout de Eu(III). Cependant, en rapportant l'intensité de la luminescence à $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{TbL3}]$, il est possible de constater que l'intensité de l'émission de Tb(III) diminue de façon spectaculaire jusqu'à ce que ce rapport soit égal à 0,5, puis elle diminue lentement jusqu'à atteindre un plateau (**Figure II.15**). Le diagramme de spéciation obtenu grâce au logiciel Specfit indique dans ce cas la formation des espèces polynucléaires $[\text{Eu}(\text{TbL3})_3]$ pour de faibles concentrations d'Eu(III) et $[\text{Eu}_x(\text{TbL3})_x]$ ($x = \text{entier}$) à partir d'un mélange équimolaire d'Eu(III) et de [TbL3].

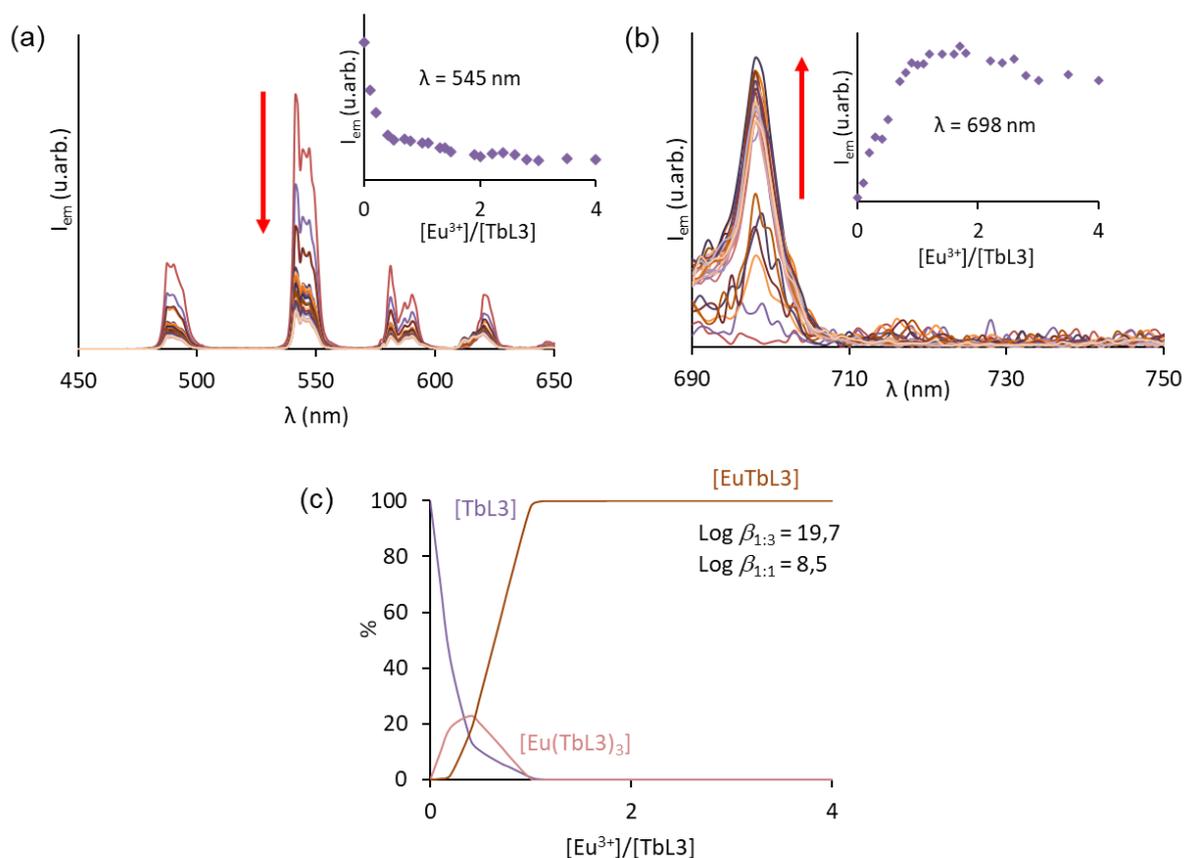


Figure II.15. (a) Evolution de l'intensité de la luminescence de Tb(III) lors de l'ajout de quantités croissantes d'une solution de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de $[\text{TbL3}]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 268 \text{ nm}$).
 Encart : Evolution de l'intensité d'émission à 545 nm en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{TbL3}]$.
 (b) Evolution de l'intensité de la luminescence de Eu(III) lors de l'ajout de quantités croissantes d'une solution de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de $[\text{TbL3}]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 268 \text{ nm}$).
 Encart : Evolution de l'intensité d'émission à 698 nm en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{TbL3}]$.
 (c) Représentation théorique de la concentration des espèces formées lors du titrage d'une solution de $[\text{TbL3}]$ avec $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (les charges sont omises pour plus de clarté).

Ces résultats sont prometteurs puisqu'ils suggèrent un transfert d'énergie efficace entre les ions métalliques impliqués au sein d'espèces hétéropolynucléaires, ce qui est particulièrement avantageux pour l'observation de l'upconversion.

Les spectres d'absorption et d'émission du complexe $[\text{YbL1}]$ ont été analysés plus en détail, par le Dr. Carlos Platas-Iglesias, à l'aide de calculs théoriques. Il a ainsi pu mettre en évidence les micro-états impliqués, appelés doublets de Kramer dans le cas d'un nombre impair d'électrons 4f, comme ici. Ainsi, l'état fondamental $^2\text{F}_{7/2}$ de l'Yb(III) se divise en quatre doublets de Kramer sous l'effet du champ cristallin du ligand (niveaux 0 à 3), tandis que le niveau $^2\text{F}_{5/2}$ se divise en trois doublets de Kramer (niveaux 4 à 6) (**Figure II.16a**). Les spectres d'absorption et d'émission expérimentaux (**Figure II.16b**) sont dominés par une bande caractéristique nette à 977 nm qui peut être attribuée à la transition $4 \rightarrow 0$ sur la base des calculs, qui prédisent cette transition à 987,8 nm.

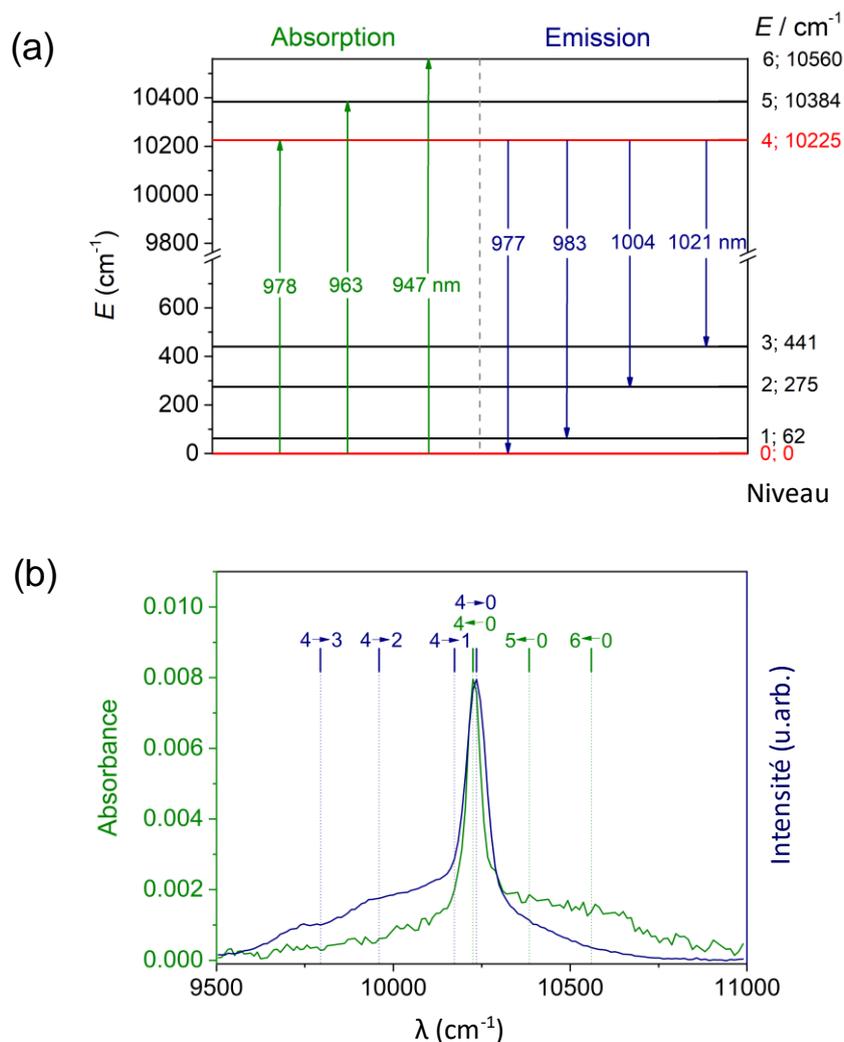


Figure II.16. (a) Diagramme d'énergie obtenu à partir de l'analyse des données spectrales, chaque ligne horizontale représentant un doublet de Kramer. (b) Spectres d'absorption (vert) et d'émission (bleu) UV/Vis de [YbL1] à température ambiante.

Le spectre d'absorption présente deux épaulements à environ 963 et 947 nm qui peuvent être attribués aux transitions $5 \rightarrow 0$ et $6 \rightarrow 0$, respectivement. Les trois transitions observées dans le spectre d'absorption confirment la division du niveau $^2F_{5/2}$ excité. La déconvolution du spectre d'émission à l'aide de fonctions gaussiennes (**Figure II.17a**) fournit des estimations des transitions $4 \rightarrow 1$, $4 \rightarrow 2$ et $4 \rightarrow 3$, qui sont observées à 983, 1004 et 1021 nm. La correspondance entre les données expérimentales et calculées est plutôt bonne, le spectre d'absorption calculé étant très similaire au spectre expérimental, bien que légèrement décalé vers des énergies plus basses (**Figure II.17b**). L'écart moyen entre les données expérimentales d'absorption et d'émission et les transitions calculées s'élève à 115 cm^{-1} .

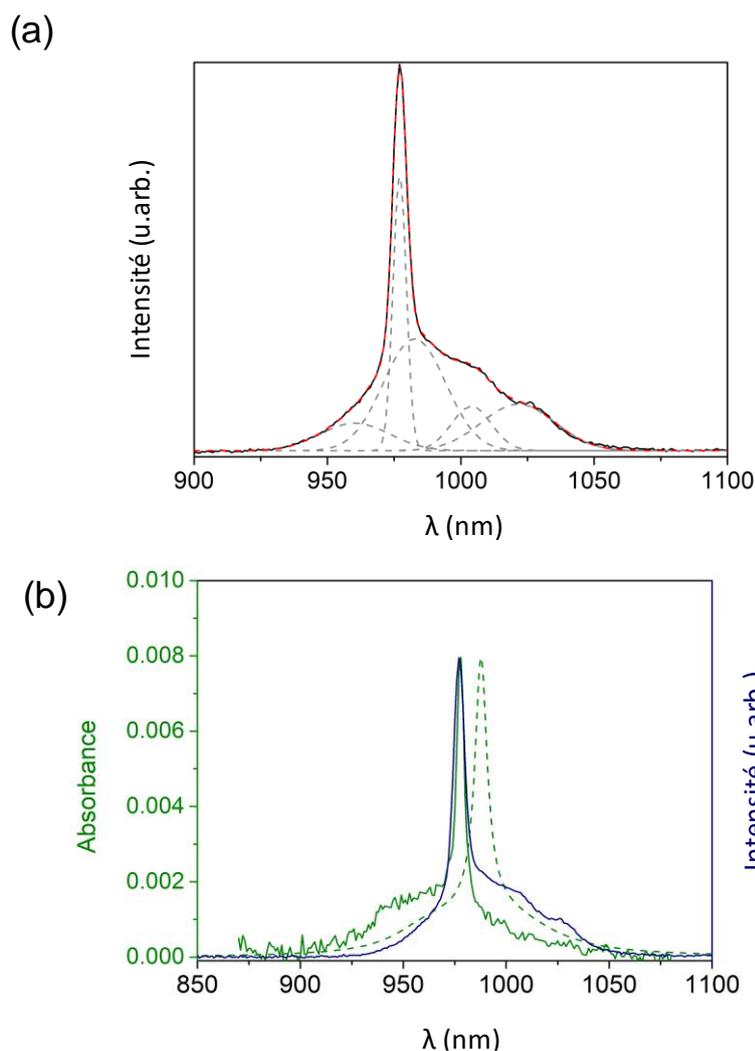


Figure II.17. (a) Déconvolution du spectre d'émission de [YbL1] à l'aide de fonctions gaussiennes. (b) Spectres d'absorption (vert) et d'émission (bleu) UV/Vis de [YbL1] et spectre d'absorption simulé (ligne pointillée verte)

Le fractionnement global du niveau $^2F_{7/2}$ (441 cm^{-1}) est assez faible par rapport à d'autres complexes d'Yb(III) qui présentent des différences d'énergie deux fois plus élevées entre les doublets de Kramer les plus bas et les plus élevés. Cela semble être lié à la sphère de coordination prismatique trigonale autour de l'ion métallique, qui est caractérisée par de petits effets de dégénérescence du champ cristallin.

Ainsi, les polyazacycloalcanes sont des plateformes macrocycliques de coordination très intéressantes pour former des complexes très stables avec plusieurs cations et, notamment une fois *N*-fonctionnalisés, ils peuvent constituer des ligands très puissants pour la coordination de cations de lanthanides trivalents.

Si les chélateurs à base de cyclen ont probablement été les plus utilisés dans la littérature pour former des complexes de Ln pour plusieurs applications, y compris la luminescence, les dérivés de tacn et de pyclen, moins étudiés il y a dix ans, ont prouvé leur capacité à contribuer à la construction de nombreux ligands π -accepteurs pour le développement de complexes luminescents. Ici, de nouveaux ligands **L1**, **L3** et **L4**, à base de tacn et de pyclen fonctionnalisés par des bras pendants pyridine phosphonates ont été développés.

Avant la synthèse des différents complexes, la coordination de **L1** et **L3** avec Eu(III), Tb(III), Yb(III) et Lu(III) a été étudiée au moyen d'une combinaison de spectroscopie d'absorption UV-Vis, de spectroscopie de luminescence et de RMN ^1H et ^{31}P . Ensuite, la caractérisation spectroscopique des complexes synthétisés a été réalisée dans l'eau et D_2O . Les expériences ont clairement démontré la formation des espèces L:Ln 1:1 attendues, mais aussi d'adduits polynucléaires avec une stœchiométrie 1:2. Des propriétés très intéressantes de ces complexes ont pu être mises en évidence, mais l'information d'intérêt principale repose notamment sur les complexes d'Yb(III). En effet, leurs temps de vie importants dans l'eau et dans D_2O souligne l'efficacité de ces ligands pour sensibiliser la luminescence de l'Yb(III). De plus, des titrages des complexes de Tb(III) par l'Eu(III) ont mis en évidence la formation d'espèce hétéropolynucléaires et des transferts d'énergie efficaces entre les lanthanides impliqués. Ainsi, il est possible de s'attendre à ce que des titrages similaires dans lesquels des quantités croissantes de Tb(III) ajoutées à des solutions des complexes d'Yb(III) présentent une efficacité de transfert d'énergie aussi élevée, avec la possibilité d'observer un processus d'UC.

V- Etude de l'upconversion

Cette partie sera consacrée à l'étude du potentiel des différents complexes mononucléaires de l'Yb(III) pour l'upconversion. La première étape consiste notamment en la réalisation d'un titrage d'une solution de complexe mononucléaire d'Yb(III), dans D₂O, par une solution de sel de TbCl₃.H₂O, également dans D₂O. Le mélange est excité à 980 nm à l'aide d'un laser et le signal est observé dans le domaine du visible, dans la région d'émission du Tb(III).

Le processus d'UC peut ensuite être caractérisé notamment au moyen d'une expérience de mesure de l'intensité du signal en fonction de la puissance de laser, suivi du tracé représentant les valeurs logarithmiques de l'intensité émise I en fonction des valeurs logarithmiques de la puissance du laser incident P (tracé Log/Log). En effet, dans le processus d'UC, l'intensité est directement proportionnelle à la puissance n de P, où n est le nombre de photons impliqués dans le processus d'UC ($I \propto P^n$), et la pente de la régression linéaire du tracé Log/Log doit donc être proche de n, dans le cas présent de 2, pour 2 photons impliqués.⁴²

Une autre grandeur permet de caractériser ce processus, il s'agit du rendement quantique d'UC. De la même façon que pour les rendements quantiques de luminescence, il correspond au ratio entre le nombre de photons émis, ici lors de l'émission de l'ion Tb(III) dans le visible, et le nombre de photons absorbés lors de l'excitation à 980 nm dans la bande d'absorption de l'Yb(III).¹² Il est obtenu par comparaison avec un complexe de référence qui mène également à l'émission de Tb(III), par excitation directe du ligand. Cette formule prend également en compte le fait que les sources d'excitation utilisées pour la mesure de l'échantillon et la référence soient différentes grâce à l'introduction d'une grandeur, l'irradiance. Ainsi, l'équation utilisée pour ce calcul est la suivante (4) :

$$\Phi_x = \Phi_r \times \frac{n_{s,x}^2}{n_{s,r}^2} \times \frac{S_x}{S_r} \times \frac{P_{0,\lambda_{exc},r}}{P_{0,\lambda_{exc},x}} \times \frac{A_{\lambda_{exc},r}}{A_{\lambda_{exc},x}} \quad (4)$$

x et r désignent respectivement le composé et la référence ; n_s , correspond à l'indice de réfraction du solvant de la solution ; S, à l'intégrale de l'intensité d'émission $I(\lambda)$; $P_{0,\lambda_{exc}}$, à l'irradiance à la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} ^{12,28} et $A_{\lambda_{exc}}$, à l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} .

Les différentes mesures d'upconversion étudiées au sein de cette partie ont été effectuées dans des conditions similaires : mêmes ouvertures des fentes et même puissance de laser ($P_{980} = 1,08$ W). La seule variable qui a été ajustée est celle du nombre de scans, qui est précisée pour chacune des expériences. Cela permet ainsi de comparer les ordres de grandeur des valeurs obtenues. De plus, un filtre passe haut à 850 nm est placé entre le laser et l'échantillon pour éviter les artefacts.

A) Ligand L1

1. Etude de l'UC à partir d'un système Yb/Tb

* Titration YbL1/Yb

Afin d'évaluer la possibilité d'observer le phénomène d'upconversion à partir du ligand **L1**, un titrage d'une solution de complexe [YbL1] par des quantités croissantes d'une solution de sel de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est réalisé, à température ambiante. Pour favoriser au mieux le processus et optimiser les chances d'obtenir un signal d'upconversion, les solutions sont préparées dans le D_2O , qui permet de minimiser l'extinction de la luminescence et donc d'observer un temps de vie du complexe d'Yb(III) suffisamment long (ici $\sim 11 \mu\text{s}$). De plus, ce titrage est effectué à partir de solutions relativement concentrées, de l'ordre du millimolaire pour le complexe [YbL1].

Au fur et à mesure des ajouts de Tb(III), un laser est utilisé pour permettre une excitation à 980 nm, dans la bande d'absorption de l'Yb(III), correspondant à la transition ${}^2\text{F}_{5/2} \leftarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ de ce lanthanide et le signal est suivi dans le domaine du visible, plus précisément dans la région d'émission caractéristique du Tb(III). Les résultats obtenus lors de ce titrage sont présentés au sein de la **Figure II.18**.

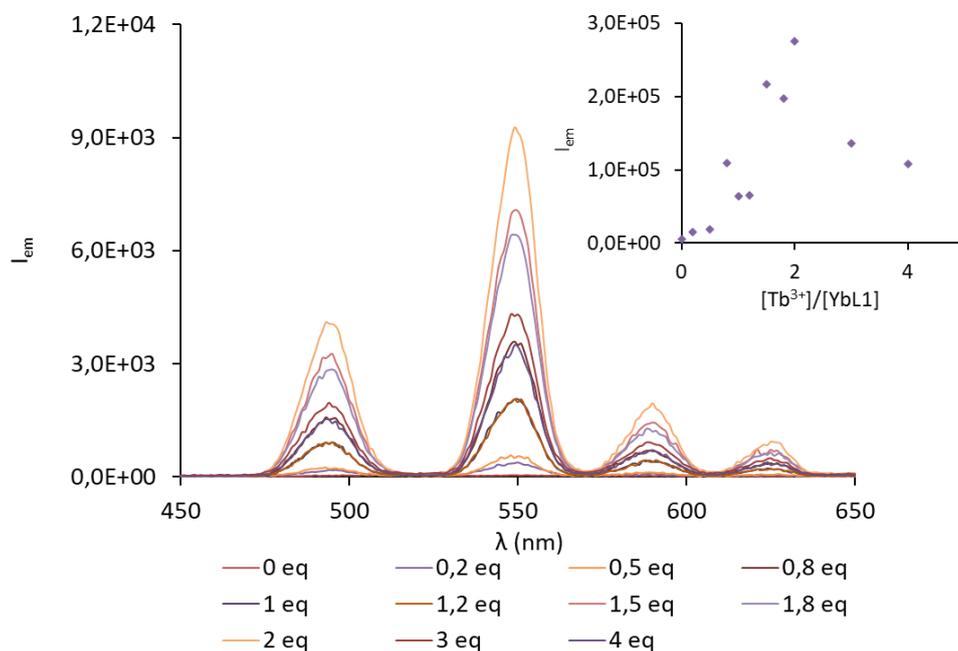


Figure II.18. Spectres d'émission mesurés lors du titrage par $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ d'une solution à 0,99 mM de [YbL1] dans D_2O ($\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$, $P_{980} = 1,08 \text{ W}$, 10 scans). Encart : Évolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Tb}^{3+}]/[\text{YbL1}]$.

Rapidement après les premiers ajouts, les bandes typiques correspondant aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$ et 3) du Tb(III) sont observées. Le signal augmente de manière progressive jusque 2 équivalents de sel métallique ajoutés, puis diminue jusque 4 équivalents avec la formation d'un précipité.

Ensuite, afin de vérifier la stabilité du système, des batchs ont été préparés à partir d'une même solution de complexe [YbL1] dans D₂O et différentes quantités de Tb(III) de 0 à 2 équivalents. Ces derniers ont été chauffés et le signal d'upconversion a été mesuré après une semaine à 40°C. Il est possible de constater sur la **Figure II.19** qu'il est globalement moins intense et que son intensité en fonction du rapport $[Tb^{3+}]/[YbL1]$ évolue de manière irrégulière. Il est possible que le chauffage de ces solutions entraîne des échanges de cations au sein du complexe, qui ne soient pas favorables ici à l'observation d'un signal intense d'upconversion.

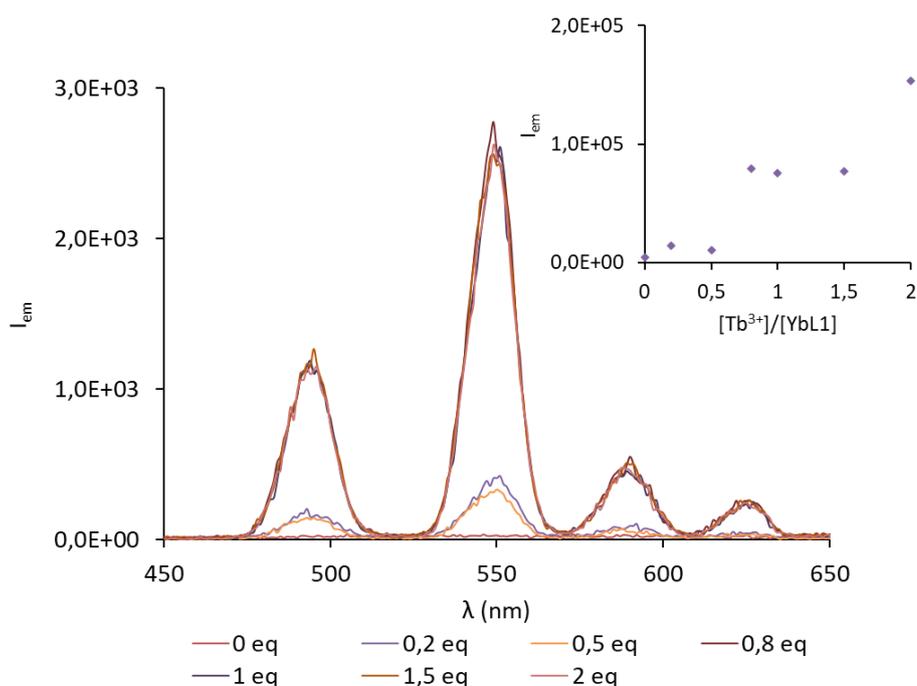


Figure II.19. Spectres d'émission mesurés pour des batchs d'une solution de [YbL1] dans D₂O avec différentes quantités de TbCl₃.6H₂O après chauffage à 40°C pendant 1 semaine ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[Tb^{3+}]/[YbL1]$.

Dans l'intention de caractériser ce processus et de confirmer qu'il s'agit bien d'un signal d'upconversion, le complexe mononucléaire de Lu(III), optiquement silencieux, a été titré dans les mêmes conditions, avec des ajouts successifs d'une solution de Tb(III). Après excitation à 980 nm, aucun signal n'est observé dans la région du visible (**Figure 2 Annexes Chap.II**). Ceci démontre que les résultats présentés précédemment ne sont pas liés à une sensibilisation du Tb(III) via une excitation indirecte du ligand et prouve l'implication de l'Yb(III) dans le phénomène.

* Titrage en fonction du pD et expérience de log/log plot

Le signal maximal étant obtenu pour 2 équivalents de Tb(III) ajoutés à une solution de complexe [YbL1] dans D₂O, un batch préparé dans ces conditions a été étudié de manière plus approfondie. En premier lieu, le signal d'upconversion a été mesuré en fonction du pD de la solution (qui correspond à la mesure du pH en milieu deutéré avec $pD = pH_{\text{mesuré}} + 0,4$).⁴³ Les résultats de ce titrage sont décrits au sein de la **Figure II.20a**. Le signal augmente tout d'abord à partir de pD de 7, jusqu'à un maximum obtenu pour un pD de 8,3, puis diminue après un plateau.

Ensuite, sur cette même solution, à un pD de 8,3, l'intensité du signal d'upconversion a été mesurée en fonction de la puissance du laser. Le tracé logarithmique (log/log plot) correspondant est illustré dans la **Figure II.20b**. Il indique une pente proche de 2 (1,82) qui confirme l'implication de deux photons dans le processus, et donc qu'il s'agit bien d'un phénomène d'upconversion.

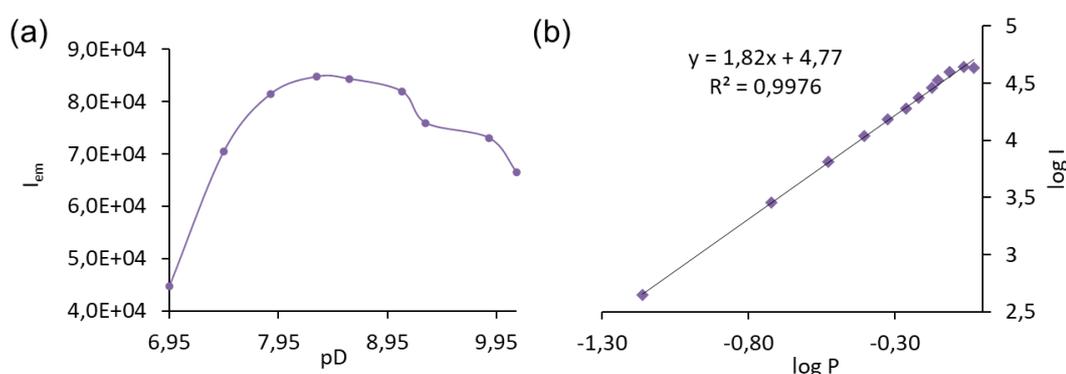


Figure II.20. (a) Evolution de l'intensité du signal d'UC en fonction du pD pour une solution à 1 mM de [YbL1] dans D₂O contenant 2 équivalents de TbCl₃·6H₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm). (b) Tracé log/log de l'intensité émise par le Tb(III) à 545 nm en fonction de l'intensité d'excitation du laser à 980 nm pour une solution à 1 mM de [YbL1] dans D₂O contenant 2 équivalents de TbCl₃·6H₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm).

* Détermination du rendement quantique d'UC

Cette solution a ensuite été utilisée afin de déterminer le rendement quantique d'upconversion. Comme expliqué au sein de l'introduction de ce chapitre, cela consiste à exploiter la définition de base du rendement quantique de la luminescence comme étant le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. D'un point de vue expérimental, cela revient à comparer le signal émis à celui d'une référence (Experimental part § Materials and methods). En appliquant cette méthode, le rendement quantique d'upconversion a été déterminé comme étant $2,1 \times 10^{-7}$, avec une importante incertitude relative de $\pm 20\%$, pour une solution de complexe [YbL1] dans D₂O, contenant 2 équivalents de Tb(III), à un pD de 8,3 et une excitation à 980 nm avec un laser d'une densité de puissance de $10,8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Cette valeur est 15 fois plus importante que celle observée dans le cas du ligand déjà décrit au laboratoire et calculée pour la même puissance de laser, où l'unité macrocyclique tacn est fonctionnalisée par trois bras identiques pyridine phosphonates.¹² Cependant, les espèces impliquées sont de stœchiométries différentes, puisque ce rendement quantique avait été déterminé à partir d'une solution contenant 0,5 équivalents de Tb.

* Observation de l'UC dans H₂O

Compte tenu de la possibilité d'étudier l'UC dans D₂O avec ce nouveau système et des résultats déjà décrits au laboratoire, il était ensuite envisageable d'observer ce phénomène dans l'eau. L'efficacité du transfert d'énergie est forcément impactée par le passage de D₂O à H₂O. En effet, le temps de vie de l'état excité de l'Yb(III) est considérablement réduit (de 11,1 μ s à 3,4 μ s) ce qui limite alors la probabilité du transfert d'énergie vers le Tb(III). De plus, l'intensité de l'émission du Tb(III) sera également réduite en raison des relaxations vibrationnelles supplémentaires liées à la présence d'oscillateurs O-H. Afin d'optimiser l'allure du signal, il est donc nécessaire d'augmenter le temps d'accumulation (60 scans au lieu de 10 dans D₂O). Ainsi, pour une solution à 1 mM de complexe [YbL1] dans H₂O, contenant 2 équivalents de Tb(III) et à un pH de 7,9, un signal d'UC a pu être observé, comme il est possible de le constater au sein de la **Figure II.21** ci-dessous.

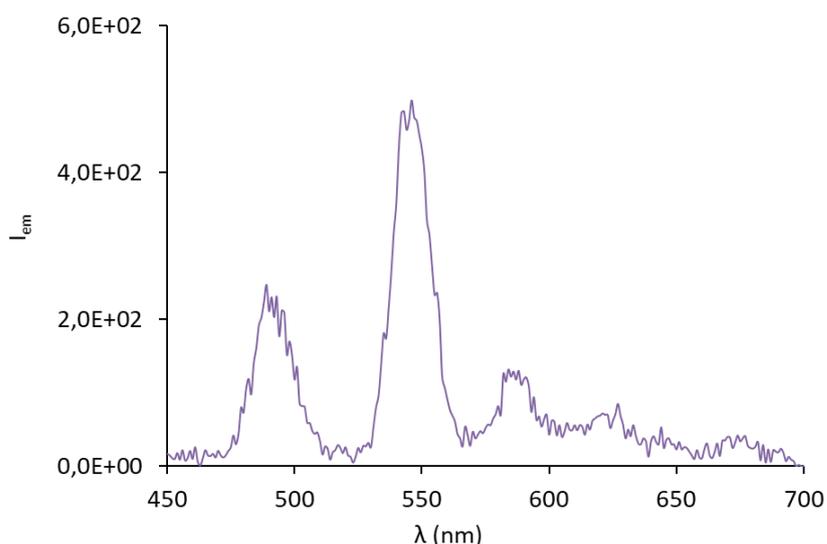


Figure II.21. Spectre d'émission d'UC pour une solution 1 mM de [YbL1] dans H₂O contenant 2 équivalents de TbCl₃.6H₂O après excitation à 980 nm ($P_{980} = 1,08$ W, 60 scans).

Ces résultats ont également permis d'émettre l'hypothèse d'observer un processus de luminescence coopérative à partir d'un système Yb/Yb. En effet, un premier exemple de luminescence coopérative à l'échelle moléculaire a été observé au sein du laboratoire, avec un cluster d'Yb(III)⁴⁴ et plus récemment au sein d'un dimère d'Yb(III)⁴⁵. Compte tenu des résultats prometteurs obtenus avec le ligand L1, il serait également envisageable de rechercher et d'observer ce phénomène dans ce contexte.

2. Etude de l'UC à partir d'un système Yb/Yb

Dans le but de vérifier cette théorie, le complexe [YbL1] en solution dans D₂O a également été titré par une solution de sel d'YbCl₃.6H₂O, jusque 2 équivalents. Après excitation à 980 nm dans la bande d'absorption de l'Yb(III), une large bande centrée à 500 nm est attendue, caractéristique d'un signal de luminescence coopérative en présence d'ions Yb(III). En effet, comme il a déjà été expliqué lors de la description de ce mécanisme, l'excitation dans la bande d'absorption $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ de l'Yb(III) à 980 nm, permet d'atteindre un état excité supérieur correspondant à deux fois l'énergie de l'état excité de l'Yb(III), conduisant alors à une émission à environ 500 nm.

Le signal a ainsi été mesuré dans les mêmes conditions que celles étudiées précédemment dans le cas du système Yb/Tb, les plus favorables pour l'observation d'une émission intense, c'est-à-dire pour 2 équivalents de sels métalliques ajoutés, à un pD de 8,3. Malgré la faible intensité obtenue dans ce cas, cohérente avec l'efficacité générale de ce mécanisme, le signal attendu est effectivement observé (**Figure II.22a**). De plus, afin de confirmer l'implication d'un processus à deux photons et donc d'un phénomène de luminescence coopérative, une expérience de log/log plot a également été réalisée. Cette dernière indique une pente proche de 2 (1,95), ce qui valide le mécanisme (**Figure II.22b**).

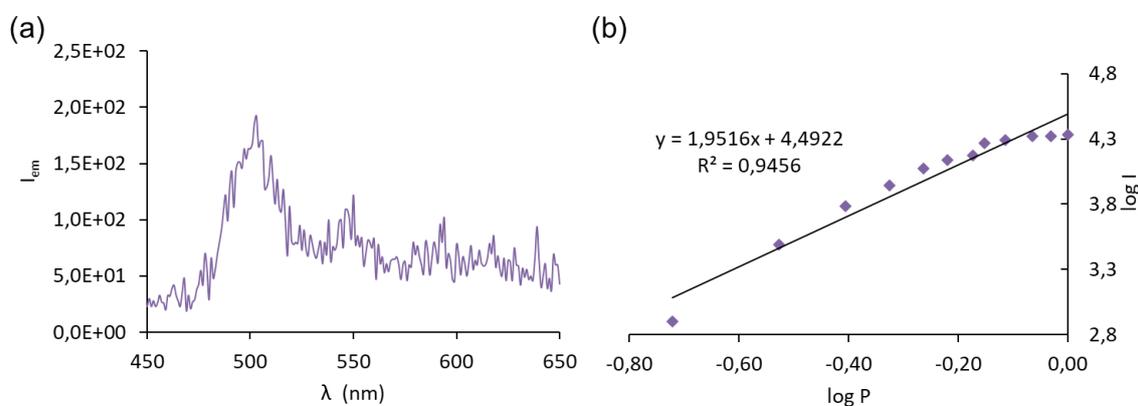


Figure II.22. (a) Spectre d'émission d'UC pour une solution 1 mM de [YbL1] dans D₂O contenant 2 équivalents de YbCl₃.6H₂O après excitation à 980 nm ($P_{980} = 1,08$ W, 10 scans, pD 8,3). (b) Tracé log/log de l'intensité émise par l'Yb(III) à 500 nm en fonction de l'intensité d'excitation du laser à 980 nm.

Une autre façon de confirmer ce mécanisme consiste à mesurer le temps de vie d'UC. En effet, ce dernier doit correspondre à environ la moitié du temps de vie de l'Yb(III) obtenu par excitation du ligand.^{46,47,48} Cependant, cette mesure ne peut être réalisée au laboratoire.

Il est également possible de constater la présence d'un épaulement à environ 550 nm. Ceci pourrait s'expliquer par la contribution d'un ion Yb(III) dont l'environnement est différent de celui impliqué dans la transition majoritaire.

B) Ligands L3 et L4

1. Ligand L3

De la même façon, les complexes mononucléaires des ligands dérivés du pycen [YbL3] et [YbL4] ont été titrés par une solution de sel de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$. Dans le premier cas, un signal d'upconversion intense est rapidement observé au fur et à mesure des ajouts de Tb(III), avec un maximum pour 1 équivalent ajouté. Une solution de complexe [YbL3] dans D_2O avec 1 équivalent de Tb(III) a donc été préparée et l'intensité du signal d'upconversion a été mesurée en fonction du pD. Ici, le maximum est obtenu pour un pD de 7,9. Puis, sur ce même échantillon, une expérience de log/log plot a permis de confirmer un processus d'upconversion avec l'implication de deux photons (pente de 1,8). L'ensemble de ces résultats est regroupé au sein de la **Figure II.23**.

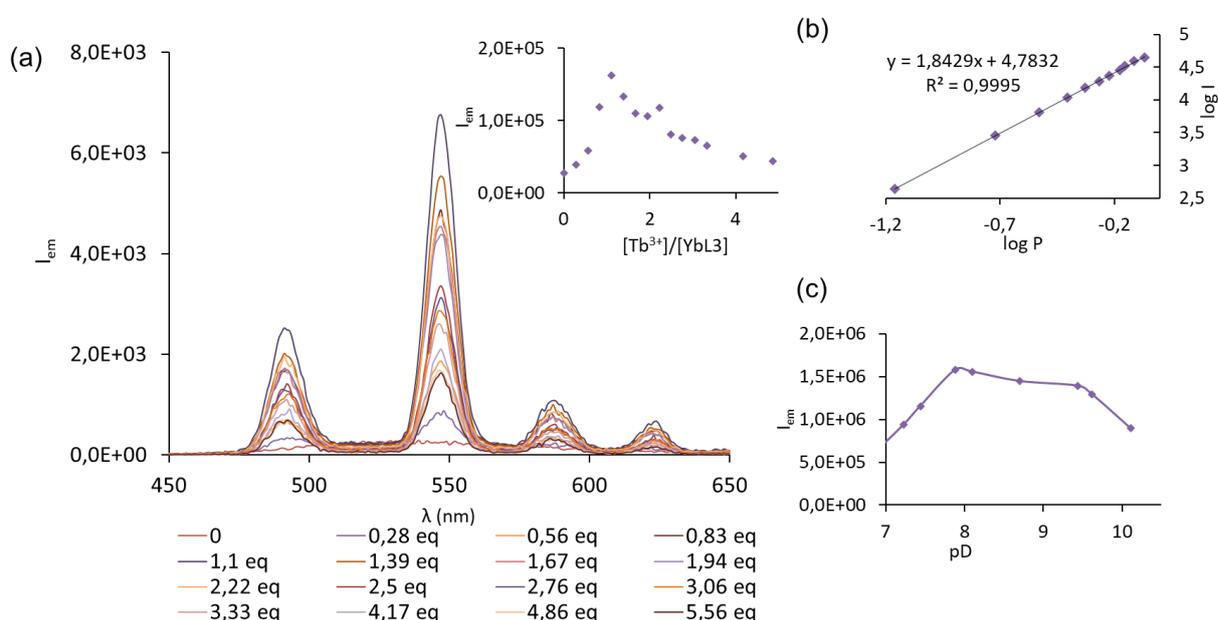


Figure II.23. (a) Spectres d'émission mesurés lors du titrage par $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ d'une solution 0,71 mM de [YbL3] dans D_2O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans). Encart : Évolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[Tb^{3+}]/[YbL3]$. (b) Tracé log/log de l'intensité émise par le Tb à 545 nm en fonction de l'intensité d'excitation du laser à 980 nm pour une solution à 0,98 mM de [YbL3] dans D_2O contenant 1 équivalent de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\lambda_{exc} = 980$ nm). (c) Evolution de l'intensité du signal d'UC en fonction du pD pour une solution à 0,98 mM de [YbL3] dans D_2O contenant 1 équivalent de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\lambda_{exc} = 980$ nm).

Le complexe mononucléaire de Lu(III) a également été titré par le Tb(III) et après excitation à 980 nm, aucun signal n'est observé dans le visible, ce qui permet une fois de plus d'exclure la photosensibilisation du Tb(III) via une excitation indirecte du ligand.

Finalement, le rendement quantique d'UC de cette solution de complexe [YbL3] contenant 1 équivalent de Tb(III) dans D_2O a été calculé à $1,6 \times 10^{-7}$ ($\pm 20\%$) (D_2O , pD 7,9, $P_{980} = 1,08$ W) et le phénomène a de nouveau pu être observé dans l'eau (**Figure II.24**).

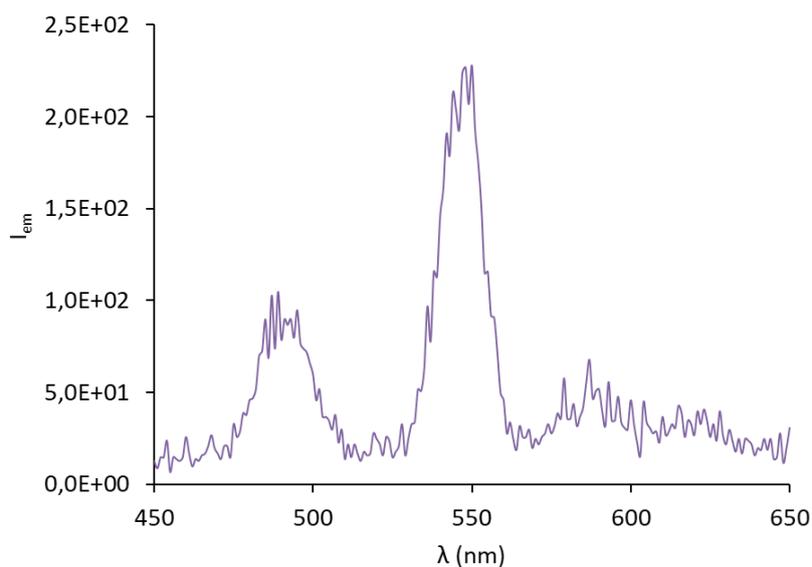


Figure II.24. Spectre d'émission d'UC pour une solution 1 mM de [YbL3] dans H₂O contenant 1 équivalent de TbCl₃.6H₂O après excitation à 980 nm ($P_{980} = 1,08$ W, 30 scans).

Lors de ces expériences, il a été possible d'observer un autre signal intéressant. En effet, la mesure réalisée à 0 équivalent de Tb(III), avec uniquement le complexe [YbL3] en solution dans D₂O, et après excitation à 980 nm indique un large signal dans la région du visible (**Figure II.25a**). Ce dernier rappelle le signal caractéristique obtenu dans le cas de l'étude du mécanisme de luminescence coopérative, bien que le maximum soit décalé vers des longueurs d'ondes un peu plus élevées. Une fois de plus, une expérience de log/log plot a permis de confirmer cette hypothèse, avec une pente proche de 2 (**Figure II.25b**).

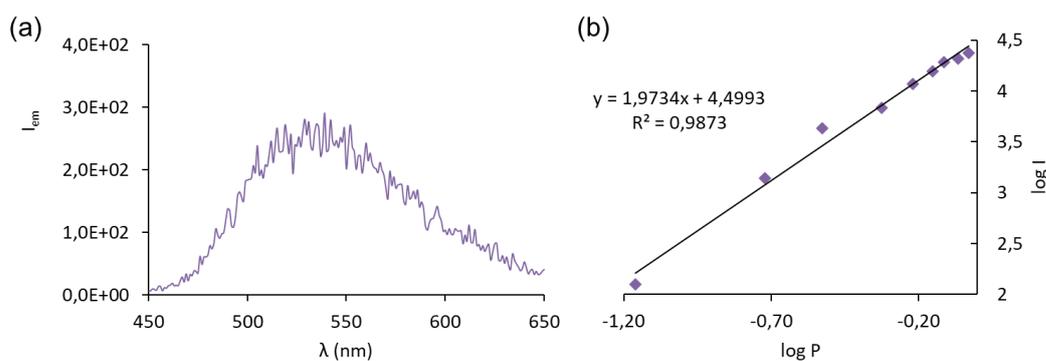


Figure II.25. (a) Signal observé pour une solution à 0,71 mM de [YbL3] dans D₂O à pH 7,2 ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans). (b) Tracé log/log de l'intensité émise par le Yb en fonction de l'intensité d'excitation du laser à 980 nm pour une solution à 1,1 mM de [YbL3] dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm).

Ce signal pourrait s'expliquer par la formation de dimères en solution concentrée, au sein desquels les transferts d'énergie selon un mécanisme de luminescence coopérative seraient possibles. Ces derniers n'ont pas pu être observés sur les spectres de masse du complexe [YbL3].

Néanmoins, une structure d'un complexe d'Eu(III) d'un ligand pycen analogue avec des bras pendants acétates, déjà décrite lors des travaux de thèse du Dr. Marianne le Fur,⁴⁹ à l'Université de Brest, indique la formation de ce type de dimère, ce qui n'exclut donc pas un cas similaire ici. De plus, d'après les études réalisées en DOSY (Chap. II § IV), il n'est pas impossible qu'un phénomène d'agrégation soit observé. Ce signal très élargi a également eu de l'importance quant à l'étude du cas du ligand **L4**.

2. Ligand L4

Lors du titrage du complexe [YbL4] par des ions Tb(III), le signal caractéristique de ce lanthanide après excitation à 980 nm s'est avéré être plutôt faible. De plus, il est associé à une contribution importante de ce signal de luminescence coopérative (**Figure II.26a**). Des solutions préparées à partir de la même solution de complexe [YbL4] ont été préparées avec différentes quantités de Tb(III). Les mesures effectuées directement après l'ajout du sel de Tb(III) présentent des résultats similaires à celles obtenues lors du titrage. Puis les échantillons ont été chauffés à 40°C pendant 3h et finalement agités 5 jours à température ambiante. Après ce temps, le signal du Tb(III) est nettement mieux défini et la contribution de la luminescence coopérative n'est plus observée (**Figure II.26b**).

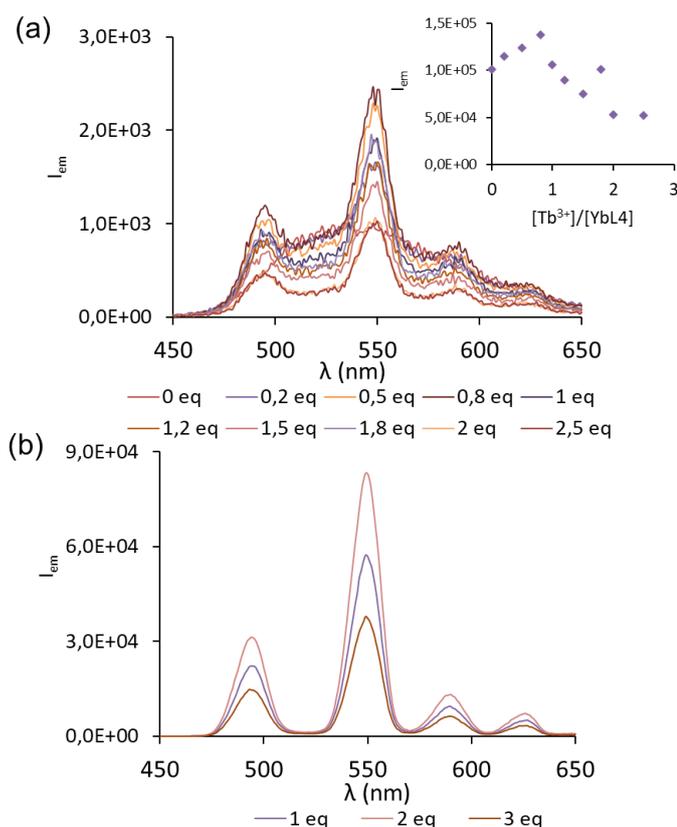


Figure II.26. (a) Spectres d'émission mesurés lors du titrage par $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ d'une solution 1 mM de [YbL4] dans D_2O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans). Encart : Évolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[Tb^{3+}]/[YbL4]$. (b) Spectres d'émissions mesurés pour des solutions de [YbL4] dans D_2O avec 1, 2 et 3 équivalents de Tb(III) après chauffage à 40°C pendant 3h et agités 5 jours à TA ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Ce phénomène n'est pas encore parfaitement compris mais l'hypothèse actuelle repose sur une cinétique lente de formation des espèces responsables du signal de l'upconversion du Tb(III). Ainsi, directement après l'ajout des ions Tb(III), les assemblages favorables à l'observation de la luminescence coopérative resteraient majoritaires avant de laisser place à ceux responsables de l'émission caractéristique du Tb(III) après plusieurs jours. Il est possible que dans ce cas aussi, des échanges de cations se produisent au sein des complexes, mais que dans ces conditions ces derniers soient avantageux pour le transfert d'énergie de l'Yb(III) vers le Tb(III).

Sur la solution contenant 2 équivalents de Tb(III), où le signal est le plus intense, les mêmes expériences de caractérisation ont été effectuées. Le tracé du log/log plot indique de nouveau une pente proche de 2, confirmant un processus à deux photons, et le titrage en fonction du pD montre un maximum pour un pD de 7,2. Le rendement quantique a ainsi été déterminé sur ce même échantillon et la valeur est de $1,3 \times 10^{-7}$ ($\pm 20\%$) (D_2O , pD 7,2, $P_{980} = 1,08$ W). Finalement, cette solution a été évaporée et reprise dans l'eau pure. Un signal d'UC a ainsi pu être observé (**Figure II.27**).

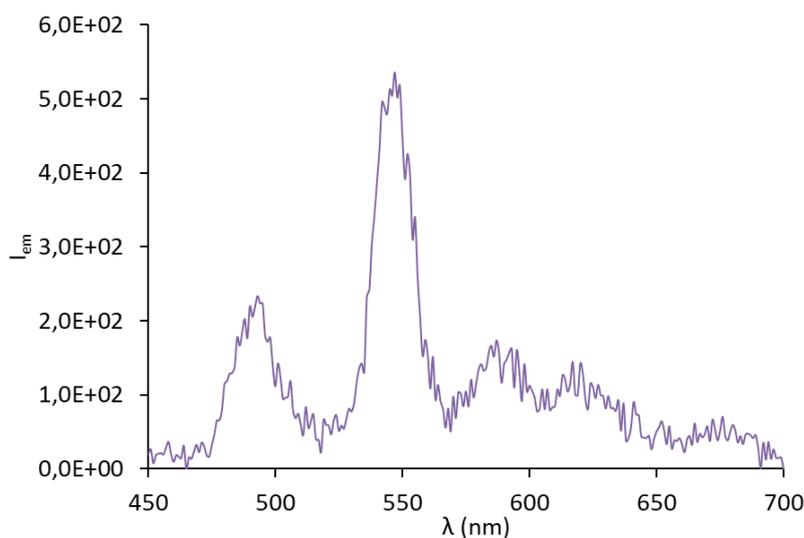


Figure II.27. Spectre d'émission d'UC pour une solution 0,98 mM de [YbL4] dans H₂O contenant 2 équivalents de TbCl₃.6H₂O après excitation à 980 nm ($P_{980} = 1,08$ W, 60 scans).

VI- Conclusion

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans le cas des ligands modèles **L1**, **L3** et **L4**. La première partie décrit la synthèse de ces ligands, avec une attention particulière apportée à la synthèse du ligand **L1**. Elle consiste dans un premier temps à isoler les différents bras pendants qui fonctionnalisent par la suite l'unité macrocyclique tacn. Le bras coordinant pyridine phosphonate **6** était déjà décrit et bien que l'étape de purification finale soit délicate, il est possible de l'isoler à l'échelle du gramme. La synthèse du second bras pendant, pyridine amine **4**, implique 4 étapes à partir de l'acide 2,6-pyridinedicarboxylique et est isolé avec de bons rendements. Finalement, la fonctionnalisation du macrocyclique est réalisée en deux étapes : une première avec 2 équivalents du bras coordinant **6** et une seconde avec 1 équivalent de bras pendant **4**. La dernière étape consiste en la déprotection des acides phosphoniques, en conditions douces pour éviter l'hydrolyse de l'amide, ce qui permet d'isoler le ligand **L1**.

Les propriétés de coordination des différents ligands avec les ions lanthanides ont ensuite été étudiées grâce à des méthodes spectroscopiques. Dans le cas des lanthanides optiquement actifs, des titrages suivis par spectroscopie d'émission et d'absorption ont mis en évidence la formation d'espèces mononucléaires d'intérêt suivi d'espèces polynucléaires. Ceci a également été observé dans le cas du Lu(III), dit optiquement silencieux, grâce à un titrage de **L1** suivi par RMN ^1H et ^{31}P .

Ces études ont confirmé la possibilité d'isoler facilement des complexes mononucléaires de divers lanthanides avec ces ligands. La caractérisation de ces derniers a montré des propriétés particulièrement intéressantes avec notamment des temps de vie des complexes d'Yb(III) suffisamment longs pour permettre un phénomène d'upconversion, par comparaison avec des résultats déjà obtenus au laboratoire.

Pour vérifier cette hypothèse, des titrages des complexes d'Yb(III) par du Tb(III) ont été réalisés dans D_2O . Après excitation dans la bande d'absorption de l'Yb(III) à 980 nm, il est possible d'observer l'émission caractéristique du Tb(III) dans le visible. Dans le cas des ligands **L1** et **L3**, un signal intense est rapidement obtenu au fur et à mesure des ajouts. Le phénomène d'upconversion a pu être caractérisé plus précisément notamment grâce au tracé logarithmique de l'intensité du signal en fonction de la puissance de la source d'excitation. Des rendements quantiques de $2,1 \times 10^{-7}$ (D_2O , pD 8,3, $P_{980} = 1,08 \text{ W}$) et $1,6 \times 10^{-7}$ (D_2O , pD 7,9, $P_{980} = 1,08 \text{ W}$) respectivement ont été déterminés et l'upconversion a pu être observée dans les deux cas dans l'eau. De plus, dans le cas du complexe [Yb**L1**], un mécanisme de luminescence coopérative a pu être mis en évidence lors d'un titrage de ce complexe par des ions Yb(III). Ce même phénomène est également observé dans le cas de [Yb**L3**] mais à partir du complexe seul en solution concentrée, ce qui s'explique certainement par la formation de dimères

en solution, bien qu'il soit encore difficile actuellement de le prouver. Ce processus de luminescence coopérative s'est aussi avéré exister dans le cas du complexe [YbL4], il semble même être prédominant lors du premier titrage avec des ions Tb(III). Il a alors été nécessaire de chauffer les échantillons pour observer un signal caractéristique suffisamment intense du Tb(III). Après chauffage, il a été possible de calculer un rendement quantique d'upconversion pour le système [YbL4]/Tb de $1,3 \times 10^{-7}$ (D₂O, pD 7,2, P₉₈₀ = 1,08 W) et aussi d'observer l'upconversion dans l'eau.

La compréhension de ces différents phénomènes aurait pu être facilitée grâce à l'étude de structures cristallines. Malheureusement, malgré de nombreuses tentatives, il n'a pas été possible d'isoler de cristaux de ces différents complexes.

VII- Références

- [1] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214–217.
- [2] G. Mathis, H. Bazin, in *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects* (Eds.: P. Hänninen, H. Härmä), Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**, pp. 47–88.
- [3] R. Uzal-Varela, A. Rodríguez-Rodríguez, H. Wang, D. Esteban-Gómez, I. Brandariz, E. M. Gale, P. Caravan, C. Platas-Iglesias, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *467*, 214606.
- [4] I. Lukeš, J. Kotek, P. Vojtišek, P. Hermann, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 287–312.
- [5] E. Balogh, M. Mato-Iglesias, C. Platas-Iglesias, É. Tóth, K. Djanashvili, J. A. Peters, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8719–8728.
- [6] R. C. Knighton, L. K. Soro, T. Troadec, V. Mazan, A. M. Nonat, M. Elhabiri, N. Saffon-Merceron, S. Djenad, R. Tripier, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10311–10327.
- [7] S. Abada, A. Lecointre, M. Elhabiri, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, G. Tallec, M. Mazzanti, L. J. Charbonnière, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4085–4087.
- [8] M. Elhabiri, S. Abada, M. Sy, A. Nonat, P. Choquet, D. Esteban-Gómez, C. Cassino, C. Platas-Iglesias, M. Botta, L. J. Charbonnière, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6535–6546.
- [9] J. Salaam, L. Tabti, S. Bahamyrou, A. Lecointre, O. Hernandez Alba, O. Jeannin, F. Camerel, S. Cianférani, E. Bentouhami, A. M. Nonat, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6095–6106.
- [10] N. Souri, P. Tian, A. Lecointre, Z. Lemaire, S. Chafaa, J.-M. Strub, S. Cianférani, M. Elhabiri, C. Platas-Iglesias, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12962–12974.
- [11] N. Souri, P. Tian, C. Platas-Iglesias, K.-L. Wong, A. Nonat, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1456–1459.
- [12] A. Nonat, S. Bahamyrou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568–1576.
- [13] M. Polášek, M. Šedinová, J. Kotek, L. Vander Elst, R. N. Muller, P. Hermann, I. Lukeš, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 455–465.
- [14] S. J. Butler, B. K. McMahon, R. Pal, D. Parker, J. W. Walton, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9511–9517.
- [15] Z. Kokan, M. J. Chmielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16010–16014.
- [16] C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M.-C. McKenna, *Tet. Lett.* **1977**, *18*, 155–158.
- [17] M. L. Fur, M. Beyler, E. Molnár, O. Fougère, D. Esteban-Gómez, G. Tircsó, C. Platas-Iglesias, N. Lepareur, O. Rousseaux, R. Tripier, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9534–9537.
- [18] M. Le Fur, M. Beyler, E. Molnár, O. Fougère, D. Esteban-Gómez, G. Tircsó, C. Platas-Iglesias, N. Lepareur, O. Rousseaux, R. Tripier, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2051–2063.
- [19] Z. Garda, E. Molnár, N. Hamon, J. L. Barriada, D. Esteban-Gómez, B. Váradi, V. Nagy, K. Pota, F. K. Kálmán, I. Tóth, N. Lihi, C. Platas-Iglesias, É. Tóth, R. Tripier, G. Tircsó, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 1133–1148.
- [20] E. Merk, *Méthodes d'analyses Complexométriques Par Les Titripiex.*, Darmstadt : E. Merck AG, **n.d.**
- [21] Marcel. Maeder, A. D. Zuberbuehler, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2220–2224.
- [22] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, *32*, 1133–1139.
- [23] L. Charbonnière, S. Mameri, P. Kadjane, C. Platas-Iglesias, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3748–3762.
- [24] L. Charbonnière, R. Ziessel, M. Guardigli, A. Roda, N. Sabbatini, M. Cesario, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2436–2437.
- [25] R. Gillet, A. Roux, J. Brandel, S. Huclier-Markai, F. Camerel, O. Jeannin, A. M. Nonat, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11738–11752.
- [26] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, *108*, 1067–1071.
- [27] L. J. Charbonniere, *Inorg. Chem.* **2011**, *1*, 2–16.
- [28] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [29] G. A. Crosby, J. N. Demas, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991–1024.

- [30] H. Ishida, S. Tobita, Y. Hasegawa, R. Katoh, K. Nozaki, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2449–2458.
- [31] John. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581–2584.
- [32] R. C. Benson, H. A. Kues, *Phys. Med. Biol.* **1978**, *23*, 159.
- [33] A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 493–504.
- [34] A. D. Sherry, J. Ren, J. Huskens, E. Brücher, É. Tóth, C. F. C. G. Geraldes, M. M. C. A. Castro, W. P. Cacheris, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4604–4612.
- [35] J. T. Edward, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 261.
- [36] N. J. Wheate, P. G. A. Kumar, A. M. Torres, J. R. Aldrich-Wright, W. S. Price, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2311–2314.
- [37] A. Wacker, F. Carniato, C. Platas-Iglesias, D. Esteban-Gomez, H.-J. Wester, L. Tei, J. Notni, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16828–16836.
- [38] G. Nizou, E. Molnár, N. Hamon, F. K. Kálmán, O. Fougère, O. Rousseaux, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, M. Beyler, G. Tircsó, R. Tripier, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2390–2405.
- [39] L. Vander Elst, A. Sessoye, S. Laurent, R. N. Muller, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 574–587.
- [40] M. Botta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 399–407.
- [41] M. Le Fur, E. Molnár, M. Beyler, O. Fougère, D. Esteban-Gómez, O. Rousseaux, R. Tripier, G. Tircsó, C. Platas-Iglesias, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6932–6945.
- [42] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 3337–3346.
- [43] K. Mikkelsen, S. O. Nielsen, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 632–637.
- [44] R. C. Knighton, L. K. Soro, L. Francés-Soriano, A. Rodríguez-Rodríguez, G. Pilet, M. Lenertz, C. Platas-Iglesias, N. Hildebrandt, L. J. Charbonnière, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113114.
- [45] L. K. Soro, R. C. Knighton, F. Avecilla, W. Thor, F. Przybilla, O. Jeannin, D. Esteban-Gomez, C. Platas-Iglesias, L. J. Charbonnière, *Adv. Opt. Mat.* **2023**, *11*, 2202307.
- [46] E. Nakazawa, S. Shionoya, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *25*, 1710–1712.
- [47] W.-P. Qin, Z.-Y. Liu, C.-N. Sin, C.-F. Wu, G.-S. Qin, Z. Chen, K.-Z. Zheng, *Light Sci. Appl.* **2014**, *3*, e193–e193.
- [48] L. Zhang, J. Yang, Z. Zhang, H. Yu, W. Pan, *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 9278–9282.
- [49] M. Le Fur, Chélates Azamacrocycliques de l'Y³⁺ et Du Gd³⁺ Pour La Radiothérapie et Le Diagnostic Du Cancer Du Foie., Université de Brest, **2017**.

Chapitre III : Etude des ligands

cibles

Sommaire

I-	Introduction	111
II-	Synthèse des ligands	113
A)	Synthèse du ligand L2	113
1.	Synthèse du linker 23	114
2.	Synthèse du précurseur 24 et déprotection des acides phosphoniques	114
B)	Synthèse des ligands L5 et L6	114
1.	Synthèse du ligand L5	114
2.	Synthèse du ligand L6	116
III-	Etude des propriétés de coordination avec les lanthanides.....	118
A)	Etude des propriétés de coordination de L2 , L5 et L6 avec les ions Yb(III), Eu(III) et Tb(III) ...	118
1.	Résultats obtenus dans le cas de L2	118
2.	Résultats obtenus dans les cas de L5 et L6	122
B)	Etude des propriétés de coordination de L2 avec le Lu(III)	124
IV-	Synthèse des complexes.....	128
A)	Synthèse des complexes avec L2	128
B)	Synthèse des complexes avec L5 et L6	130
C)	Caractérisation spectroscopique des complexes	131
V-	Conclusion.....	138
VI-	Références	139

I- Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des ligands ditopiques, construits sur la base de deux unités macrocycliques, de type tacn dans le cas de **L2** et pyclen pour les ligands **L5** et **L6**. Comme décrit au sein du chapitre I d'introduction, cette idée repose sur l'assemblage qui a permis le premier exemple d'upconversion dans l'eau à température ambiante (**Figure III.1a**).¹ En effet, ce dernier est formé lorsque des ions Tb(III) sont ajoutés à une solution d'un complexe d'Yb(III). En contrôlant soigneusement les processus d'assemblage supramoléculaire résultant des fortes interactions électrostatiques entre les complexes Yb(III) chargés négativement et les cations Tb(III), la formation de complexes hétéropolynucléaires de composition $[(YbL)_2Tb_x]$ ($x = 1$ et 2) a été observée.²

L'objectif est cette fois de réunir, au sein de la même molécule, les différents éléments nécessaires à la formation de l'assemblage favorisant le mécanisme de sensibilisation coopérative (**Figure III.1b**), présenté dans l'introduction. Pour ce faire, deux unités macrocycliques fonctionnalisées, permettant la complexation des ions donneurs comme l'Yb(III) seront reliées grâce à un espaceur (ou linker) (**Figure III.1c**), lui-même porteur de fonctions chélatantes, notamment les atomes d'oxygène des éther-oxydes, pour la coordination d'un troisième ion, accepteur, comme le Tb(III). La conception de ces ligands doit permettre des distances suffisamment courtes entre ces cations pour faciliter des transferts d'énergie efficaces. Le principe à l'origine du développement de ces ligands cibles (**Figure III.1**) est résumé ci-dessous.

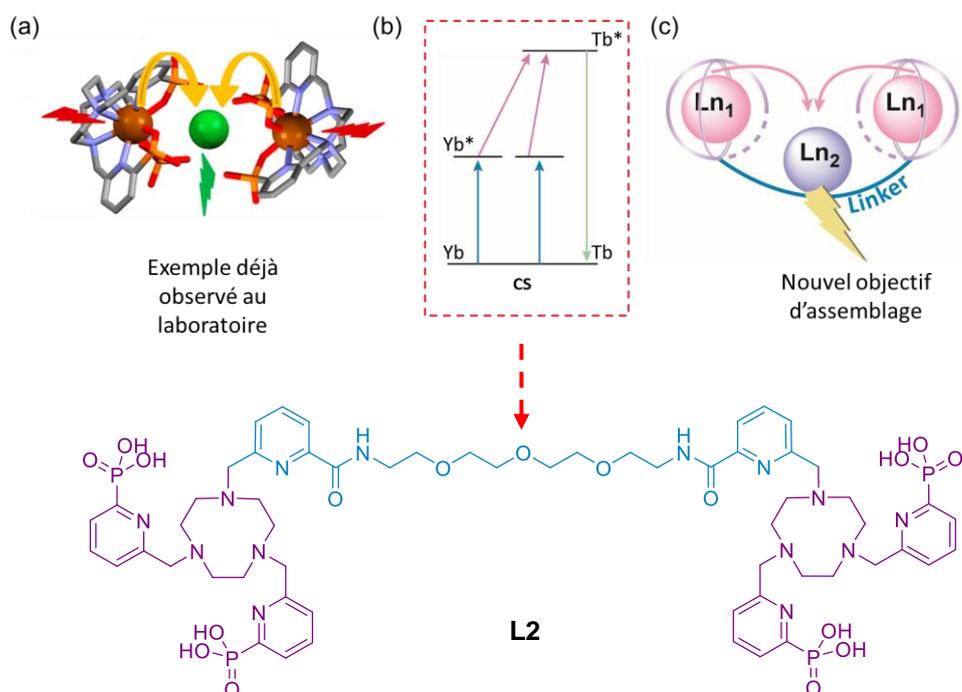


Figure III.1. Représentation de l'exemple déjà observé au laboratoire, du nouvel objectif d'assemblage pour l'upconversion et de la structure d'un des ligands cibles, **L2**.

La chimie de coordination de ces composés dits bis(tacn) a suscité un intérêt important dans le cadre de diverses applications comme par exemples la purification de protéines,³ la modélisation des sites actifs des enzymes,^{4,5} la chromatographie d'affinité sur ions métalliques immobilisés⁶ mais aussi le clivage de l'ADN (Acide désoxyribonucléique).^{7,8} Ainsi, une importante bibliothèque de ligands a été développée avec des liens de différents types : alcanes,^{9,10} alcools,¹¹ xylènes,^{12,13} phénols¹⁴ et naphthalènes^{7,15,16} notamment. Le ligand **L2** décrit ici présente un lien beaucoup plus complexe, la synthèse ce dernier implique donc un nombre d'étapes important et constitue un défi synthétique considérable.

Ce chapitre sera consacré aux résultats obtenus dans le cas de ce ligand cible **L2** mais également des deux autres ligands ditopiques, **L5** et **L6**, développés par le Dr. Nadège Hamon. Une première partie consistera en la présentation de la synthèse de ces ligands. Puis leurs propriétés de coordination avec différents cations lanthanides seront considérées au sein d'une deuxième partie, ces études permettant finalement de mener à la synthèse de différents complexes d'intérêt et à leur caractérisation.

II- Synthèse des ligands

A) Synthèse du ligand L2

La synthèse du ligand **L2** s'appuie sur les mêmes étapes que celles du ligand **L1** présentées au sein du chapitre précédent et est décrite au sein du **Schéma III.1** ci-dessous. La stratégie a tout d'abord été élaborée au laboratoire et la synthèse a été amorcée par le Dr. Richard Knighton, puis reprise au cours de mes travaux de thèse, permettant notamment d'isoler le ligand à plus grande échelle.

De la même façon, elle implique d'isoler l'unité tacn **7** bis-alkylée par le bras pendant pyridine phosphonate **9**. En revanche, cette fois le couplage peptidique implique une diamine, permettant alors d'isoler un linker **23** qui réagit ensuite avec deux équivalents du macrocycle **7** pour donner finalement le ligand désiré **L2** après déprotection des acides phosphoniques. La synthèse de cet espaceur et du ligand final est décrite plus en détails dans les paragraphes suivants.

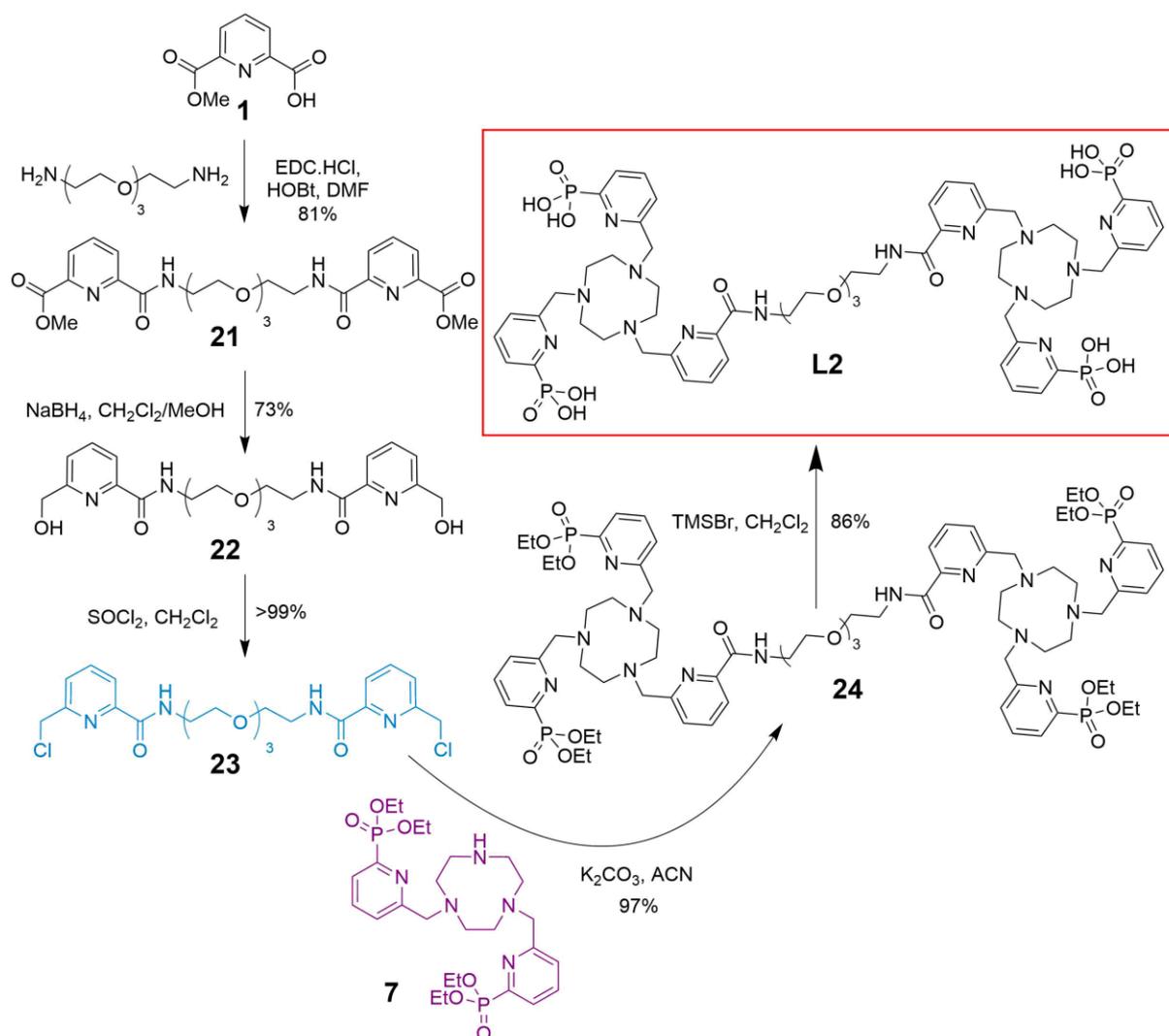


Schéma III.1. Synthèse du ligand L2.

1. Synthèse du linker **23**

Contrairement à la synthèse du bras coordinant **4** décrite au sein du chapitre précédent (Chap. II § II), 2 équivalents de composé **1** et 1 équivalent d'une diamine commercialement disponible sont nécessaires pour l'étape du couplage peptidique. En pratique, un très léger excès de composé **1** est introduit au sein du milieu réactionnel (2,1 équivalents) pour favoriser la double substitution, la purification qui s'ensuit ne présentant pas de difficulté particulière. Les deux étapes suivantes sont réalisées dans les mêmes conditions que dans le cas du ligand **L1** et permettent ainsi d'isoler le lien **23** avec un rendement global de 54 % en cinq étapes (les deux premières étapes menant au composé **1** étant décrites dans la littérature).¹⁷

2. Synthèse du précurseur **24** et déprotection des acides phosphoniques

L'amine secondaire de l'unité tacn **7** est ensuite impliquée dans une substitution nucléophile avec le lien **23** pour donner le précurseur **24**. Finalement, la déprotection des acides phosphoniques est de nouveau réalisée dans des conditions douces, selon le processus de C. E. McKenna, en présence de TMSBr et permet d'isoler le ligand désiré avec un rendement de 86 % sur cette étape.¹⁸

B) Synthèse des ligands **L5** et **L6**

Les synthèses de ces deux ligands ont été réalisées par le Dr. Nadège Hamon, à l'Université de Brest, et seront donc rapidement décrites ci-après.

1. Synthèse du ligand **L5**

La synthèse du ligand **L5** est décrite dans le **Schéma III.2** et débute à partir du *O,O'*-Bis(3-aminopropyl)diéthylène glycol **25** commercialement disponible. L'acylation de ce dernier avec deux équivalents de chlorure de chloroacétyle mène au composé di-amide **26** avec un rendement de 97%. Ce dernier est ensuite engagé dans une réaction d'alkylation avec deux équivalents du pycen **19** précédemment synthétisé. Cependant, cette réaction s'est avérée très lente malgré l'augmentation de la température à 50°C et l'ajout d'un excès de pycen **19**, donnant un mélange de produit désiré di-alkylé **28** et de son monodérivé, dont la séparation par colonne chromatographique s'est avérée particulièrement difficile. La déprotection des acides phosphoniques a donc été effectuée sur ce mélange dans des conditions douces (TMSBr dans CH₂Cl₂ à température ambiante) et mène après purification par chromatographie en phase inverse au ligand **L5** avec un rendement de 6% en deux étapes, ainsi qu'à son monodérivé (15%) et au pycen tri substitué par les bras coordinants pyridines phosphonates (25%). L'obtention de ce dernier avec un rendement aussi conséquent résulte certainement d'une réaction de rétro-alkylation. Afin d'améliorer cette procédure en deux étapes, et en particulier la réaction d'alkylation, le composé bromé **27** a été synthétisé, qui devrait être plus réactif que le dérivé chloré **26**.

Cependant, l'alkylation du pycen **19** avec ce dernier était également très lente et donnait également un mélange de composés, et l'élimination des esters phosphoniques en présence de TMSBr donnait le ligand **L5** désiré avec un rendement de seulement 5% en deux étapes. Une fois de plus, ce faible rendement pourrait s'expliquer non seulement par la lenteur de la réaction d'alkylation, mais aussi par la rétention du ligand **L5** sur la colonne C₁₈ lors de sa purification.

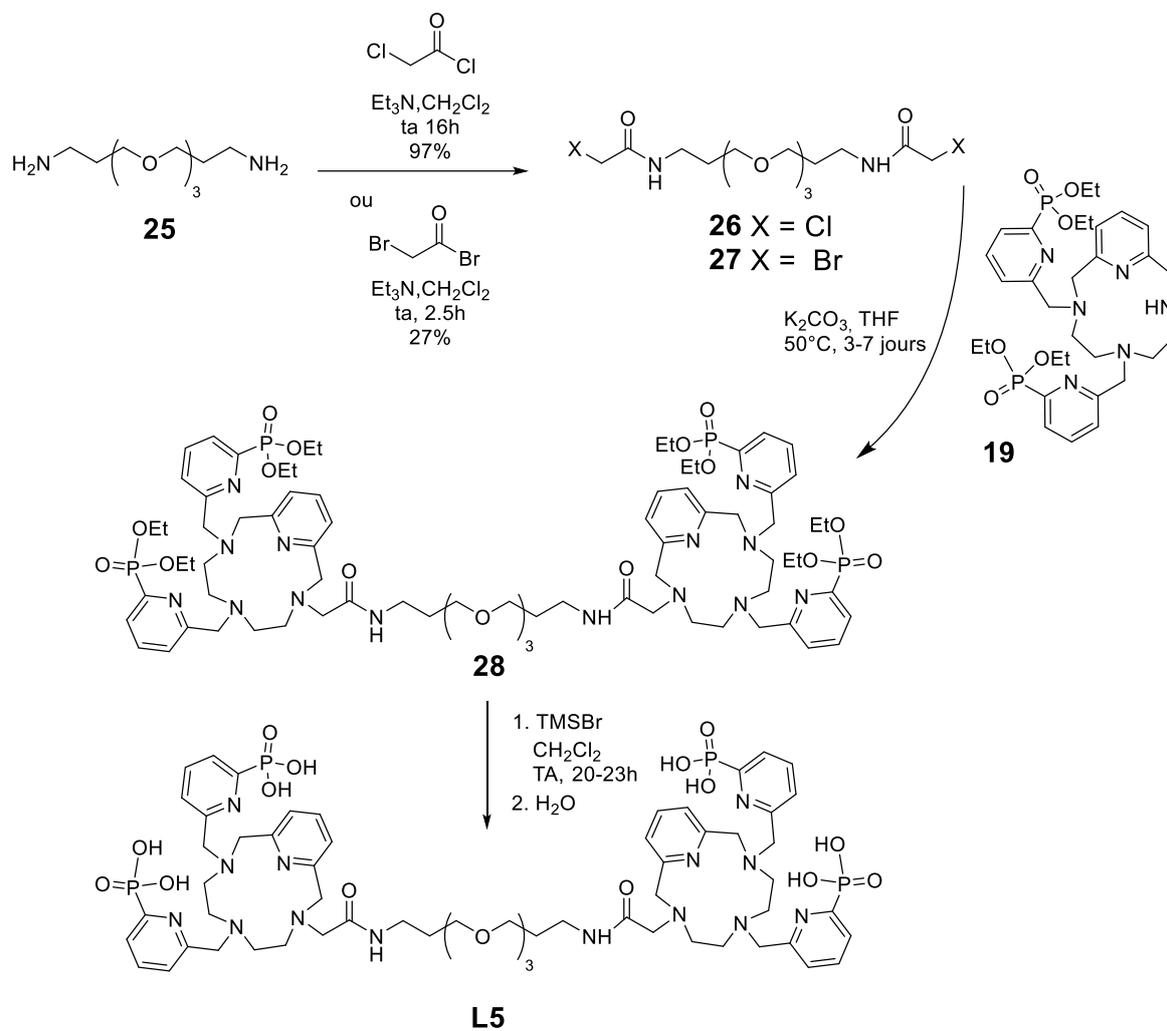


Schéma III.2. Synthèse du ligand **L5**.

2. Synthèse du ligand L6

La synthèse du ligand **L6** est présentée dans le **Schéma III.3** et a commencé à partir du Kryptofix 22 (K22) **29** disponible dans le commerce.

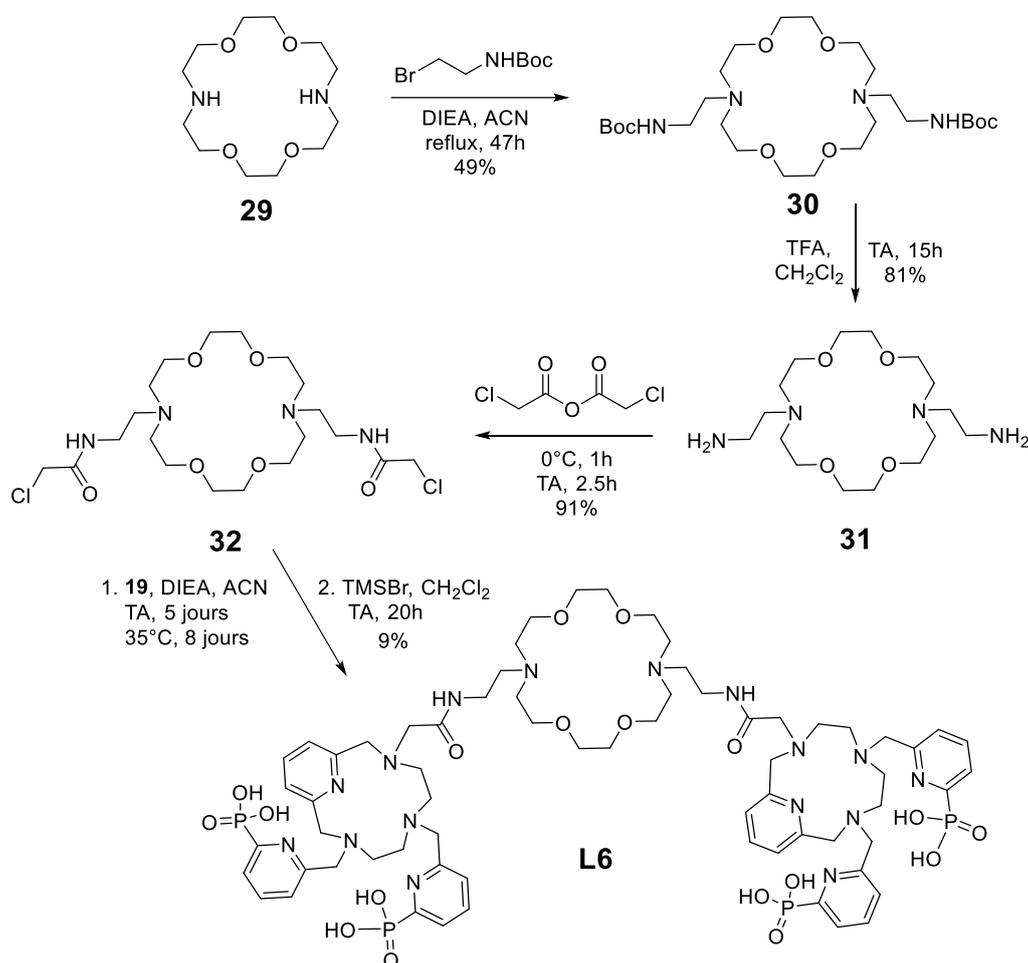


Schéma III.3. Synthèse du ligand **L6**.

L'alkylation de ce dernier avec deux équivalents de bromure de *N*-Boc-aminoéthyle mène au composé **30** et la déprotection des amines est ensuite effectuée dans des conditions acides (TFA dans CH_2Cl_2) pour donner le composé **31** avec un rendement de 81%. Une réaction d'acylation en présence d'anhydride chloroacétique permet d'obtenir le dérivé di-amide **32** avec un rendement de 91% après traitement. Afin d'éviter la complexation de la base dans la couronne K22, la *N,N*-diisopropyléthylamine (DIEA) a été préférée au sel inorganique K_2CO_3 habituel pour l'alkylation du pyclen **19** avec le composé **32**, mais la réaction s'est également révélée très lente. En effet, la réaction a été suivie par spectroscopie de masse et cinq jours à température ambiante suivis de huit jours à 35°C ont été nécessaires pour obtenir uniquement le dérivé di-alkylé désiré.

La déprotection des acides phosphoniques en présence de TMSBr a ensuite été directement tentée sur le brut obtenu et permet d'isoler le ligand **L6** avec un rendement de 9% après purification par chromatographie sur phase inverse. Une fois de plus, ce faible rendement pourrait s'expliquer par la rétention du ligand **L6** sur la colonne C₁₈.

III- Etude des propriétés de coordination avec les lanthanides

Comme pour les ligands modèles, les propriétés de coordination de ces ligands avec les lanthanides ont été étudiées tout d'abord grâce à des titrages suivis par spectroscopie d'absorption et d'émission, puis par suivi RMN ^1H et ^{31}P . De même, afin de s'assurer de la stœchiométrie et des quantités de sel de lanthanides $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ajoutées, les ligands ont été caractérisés par analyse élémentaire et les solutions de lanthanides ont été titrées par l'EDTA selon une procédure décrite.¹⁹

A) Etude des propriétés de coordination de L2, L5 et L6 avec les ions Yb(III), Eu(III) et Tb(III)

1. Résultats obtenus dans le cas de L2

Une solution aqueuse de ligand à pH = 7,3 (Tris/ HCl 10 mM) a été titrée par différents cations de lanthanides ($\text{Ln(III)} = \text{Eu(III)}, \text{Tb(III)}, \text{Yb(III)}$) et le suivi spectrophotométrique obtenu dans le cas de l'Eu(III) est représenté au sein de la **Figure III.2**.

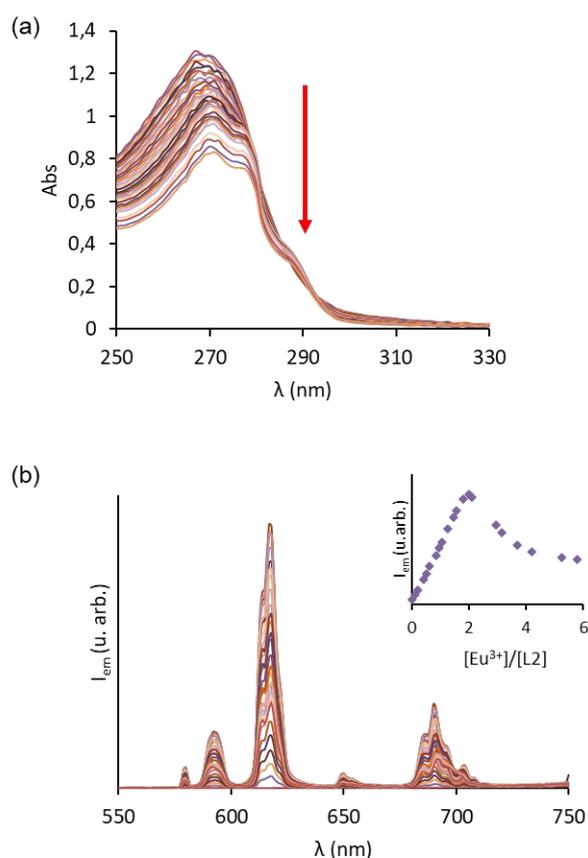


Figure III.2. (a) Évolution de l'absorption d'une solution de L2 ($4,26 \times 10^{-5} \text{ M}$) lors du titrage par $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3,99 \times 10^{-4} \text{ M}$) dans 10 mM TRIS/HCl, pH = 7,3 ; (b) Évolution de la luminescence au cours du titrage ($\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{L2}]$.

Les propriétés d'absorption de ce ligand sont, en toute logique, très similaires à celles observées dans le cas du ligand **L1**. En effet, comme il est possible de le constater au sein de la **Figure III.2a**, le spectre UV-Vis du ligand libre est également caractérisé par les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des unités pyridines avec une bande d'absorption centrée à 268 nm.² L'addition de la solution du sel d'Eu(III) entraîne cette fois aussi un déplacement bathochrome du maximum de 268 nm à 271 nm ainsi que l'apparition de l'épaule caractéristique à environ 275 nm.

L'excitation dans cette bande d'absorption au fur et à mesure des ajouts d'Eu(III) permet d'observer le spectre d'émission caractéristique de ce lanthanide, par effet d'antenne, avec les transitions typiques $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (avec $J = 0$ à 4). Cette fois, l'intensité augmente progressivement jusqu'à un maximum obtenu pour 2 équivalents d'Eu(III), ce qui est cohérent avec les résultats attendus. En effet, cela correspond bien à la coordination de deux lanthanides, un dans chaque unité macrocyclique tacn. Ainsi, l'encart de la **Figure III.2b** indique un maximum pour 2 équivalents, ce qui confirme la formation d'un complexe dinucléaire avec une constante de stabilité élevée, où les cations sont très probablement coordonnés au sein des unités tacn. De la même façon, une diminution de l'intensité et des changements dans la forme de la transition après ce point suggèrent la formation d'espèces polynucléaires. Des résultats similaires ont été recueillis dans le cas du titrage réalisé avec le Tb(III) (**Figure 1 Annexes Chap. III**).

L'analyse de ces données a de nouveau été réalisée grâce au logiciel Specfit,^{20,21} et les modèles obtenus pour les reproduire sont représentés au sein de la **Figure III.3**.

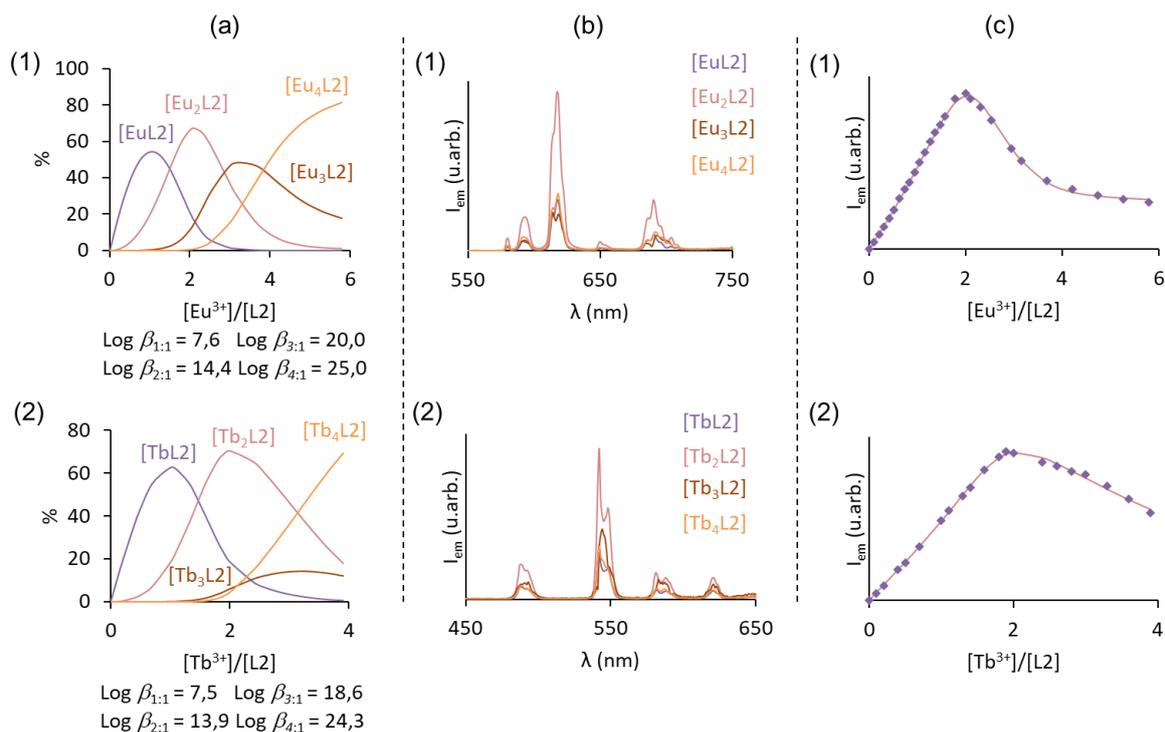


Figure III.3. (a) Diagramme de spéciation des espèces formées avec une solution aqueuse de **L2** (10 mM TRIS/HCl, pH = 7,3, $\lambda_{exc} = 270$ nm) lors de l'ajout de (1) $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (2) $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (les charges sont omises pour plus de clarté). (b) Spectres de luminescence reconstitués des espèces formées lors de l'addition de (1) $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (2) $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ à une solution de **L2**. (c) Evolution de l'intensité de la luminescence de (1) Eu(III) (2) Tb(III) lors de l'addition de $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ à une solution de **L2** (données représentées par des points ; ajustement résiduel représenté par une ligne continue).

Dans les deux cas, ces modèles mettent en évidence tout d'abord la formation d'une espèce mononucléaire de stœchiométrie 1:1 attribuée à la formation du complexe $[LnL2]$. Puis l'ajout de sels de Ln(III) jusqu'à 2 équivalents mène à l'obtention des complexes d'intérêt dinucléaires $[Ln_2L2]$. Ces titrages démontrent également la formation d'entités de stœchiométrie 3:1, avec certainement un troisième cation coordonné par les atomes d'oxygène de l'espaceur reliant les deux unités tacn mais indiquent également la formation d'espèces d'ordre plus élevé, avec un assemblage constitué de 4 métaux pour un ligand.

Le cas de l'Yb(III) lui s'est avéré différent. En effet, la première fois que le ligand **L2** a été titré par ce cation, le maximum de l'intensité de l'émission était observé pour 1,5 équivalents et non les 2 équivalents attendus (**Figure III.4**).

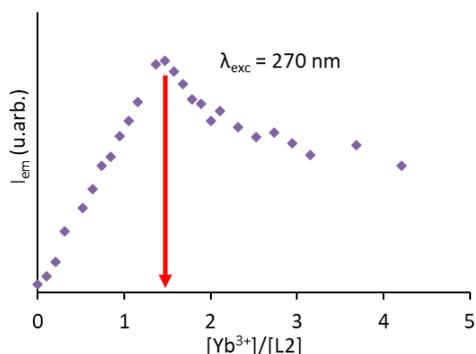


Figure III.4. Evolution de l'intensité d'émission de l'Yb(III) en fonction du rapport $[Yb^{3+}]/[L2]$ lors du titrage d'une solution de L2 ($4,28 \times 10^{-5} \text{ M}$) par $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($4,36 \times 10^{-4} \text{ M}$) dans 10 mM TRIS/HCl, $pH = 7,3$ ($\lambda_{exc} = 270 \text{ nm}$).

Cette expérience a donc été réalisée de nouveau, à partir de nouvelles solutions de ligand et d'Yb(III) et également à un pH un peu plus acide ($pH = 6$) ; le maximum a toujours été obtenu pour 1,5 équivalents. La question d'un problème de cinétique s'est alors rapidement posée.

Effectivement, il est possible que la première complexation de l'Yb(III) soit rapide mais qu'elle influe fortement la deuxième et ne facilite donc pas la coordination du second cation dans l'unité macrocyclique. Pour vérifier cette hypothèse, des batchs ont été préparés à partir d'une même solution de ligand, avec une concentration constante, et des quantités différentes de sel d'Yb(III) ont été ajoutées à chaque échantillon. Cette fois, après 5 jours à température ambiante, il est possible de constater la présence d'un plateau entre 1,8 et 2 équivalents (**Figure III.5a**). Ces mêmes échantillons ont donc ensuite été chauffés pendant trois jours à 50°C et cette fois le maximum est effectivement observé pour 2 équivalents d'Yb(III) (**Figure III.5b**), confirmant ainsi une cinétique de complexation lente pour le deuxième équivalent de cation Yb(III).

Ceci peut être lié à la taille de l'ion Yb(III) ($0,99 \text{ \AA}$), dont le rayon ionique est plus faible, à nombre de coordination constant, que ceux de l'Eu(III) ($1,07 \text{ \AA}$) et du Tb(III) ($1,04 \text{ \AA}$) pouvant entraîner une interaction plus forte entre la première unité complexée et le 2^{ème} équivalent d'Yb(III) introduit.^{22,23}

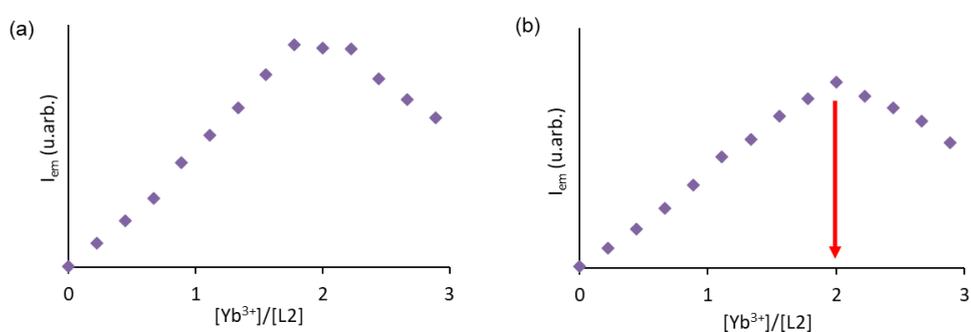


Figure III.5. Evolution de l'intensité d'émission de l'Yb(III) en fonction du rapport $[Yb^{3+}]/[L2]$ pour des batchs d'une solution de L2 ($4,82 \times 10^{-5} \text{ M}$) avec différentes quantités d'une solution d' $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($3,92 \times 10^{-4} \text{ M}$) dans 10 mM TRIS/HCl, $pH = 7,3$ (a) après 5 jours à température ambiante (b) après 3 jours supplémentaires à 50°C ($\lambda_{exc} = 270 \text{ nm}$).

Ces résultats permettent ainsi d'établir la stratégie de synthèse des complexes dinucléaires qui implique donc de chauffer le mélange réactionnel pour favoriser la cinétique de réaction permettant ainsi d'isoler les espèces désirées.

2. Résultats obtenus dans les cas de L5 et L6

Les propriétés de coordination des ligands **L5** et **L6** avec le cation lanthanide Yb(III) ont également été étudiées grâce à cette combinaison de spectroscopie d'absorption UV-Vis et de spectroscopie de luminescence. Des expériences de titrage ont été réalisées en ajoutant des quantités croissantes du cation trivalent aux solutions aqueuses de TRIS/HCl 0,01 M des ligands à pH 7,4. Les résultats obtenus dans le cas du ligand **L5** sont représentés au sein de la **Figure III.6**.

Comme dans les cas des différents chélates présentés précédemment, le spectre d'absorption du ligand **L5** présente une forte bande d'absorption centrée autour de 268 nm. L'excitation dans cette bande au fur et à mesure des ajouts du cation Yb(III) conduit à l'observation d'une émission intense centrée à 978 nm, attribuée à l'émission caractéristique ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ du lanthanide impliqué (**Figure III.6a**).

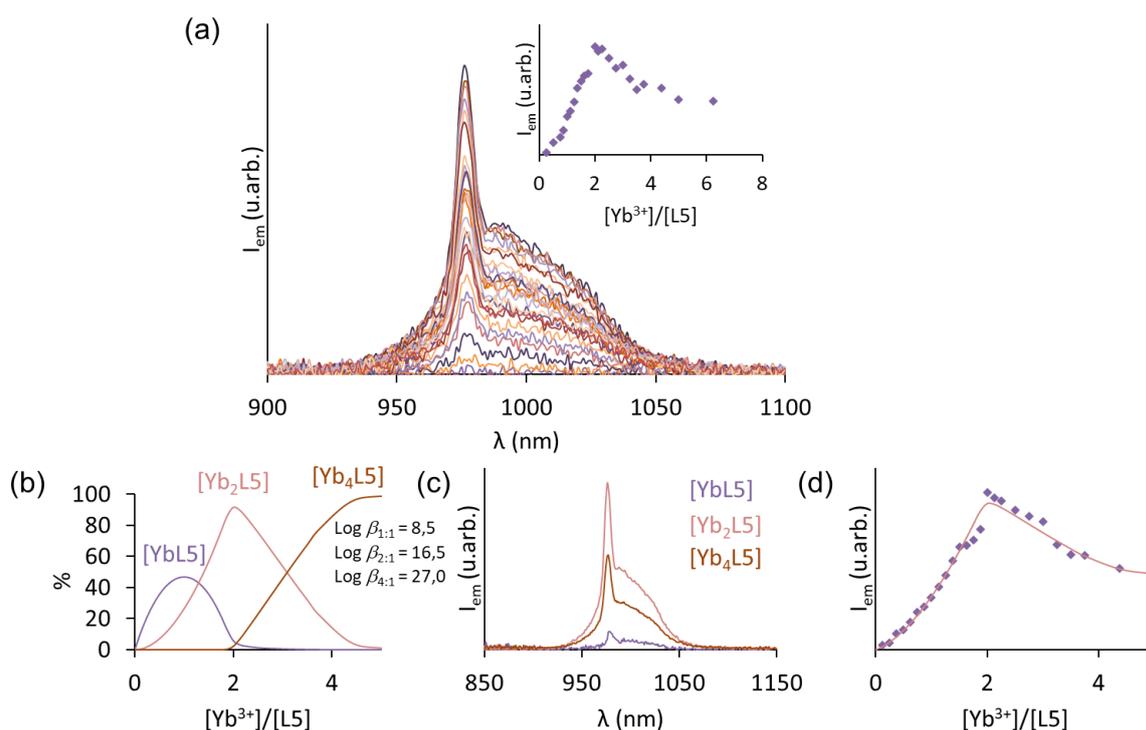


Figure III.6. (a) Evolution de la luminescence d'une solution de **L5** ($4,03 \times 10^{-5}$ M dans 10 mM TRIS/HCl) lors du titrage par $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($4,92 \times 10^{-4}$ M, dans 10 mM TRIS/HCl, pH = 7,4, $\lambda_{\text{exc}} = 268$ nm). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Yb}^{3+}]/[\text{L5}]$. (b) Diagramme de spéciation des espèces formées avec une solution aqueuse de **L5** lors de l'ajout de YbCl_3 (les charges sont omises pour plus de clarté). (c) Spectres de luminescence reconstitués des espèces formées lors de l'addition de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de **L5**. (d) Evolution de l'intensité de la luminescence de Yb(III) lors de l'addition de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de **L5** (données représentées par des points ; ajustement résiduel représenté par une ligne continue).

L'intensité de la luminescence de l'Yb(III) augmente progressivement jusqu'à 2 équivalents puis diminue fortement avant d'atteindre un plateau autour de 5 équivalents. Une fois de plus, un maximum est observé à 2 équivalents, qui reflète une constante de stabilité élevée pour le complexe dinucléaire. Bien que le maximum soit observé pour 2 équivalents, le manque d'homogénéité et de linéarité entre 1,5 et 2 équivalents peut indiquer une cinétique de complexation relativement lente. Cependant, compte tenu de la faible quantité de ligand disponible, il n'a pas été possible de préparer des batchs afin de vérifier cette hypothèse. Après plus de 2 équivalents seuls des changements mineurs ont pu être observés sur les spectres d'absorption, tandis que les spectres d'émission continuent d'évoluer, ce qui prouve la présence d'espèces polynucléaires. Une analyse globale de cette expérience de titrage a été réalisée à l'aide du programme Specfit (**Figure III.6b, c et d**).^{20,21} Le traitement mathématique des données a révélé plusieurs points intéressants notamment la formation d'espèces avec des rapports stœchiométriques M:L de 1:1, 2:1, et 4:1. En effet, il est de nouveau possible de confirmer la formation en premier lieu d'un complexe mononucléaire, avec certainement la coordination d'un Yb(III) dans une première unité cyclen.

Puis l'ajout d'un équivalent supplémentaire de cation mène une nouvelle fois à la formation d'un complexe dinucléaire avec une constante de stabilité élevée. Enfin, l'observation d'une espèce de stœchiométrie 4:1 peut s'expliquer par la longueur de l'espaceur utilisé pour relier les deux unités cyclen, dont les ponts méthyléniques sont plus longs dans ce cas (deux CH₂ supplémentaires entre chaque atome d'oxygène). Cela peut certainement offrir plus d'espace et de flexibilité pour la coordination d'un cation supplémentaire par rapport à celui utilisé dans le cas de **L2**.

Les résultats obtenus au cours du titrage du ligand **L6** par l'Yb(III) sont présentés au sein de la **Figure III.7**. De la même façon, ils confirment la formation d'un complexe dinucléaire pour l'ajout de deux équivalents d'Yb(III). En revanche, l'ajout supplémentaire de cations mène cette fois à la formation d'un complexe de stœchiométrie 3:1, cohérent avec la coordination d'un ion dans l'éther couronne utilisée en tant qu'espaceur des deux unités cyclen.

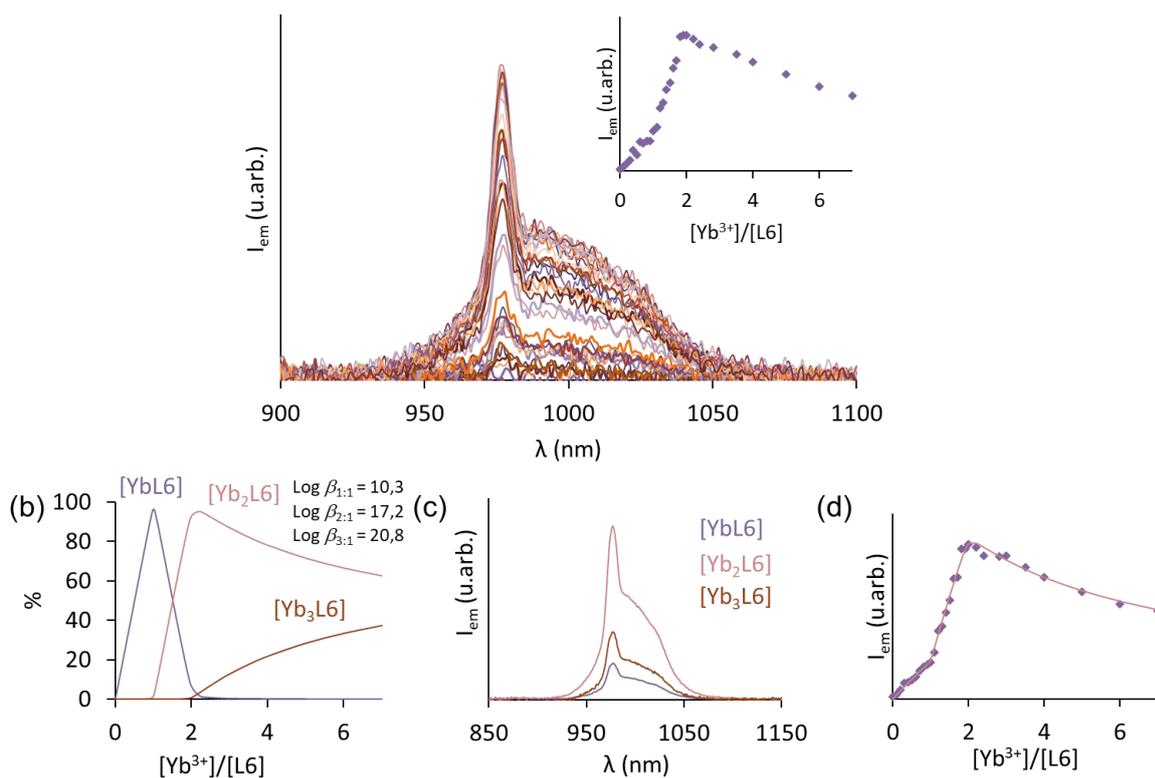


Figure III.7. (a) Evolution de la luminescence d'une solution de **L6** ($4,91 \times 10^{-5}$ M dans 10 mM TRIS/HCl) lors du titrage par $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($4,92 \times 10^{-4}$ M, dans 10 mM TRIS/HCl, pH = 7,4, $\lambda_{\text{exc}} = 268$ nm). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Yb}^{3+}]/[\text{L6}]$. (b) Diagramme de spéciation des espèces formées avec une solution aqueuse de **L6** lors de l'ajout de YbCl_3 (les charges sont omises pour plus de clarté). (c) Spectres de luminescence reconstitués des espèces formées lors de l'addition de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de **L6**. (d) Evolution de l'intensité de la luminescence de Yb(III) lors de l'addition de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de **L6** (données représentées par des points ; ajustement résiduel représenté par une ligne continue).

B) Etude des propriétés de coordination de **L2** avec le Lu(III)

A l'instar du chélate **L1**, ce ligand **L2** a également été titré par le cation Lu(III) avec un suivi en RMN ^1H et ^{31}P . Le premier titrage a été réalisé de la même façon que pour le ligand modèle, jusqu'à 1 équivalent de Lu(III), avec équilibration du pH à 7 avec du NaOD entre chaque ajout de lanthanide. Les spectres RMN ^1H enregistrés au cours de ce titrage sont représentés au sein de la **Figure III.8**. Il est possible de constater, dans ces conditions, un élargissement des signaux du proton ^1H appartenant au ligand libre et l'apparition de signaux peu définis, ce qui explique que ce titrage n'ait pas été poursuivi au-delà de 1 équivalent. En effet, cela suggère également une cinétique de complexation lente, comme déjà observé pour l'Yb(III). Ce résultat est cohérent compte tenu de la proximité de l'Yb(III) et du Lu(III) au sein de la série des lanthanides ; ces deux cations étant donc caractérisés par des rayons ioniques plutôt faibles et très proches (0,99 Å pour l'Yb(III) et 0,98 pour le Lu(III)).^{22,23}

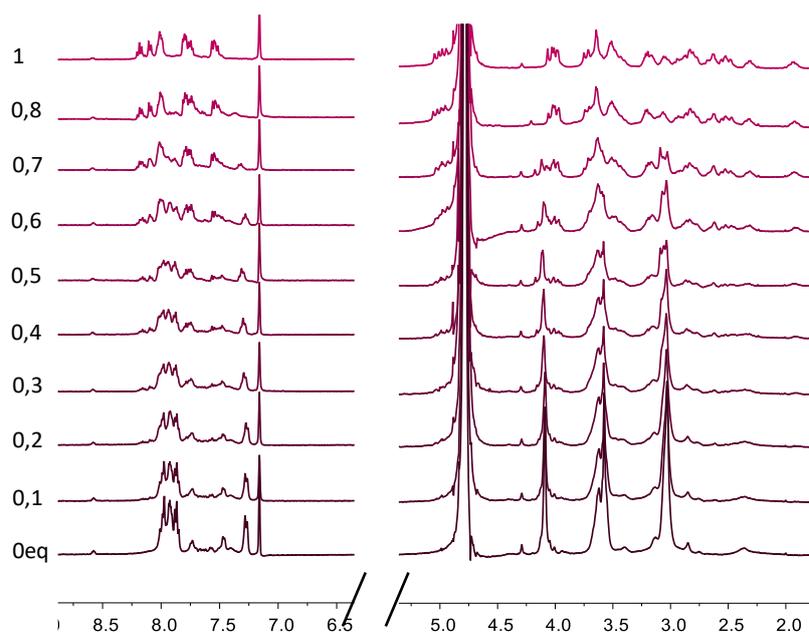


Figure III.8. Spectres RMN ^1H du ligand L2 après ajout de 0 à 1 équiv. de $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D_2O , $\text{pD} = 7,0$, 298 K, 400 MHz).

Il a donc été reproduit avec cette fois un chauffage à 60°C pendant 1 heure entre chaque ajout de Lu(III) et équilibration du pD , jusque 3 équivalents. Les spectres RMN ^1H et ^{31}P enregistrés dans ces conditions sont présentés au sein des **Figures III.9** et **III.10** ci-dessous. Cette fois, les signaux sont nettement mieux définis et il est possible de suivre la formation du complexe dinucléaire, confirmant ainsi la cinétique de complexation lente.

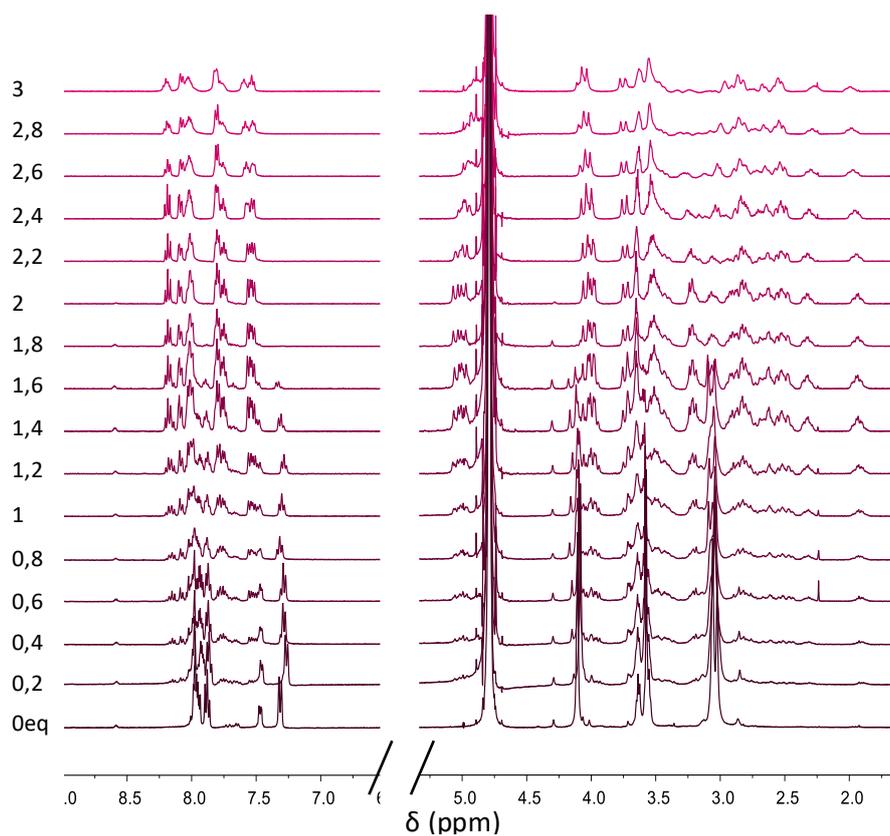


Figure III.9. Spectres RMN ^1H du ligand L2 après ajout de 0 à 3 équiv. de $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec chauffage pendant 1h à 60°C entre chaque ajout (D_2O , $\text{pD} = 7,0$, 298 K , 400 MHz).

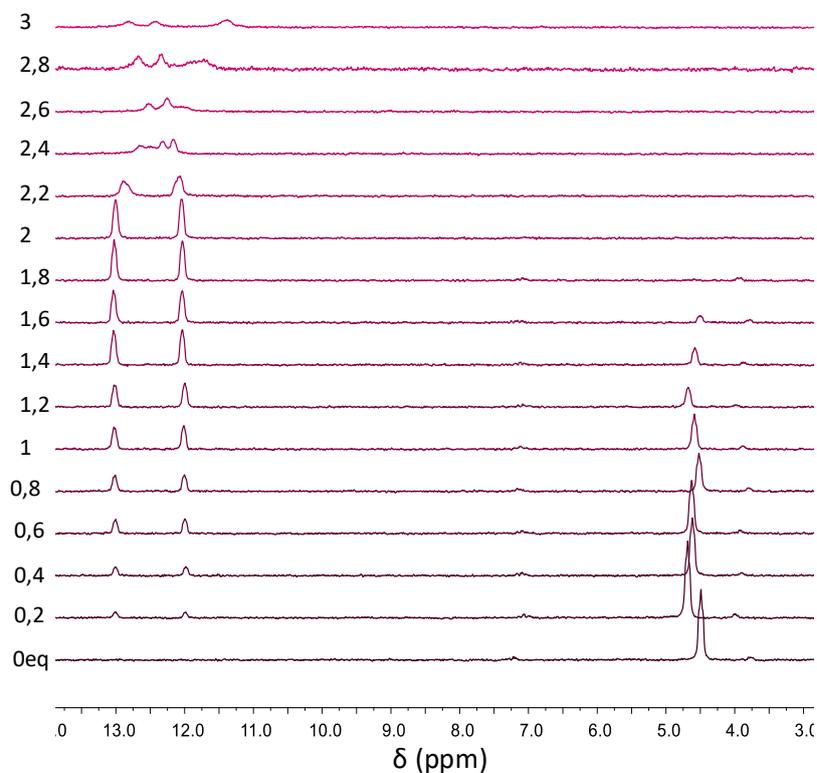


Figure III.10. Spectres RMN ^{31}P du ligand L2 après ajout de 0 à 3 équiv. de $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec chauffage pendant 1h à 60°C entre chaque ajout (D_2O , $\text{pD} = 7,0$, 298 K , 162 MHz).

En effet, de 0 à 1,9 équivalents, il est possible d'observer, sur les spectres ^1H , une disparition progressive des signaux du ligand libre et l'apparition de nouveaux signaux indiquant certainement la présence d'un mélange de **L2** et de son complexe mononucléaire. La RMN du ^{31}P confirme également la coordination du Lu(III), certainement au sein des unités tacn, avec l'apparition progressive de deux signaux fortement déblindés, caractéristique de la coordination des groupements pyridines phosphonates et de la déprotonation des acides phosphoniques, conjointement à la diminution du signal du ligand libre.

L'ajout supplémentaire de sels de lanthanide entraîne la formation du complexe dinucléaire avec un seul ensemble de signaux bien définis pour 2 équivalents. De la même manière que dans le cas du ligand modèle **L1**, deux signaux sont observés sur le spectre RMN ^{31}P . Après 2 équivalents, dans les deux cas, les signaux sont fortement élargis reflétant également la formation d'espèces polynucléaires.

L'étude des propriétés de coordination de ces ligands avec les lanthanides ont permis, notamment dans le cas du ligand **L2**, d'établir des conditions de synthèse des différents complexes dinucléaires et de justifier la nécessité d'un chauffage du mélange réactionnel.

IV- Synthèse des complexes

Les différents complexes dinucléaires de lanthanides (Ln(III) = Eu(III), Tb(III), Yb(III) et Lu(III)) à partir des ligands **L2**, **L5** et **L6** sont obtenus par ajout de deux équivalents d'une solution de cation à une solution de ligand libre.

A) Synthèse des complexes avec L2

La synthèse des différents complexes dinucléaires du ligand **L2** avec divers cations lanthanides (Eu(III), Tb(III), Yb(III), Lu(III)) implique tout d'abord l'ajout des 2 équivalents de cation à une solution de ligand dans D₂O, suivi de l'équilibration du pD à environ 7 avec du NaOD, puis d'un chauffage du mélange à 60°C pendant 24h (**Schéma III.4**). Leur formation a été suivie par RMN ¹H et ³¹P pour s'assurer de l'obtention des complexes dinucléaires. Les complexes ont ensuite été purifiés par chromatographie en phase inverse sur une colonne C₁₈ en utilisant du TFA dans les éluants de la même façon que les complexes du ligand modèle **L1**, conduisant ainsi à des complexes protonés, qui ont été caractérisés par RMN ¹H et ³¹P, analyse élémentaire et spectrométrie de masse ESI.

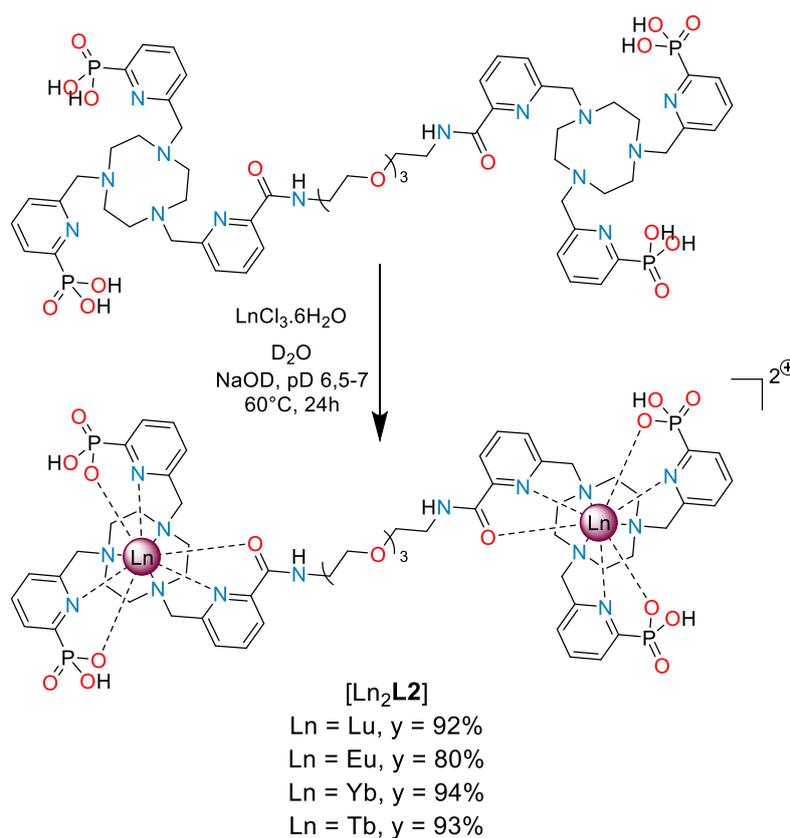


Schéma III.4. Synthèse des complexes dinucléaires du ligand **L2**.

Le spectre RMN ¹H du complexe [Yb₂L₂] (**Figure III.11a**) présente de nombreuses similitudes avec celui déjà présenté dans le cas du complexe [YbL₁] (**Figure III.11b**) étudié précédemment (Chap. II § IV).

En effet, il est également possible d'observer un éclatement des signaux paramagnétiques de 90 à -60 ppm, avec de nombreux signaux présentant des déplacements proches de ceux déjà décrits, principalement ceux correspondant aux protons méthylènes en α des fonctions amines des unités tacn.

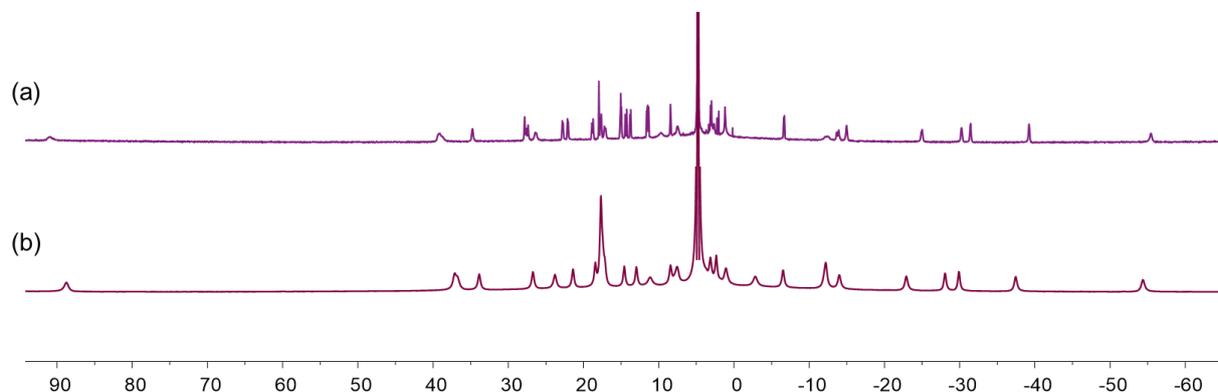


Figure III.11. (a) Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Yb}_2\text{L}_2]$ (400 MHz, 298 K, D_2O , $\text{pD}=7,0$). (b) Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{YbL}_1]$ (400 MHz, 298 K, D_2O , $\text{pD}=7,0$).

Il est également possible de constater des différences entre ces deux spectres, notamment des signaux supplémentaires (entre -10 à 30 ppm principalement), qui indiquent la présence des protons des CH_2 de l'espaceur ainsi que des dédoublements de certains signaux qui suggèrent la formation des diastéréoisomères.

Dans le cas de la RMN du ^{31}P (**Figure III.12**), deux signaux dédoublés sont observés, ce qui confirme les environnements différents de chacun des phosphores des deux unités tacn au sein du complexe.

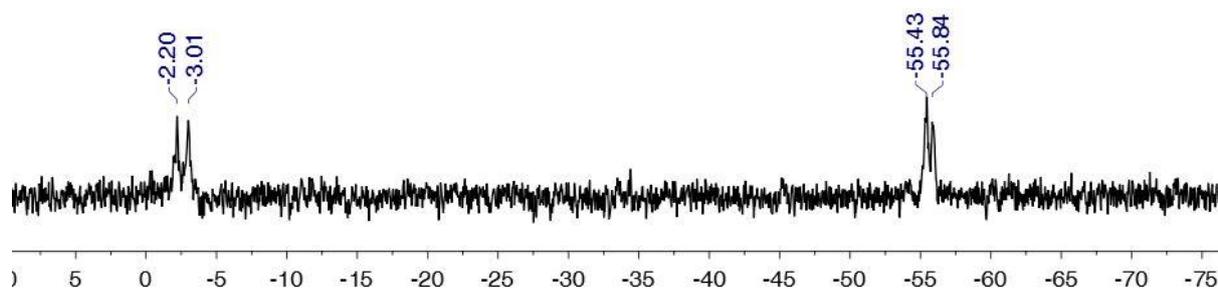


Figure III.12. Spectre RMN ^{31}P du complexe $[\text{Yb}_2\text{L}_2]$ (D_2O , $\text{pD} = 7,0$, 298 K, 162 MHz).

Ce complexe a également été caractérisé par spectrométrie de masse selon la méthode d'ionisation par électrospray (ESI). Le spectre obtenu montre un pic majoritaire pour une valeur de rapport m/z de 856,16, correspondant au complexe $[\text{Yb}_2\text{L}_2\text{H}_5]^{2+}$. Un zoom sur cette région du spectre et une comparaison de la distribution isotopique expérimentale et théorique montrent une parfaite concordance des pics (**Figure III.13**).

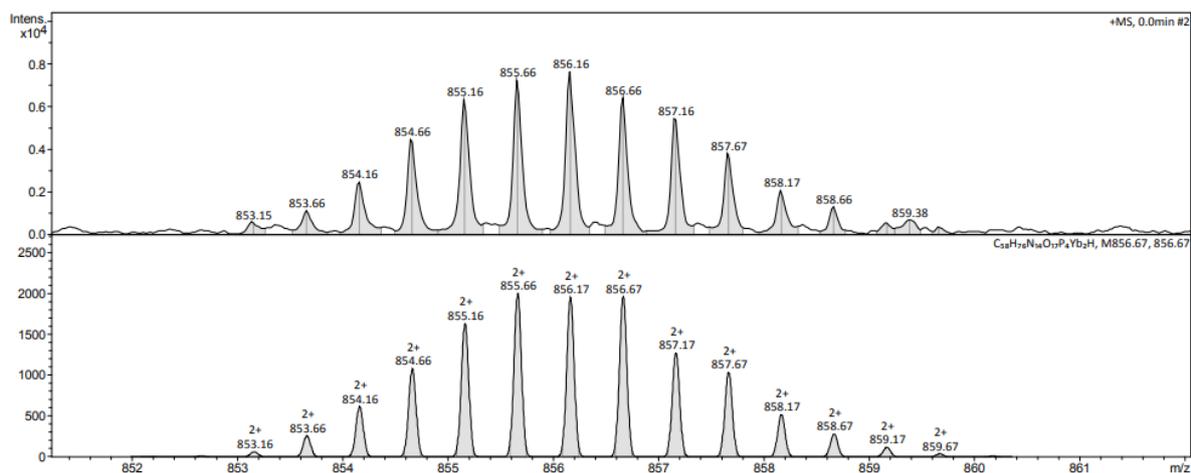


Figure III.13. Spectre de masse (ESI) du complexe $[Yb_2L2]$ dans H_2O . En haut : distribution isotopique mesurée pour $m/z = 856,16$ et en bas calculée.

B) Synthèse des complexes avec L5 et L6

Trois complexes différents ont été isolés à partir de ces ligands, à savoir les deux complexes dinucléaires d'Yb(III) $[Yb_2L5]$ et $[Yb_2L6]$ ainsi qu'un complexe dinucléaire de Tb(III), $[Tb_2L6]$, selon les procédures décrites dans les schémas ci-après. Dans le premier cas, le complexe $[Yb_2L5]$ (**Schéma III.5**) est obtenu avec un rendement quantitatif. Cependant, la dialyse réalisée pour la purification de ce dernier n'a pas permis de retirer tous les sels, ce rendement doit donc être considéré avec précaution.

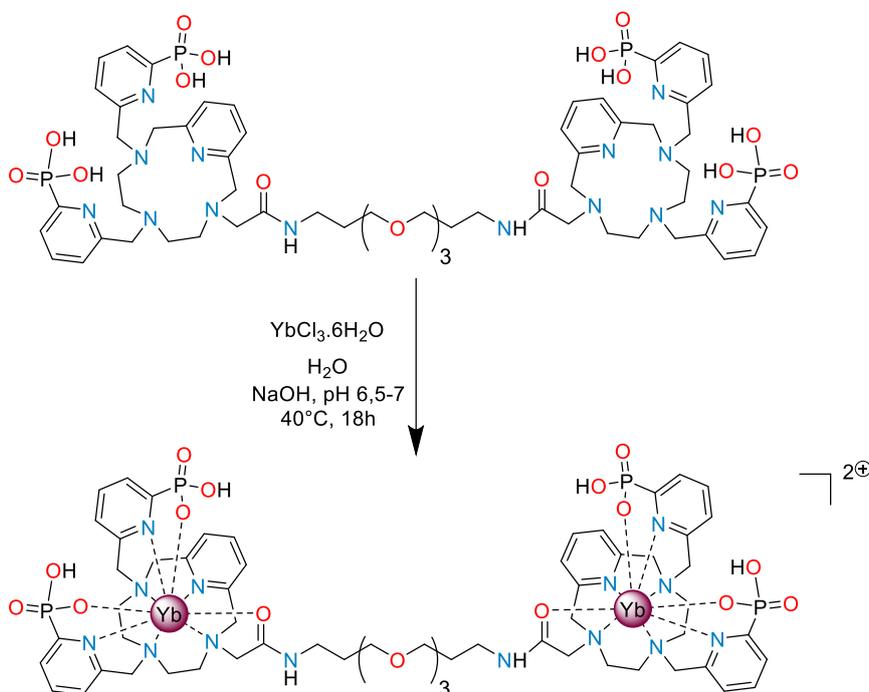


Schéma III.5. Synthèse des complexes dinucléaires du ligand L5.

Enfin, les deux complexes du ligand **L6** sont obtenus après plusieurs jours à 50°C (**Schéma III.6**), suivi également d'une purification par dialyse. Tous ces complexes ont été caractérisés par HRMS et leur pureté a été vérifiée par HPLC analytique par le Dr Nadège Hamon.

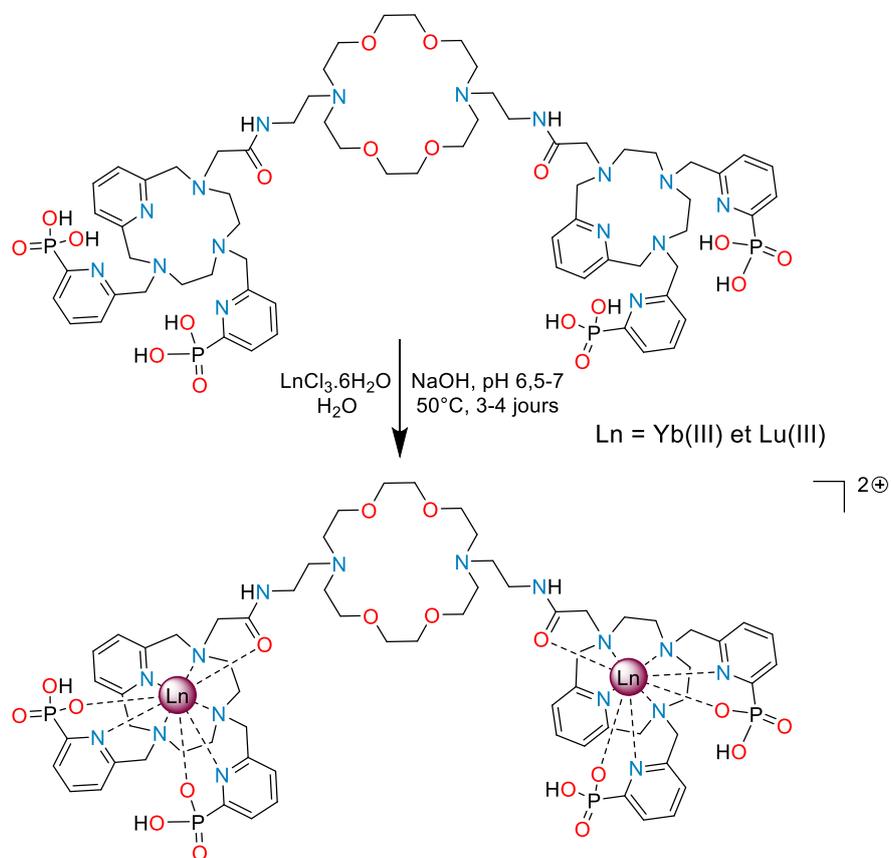


Schéma III.6. Synthèse des complexes dinucléaires du ligand **L6**.

C) Caractérisation spectroscopique des complexes

Les spectres UV-Vis de tous les complexes $[\text{Ln}_2\text{L}_2]$ (Ln = Eu, Tb, Yb) ont été enregistrés dans H_2O et D_2O et montrent, dans les deux solvants, une forte bande d'absorption centrée à environ 268 nm, avec un épaulement à environ 275 nm (**Figure III.14**), comme déjà observé dans le cas des complexes du ligand **L1** mais aussi lors des titrages spectrophotométriques présentés précédemment dans ce chapitre (Chap. III § III). Les spectres correspondants des complexes des ligands **L5** et **L6** sont représentés en annexes (**Figures 2 et 3 Annexes Chap. III**).

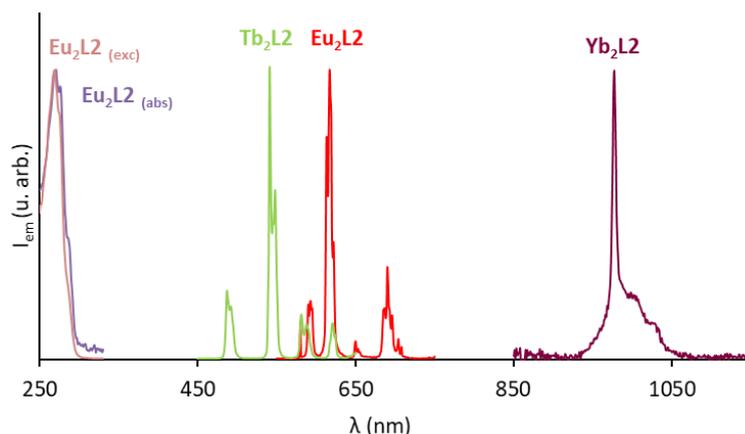


Figure III.14. Spectres d'absorption UV/Vis (mauve) et d'excitation (rose) de $[Eu_2L_2]$ (à gauche) et spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc} = 270$ nm) d'une solution dans H_2O de $[Ln_2L_2]$ avec $Ln = Yb$ (violet), Eu (rouge) et Tb (vert) (à droite).

Cette fois aussi, il est possible de constater sur la **Figure III.14** que les spectres d'excitation se superposent très bien aux spectres d'absorption, ce qui corrobore de nouveau un transfert d'énergie du ligand vers le métal par effet d'antenne. L'excitation des complexes dans cette bande d'absorption du ligand mène à une sensibilisation effective des lanthanides, et donc à l'émission des bandes caractéristiques de chaque lanthanide, c'est-à-dire celles des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6 \text{ à } 3$) pour $Tb(III)$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 \text{ à } 4$) pour $Eu(III)$ et à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ pour $Yb(III)$. Des tendances comparables ont été obtenues dans le cas des complexes $[YbL_5]$ et $[LnL_6]$ après excitation dans la bande d'absorption principale de ces ligands.

Les principales propriétés spectroscopiques mesurées pour ces complexes, dans l'eau et dans D_2O , sont présentées dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1. Principaux paramètres spectroscopiques des complexes $[Yb_2L]$, $[Tb_2L]$ et $[Eu_2L]$ dans H_2O et D_2O à $pH = 7,2$ avec $L = L_2$ et des complexes $[Yb_2L_5]$ et $[Yb_2L_6]$.

Complexes	λ_{exc} (nm)	ϵ_{H_2O} ($M^{-1}.cm^{-1}$)	ϕ_{H_2O} (%)	ϕ_{D_2O} (%)	τ_{H_2O} (μs)	τ_{D_2O} (μs)	q
$[Eu_2L_2]$	270	27 300	11	17	1190	1750	0
$[Tb_2L_2]$	270	25 300	49	51	2490	2670	-0,1
$[Yb_2L_2]$	270	27 800	0,17	0,7	3,8	10,5	-0,1-0,1
$[Yb_2L_5]$	270	21 200	0,30	1,0	3,8	13,1	-0,1-0,1
$[Yb_2L_6]$	270	20 700	0,20	0,7	3,6	13,4	-0,1-0,1

Ces données présentent de nombreuses similitudes avec celles observées dans le cas des complexes des ligands modèles. En effet, le nombre d'hydratation, calculé de la même façon à partir des temps de vie de luminescence dans l'H₂O et dans D₂O selon la méthodologie développée par A. Beeby et ses collaborateurs,²⁴ confirme également une saturation de la première sphère de coordination du lanthanide puisque dans tous les cas, la valeur de q indique l'absence de molécule d'eau.

Pour tous ces complexes, la mesure de la durée de vie de la luminescence confirme également une décroissance pouvant être reproduite grâce à des temps de vie mono-exponentiels. Les rendements quantiques de luminescence ont été mesurés dans H₂O et D₂O et montrent des valeurs très proches de celles déjà obtenues pour les complexes mononucléaires. De plus, les mesures des coefficients d'absorption sont aussi cohérentes, par rapport à celles réalisées précédemment, et ces valeurs plus élevées s'expliquent notamment par la présence du double de cycles aromatiques, correspondant aux pyridines, par rapport aux ligands modèles.

Enfin, il est encourageant de constater de nouveau des valeurs des temps de vie des complexes d'Yb(III) suffisamment élevées (> 10 μs dans D₂O) pour espérer observer de la upconversion dans D₂O et H₂O, par rapport à celles déjà décrites au laboratoire.

Différents titrages spectroscopiques ont été réalisés afin de caractériser ces différents complexes. Premièrement, le spectre d'émission du complexe dinucléaire [Eu₂L2] a été mesuré en fonction du pH. Les résultats de ce titrage sont représentés au sein de la **Figure III.15**.

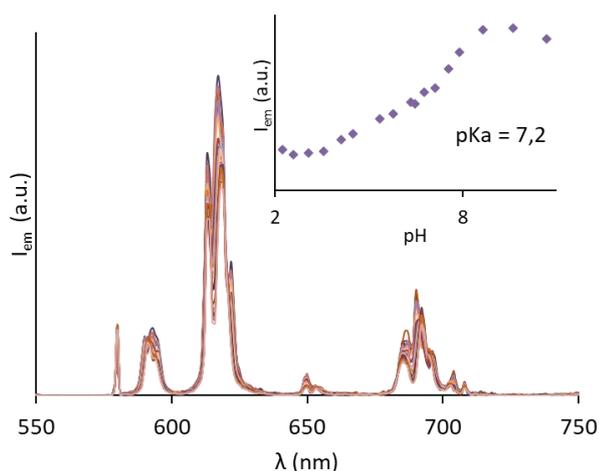


Figure III.15. Spectres d'émission enregistrés en fonction du pH pour le complexe [Eu₂L2] (H₂O, $\lambda_{exc} = 270$ nm).

Encart : Evolution de l'intensité d'émission à 617 nm en fonction du pH.

L'étude de l'intensité du signal en fonction du pH indique un pKa de 7,2 pour ce complexe, soit presque deux unités de plus que dans le cas du ligand modèle **L1** (pKa de 5,7, Chap. II § IV). Il est possible de constater que la gamme de pH sur laquelle le spectre d'émission du complexe [Eu**L2**] reste stable est moins étendue, avec une diminution du signal qui débute à partir d'un pH d'environ 7,9, liée à la protonation des groupements phosphonates. Cette différence avec le complexe du ligand modèle **L1** s'explique par la présence de la deuxième unité tacn. En effet, la première protonation sur l'un des sites peut influencer la seconde, qui est alors plus difficile à observer. Les études des propriétés de coordination du ligand **L2** avec les ions lanthanides ayant été réalisées à un pH de 7,4, les complexes formés sont donc également majoritairement déprotonés dans les conditions appliquées.

De plus, dans ce cas aussi, les interactions de la deuxième sphère de coordination de ces complexes phosphonates peuvent être favorablement maîtrisées pour construire des assemblages polynucléaires et hétéropolynucléaires d'ordre supérieur, comme cela a déjà été décrit dans la littérature et au sein du chapitre précédent (Chap. II § IV). Ainsi, les complexes dinucléaires de Tb(III) [Tb₂**L2**] et [Tb₂**L6**] en solution ont été titrés par des ajouts croissants d'une solution d'Eu(III). Les résultats obtenus dans le premier cas sont représentés au sein de la **Figure III.16**.

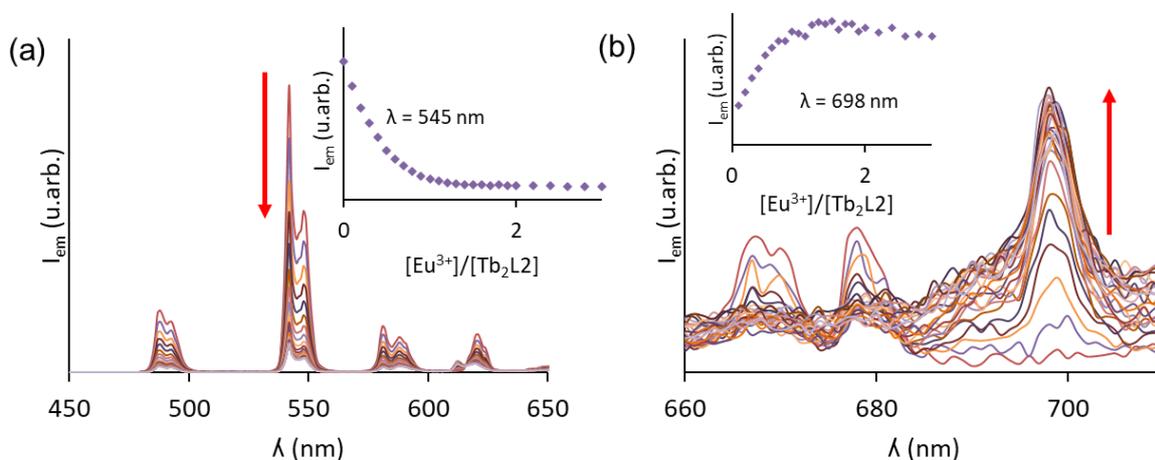


Figure III.16. (a) Evolution de l'intensité de la luminescence de Tb(III) lors de l'ajout de quantités croissantes d'une solution de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de [Tb₂**L2**] ($\lambda_{\text{exc}} = 270\text{nm}$).
Encart : Evolution de l'intensité d'émission à 545 nm en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{Tb}_2\text{L}_2]$.
(b) Evolution de l'intensité de la luminescence d'Eu(III) lors de l'ajout de quantités croissantes d'une solution de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de [Tb₂**L2**] ($\lambda_{\text{exc}} = 270\text{nm}$).
Encart : Evolution de l'intensité d'émission à 698 nm en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{Tb}_2\text{L}_2]$.

De nouveau, une diminution du signal correspondant à l'émission du complexe de Tb(III) est observée, accompagnée de l'apparition du signal de l'Eu(III), au fur et à mesure des ajouts de ce cation. L'intensité du signal en fonction du rapport $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{Tb}_2\text{L}_2]$ diminue également jusqu'à 1 équivalent d'Eu(III), diminution suivie d'un plateau malgré l'ajout d'Eu(III) supplémentaire. Cela s'explique à nouveau par le transfert d'énergie intermétallique f-f et donc la formation d'espèces polynucléaires.

L'analyse de ces données a été réalisée grâce au logiciel specfit et deux modèles ont permis de les reproduire. Le premier (**Figure III.17a**) suggère la formation d'un assemblage constituée de 3 métaux pour un ligand $[(\text{Eu}(\text{Tb}_2\text{L}_2)]$. Il est également possible de constater la formation d'un assemblage de stœchiométrie $\text{Eu}:\text{Tb}_2\text{L}_2$ 1:2, qui coexiste avec le complexe dinucléaire $[\text{Tb}_2\text{L}_2]$ au début du titrage. Le second modèle (**Figure III.17b**) indique cette fois la présence d'une entité constituée de 4 métaux $[\text{Eu}_2(\text{Tb}_2\text{L}_2)]$. Cette dernière est cohérente avec les résultats des titrages présentés précédemment (Chap. III § III) mais compte tenu des faibles variations observées après 1 équivalent d'Eu(III), l'incertitude reste importante et ce résultat doit être interprété avec précaution.

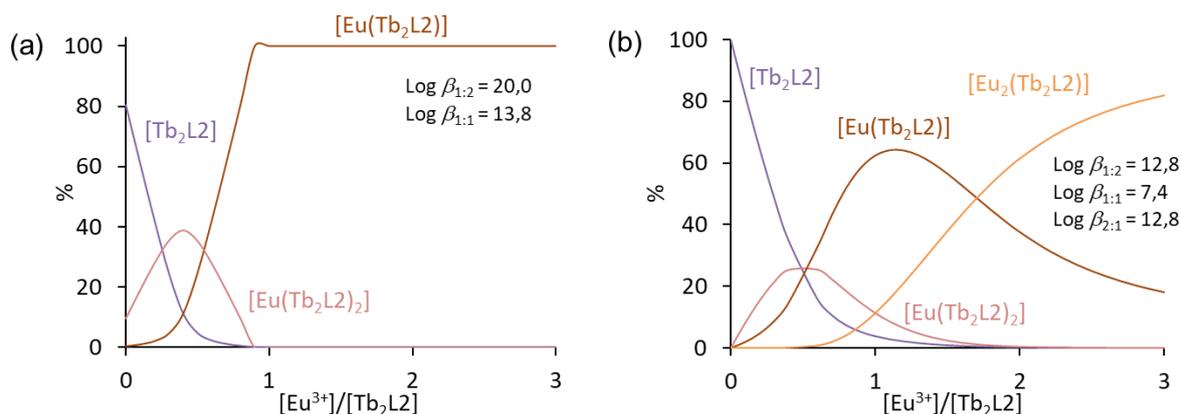


Figure III.17. Représentation théorique de la concentration des espèces formées lors du titrage d'une solution de $[\text{Tb}_2\text{L}_2]$ avec $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (les charges sont omises pour plus de clarté).

Le transfert d'énergie entre le Tb(III) et l'Eu(III) a aussi été étudié sur la base de la mesure de la décroissance de la luminescence de l'émission de l'Eu(III) ($\lambda_{\text{em}} = 698 \text{ nm}$) lors de l'excitation du ligand. Au lieu d'afficher une décroissance exponentielle conventionnelle, l'intensité augmente d'abord avant de décroître (**Figure III.18**). Ce comportement est typique d'un processus de transfert d'énergie avec une constante de vitesse du même ordre de grandeur que la décroissance de l'accepteur et confirme que l'émission de l'Eu(III) est la conséquence d'un transfert d'énergie à partir d'un état émissif à longue durée de vie (c'est-à-dire du Tb(III)).²⁵

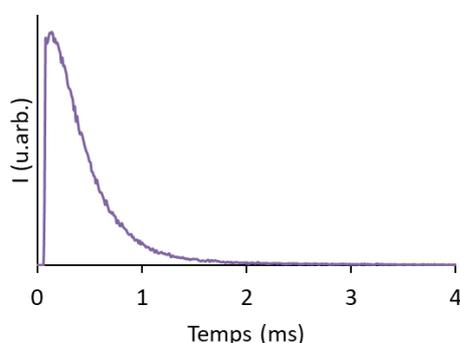


Figure III.18. Evolution en fonction du temps de l'intensité de l'émission centrée sur l'Eu(III) ($\lambda_{\text{em}} = 698 \text{ nm}$).

Afin de caractériser plus précisément ces assemblages constitués de 3 et 4 métaux pour un ligand, le complexe dinucléaire de Lu(III) [Lu₂L₂], en solution dans D₂O et dans H₂O, a été titré par le Tb(III). Les temps de vie du Tb(III) ont ensuite été calculés, par excitation dans le ligand à 270 nm, afin de déterminer le nombre de molécules d'eau (q) dans la première sphère de coordination de ces cations supplémentaires. Cette expérience est résumée au sein de la **Figure III.19** ci-dessous.

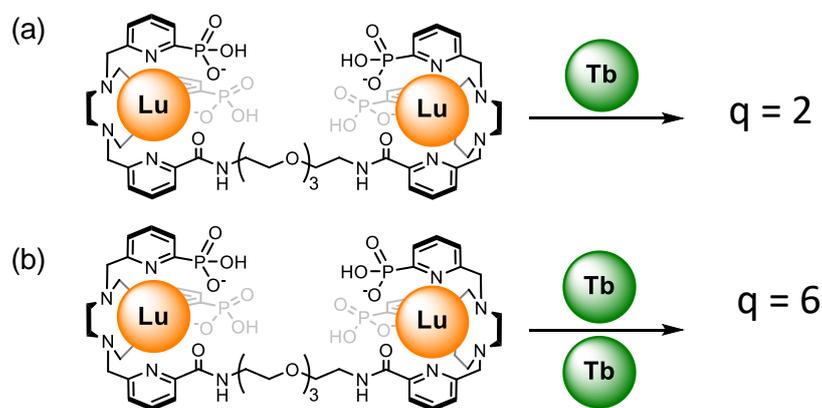


Figure III.19. (a) Nombre de molécules d'eau (q) dans la première sphère de coordination du Tb(III) après ajout d'1 équivalent de Tb(III) au complexe [Lu₂L₂] en solution dans D₂O ($\lambda_{exc} = 270$ nm). (b) Nombre de molécules d'eau (q) dans la première sphère de coordination du Tb(III) après ajout de 2 équivalents de Tb(III) au complexe [Lu₂L₂] en solution dans D₂O ($\lambda_{exc} = 270$ nm).

Ainsi, après l'ajout d'1 équivalent de Tb(III), le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination du Tb(III) est de 2. Ce premier équivalent de cation est donc certainement coordonné via les fonctions coordinantes de l'espaceur. Après l'ajout du 2^{ème} équivalent de Tb(III), le nombre de molécules d'eau est cette fois de 6. Ce dernier est donc nettement moins protégé et sa coordination est probablement réalisée à partir des fonctions phosphonates libres.

Les résultats recueillis dans le cas du titrage de [Tb₂L₆] par l'Eu(III) (**Figure 4 Annexes Chap. III et Figure III.20**) permettent cette fois de confirmer la formation d'un complexe [Eu(Tb₂L₆)], avec certainement la complexation d'un ion Eu(III) au sein de la couronne servant d'espaceur. L'ajout supplémentaire de cations mène à l'obtention d'un assemblage constitué de 4 métaux [Eu₂(Tb₂L₆)] pour laquelle il est difficile de prévoir la coordination du second cation d'Eu(III). Il est probable que cette dernière se fasse via les groupements phosphonates déprotonés et non au sein de la cavité. De la même façon, il convient d'interpréter ces résultats avec prudence, étant donné les faibles variations de l'émission observées après 1 équivalent d'Eu(III).

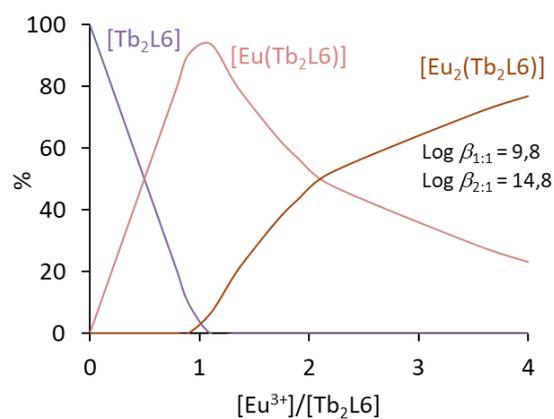


Figure III.20. Représentation théorique de la concentration des espèces formées lors du titrage d'une solution de $[Tb_2L_6]$ avec $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (les charges sont omises pour plus de clarté).

Ces expériences démontrent clairement la formation d'assemblages hétéropolynucléaires d'intérêt au sein desquels des transferts d'énergie sont observés entre les lanthanides impliqués. Il est donc possible d'espérer observer la formation de tels complexes hétéropolynucléaires lors des titrages des complexes dinucléaires d'Yb(III) par du Tb(III).

V- Conclusion

Au sein de ce chapitre, les ligands cibles ditopiques **L2**, **L5** et **L6** ont été étudiés. Une première partie a été consacrée à la description de la synthèse de ces derniers. Dans le cas du chélate **L2**, la stratégie implique les mêmes étapes que celles déjà décrites au sein du chapitre II pour la synthèse du ligand **L1** avec notamment l'obtention de l'unité tacn **7** bis-alkylée. En parallèle, un espaceur a également été isolé afin de pouvoir relier deux équivalents du composé **7**. La dernière étape de déprotection des acides phosphoniques a de nouveau été réalisée selon le processus de McKenna pour donner le ligand désiré.

De la même façon que pour les ligands modèles, les propriétés de coordination de ces ligands avec les ions lanthanides ont été étudiées au moyen de méthodes spectroscopiques. Les résultats ont confirmé la formation des complexes dinucléaires pour les différents ligands, avec la coordination des cations au sein des unités macrocycliques. En revanche, le cas du titrage du ligand **L2** par l'Yb(III) a indiqué une cinétique de complexation lente et a nécessité un chauffage pour permettre la formation du complexe dinucléaire.

Ces informations ont ensuite permis d'isoler différents complexes de ces lanthanides. Ces derniers ont été caractérisés et leurs propriétés spectroscopiques ont de nouveau montré des résultats encourageants, notamment en ce qui concerne les temps de vie des complexes d'Yb(III).

L'étude de la formation d'assemblages hétéropolynucléaires, réalisée via les titrages des complexes dinucléaires de Tb(III) par l'Eu(III), suggèrent dans les deux cas (ligands **L2** et **L6**) l'observation de complexes constitués de 3 et 4 métaux pour un ligand avec des transferts d'énergie entre les cations Tb(III) et Eu(III).

Considérant alors le potentiel de ces complexes pour l'upconversion, par comparaison aux résultats obtenus dans le cas des ligands modèles, le chapitre suivant sera consacré à l'étude de ce phénomène au sein de ces différents systèmes.

VI- Références

- [1] A. Nonat, S. Bahamyirou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568–1576.
- [2] J. Salaam, L. Tabti, S. Bahamyirou, A. Lecointre, O. Hernandez Alba, O. Jeannin, F. Camerel, S. Cianférani, E. Bentouhami, A. M. Nonat, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6095–6106.
- [3] W. Jiang, B. Graham, L. Spiccia, M. T. W. Hearn, *Anal. Biochem.* **1998**, *255*, 47–58.
- [4] V. McKee, in *Advances in Inorganic Chemistry* (Ed.: A.G. Sykes), Academic Press, **1993**, pp. 323–410.
- [5] J. L. Sessler, J. W. Sibert, V. Lynch, J. T. Markert, C. L. Wooten, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 621–626.
- [6] C. J. Coghlan, E. M. Campi, C. M. Forsyth, W. Roy Jackson, M. T. W. Hearn, *Polyhedron* **2014**, *69*, 219–224.
- [7] M. J. Young, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10577–10578.
- [8] J. Qian, W. Gu, H. Liu, F. Gao, L. Feng, S. Yan, D. Liao, P. Cheng, *Dalton Trans.* **2007**, 1060–1066.
- [9] K. Wieghardt, I. Tolksdorf, W. Herrmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1230–1235.
- [10] X. Zhang, W.-Y. Hsieh, T. N. Margulis, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2883–2888.
- [11] J. L. Sessler, J. W. Sibert, A. K. Burrell, V. Lynch, J. T. Markert, C. L. Wooten, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4277–4283.
- [12] B. Graham, G. D. Fallon, M. T. W. Hearn, D. C. R. Hockless, G. Lazarev, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6366–6373.
- [13] B. Graham, L. Spiccia, B. W. Skelton, A. H. White, D. C. R. Hockless, *Inorganica Chim. Acta* **2005**, *358*, 3974–3982.
- [14] H. Rong. Chang, Habibe. Diril, M. J. Nilges, Xiaohua. Zhang, J. A. Potenza, H. J. Schugar, D. N. Hendrickson, S. S. Isied, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 625–627.
- [15] L. J. Farrugia, P. A. Lovatt, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *0*, 911–912.
- [16] L. Tang, J. Park, H.-J. Kim, Y. Kim, S. J. Kim, J. Chin, K. M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12606–12607.
- [17] Z. Kokan, M. J. Chmielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16010–16014.
- [18] C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M.-C. McKenna, *Tet. Lett.* **1977**, *18*, 155–158.
- [19] E. Merk, *Méthodes d'analyses Complexométriques Par Les Titripiex.*, Darmstadt : E. Merck AG, **n.d.**
- [20] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, *32*, 1133–1139.
- [21] Marcel. Maeder, A. D. Zuberbuehler, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2220–2224.
- [22] R. D. Shannon, *Acta. Cryst. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [23] The Elements of Inorganic Chemistry, *Nature* **1901**, *63*, 249–249.
- [24] A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 493–504.
- [25] R. C. Knighton, L. K. Soro, T. Troadec, V. Mazan, A. M. Nonat, M. Elhabiri, N. Saffon-Merceron, S. Djenad, R. Tripiet, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10311–10327.

Chapitre IV : Etude de
l'upconversion au sein des
systèmes polytopiques

Sommaire

I-	Introduction.....	145
II-	Upconversion à partir du ligand L2	146
	A) Titrage du complexe [Yb ₂ L2] par le Tb(III)	146
	B) Etude de la cinétique	147
	C) Caractérisation du processus d'upconversion	148
	D) Détermination de l'assemblage impliqué dans le processus d'upconversion	149
	E) Tentatives d'optimisation du signal.....	161
	1. Titrage par l'EDTA	161
	2. Titrage par l'acide salicylique	162
	3. Titrage avec NaF.....	162
	F) Upconversion avec d'autres lanthanides	163
	1. Avec l'Yb(III).....	164
	2. Avec l'Ho(III)	165
	3. Avec l'Eu(III).....	168
	4. Autres	169
	G) Conclusion intermédiaire	171
III-	Upconversion à partir des ligands L5 et L6	173
	A) Etude de l'upconversion à partir du ligand L5	173
	B) Etude de l'upconversion à partir du ligand L6	175
IV-	Conclusion.....	177
V-	Références.....	178

I- Introduction

Les premiers exemples d'upconversion en solution à l'échelle moléculaire¹⁻⁷ révèlent l'intérêt considérable de la chimie supramoléculaire pour le développement de complexes hétéropolynucléaires. Ceux-ci permettent de réunir des atomes donneurs et accepteurs au sein d'un seul édifice. Néanmoins, la conception de tels assemblages est délicate, notamment dans le cas des cations de lanthanides. En effet, ces derniers présentant des propriétés chimiques, et donc de coordination, très proches le long de la série, il est difficile d'élaborer des stratégies de synthèse permettant une complexation spécifique d'un ion vis-à-vis d'un autre, et une distribution statistique de différents complexes sera observée.

Plusieurs approches peuvent être envisagées pour s'affranchir de cette contrainte. Il est par exemple possible, via un jeu de protections/déprotections, de libérer un premier site de coordination pour la complexation d'un cation, suivi de la même chose pour le second.⁸ Cependant, cette stratégie nécessite une stabilité élevée des complexes formés. Il est également possible de considérer la synthèse de ligands constitués de sites de coordinations différents, comme cela a déjà été démontré,⁹ ou encore la formation d'une liaison covalente entre deux complexes stables.¹⁰ Finalement, la dernière approche, étudiée lors de ces travaux de thèse, repose sur l'utilisation d'un complexe préalablement synthétisé qui permet par la suite de servir de base à la construction d'assemblages hétéropolynucléaires d'ordre supérieur,^{1,11,12} par exemple via les fonctions phosphonates.

Ici, les ligands ditopiques élaborés ont été construits pour faciliter la formation de ces édifices, en reliant deux sites de coordination via un espaceur lui-même porteur de fonctions coordinantes. Il est ainsi possible de favoriser des distances suffisamment courtes entre les différents ions lanthanides pour permettre des transferts d'énergie efficaces, comme il a pu être démontré au sein du chapitre précédent. Pour vérifier que l'upconversion peut être obtenue à partir de ces systèmes, les différents complexes dinucléaires d'Yb(III) ont été titrés par le Tb(III) et le signal a été suivi dans la région du visible après excitation à 980 nm (**Figure IV.1**). Une première partie sera consacrée aux résultats obtenus dans le cas du ligand **L2** et une seconde aux données observées pour les ligands **L5** et **L6**.

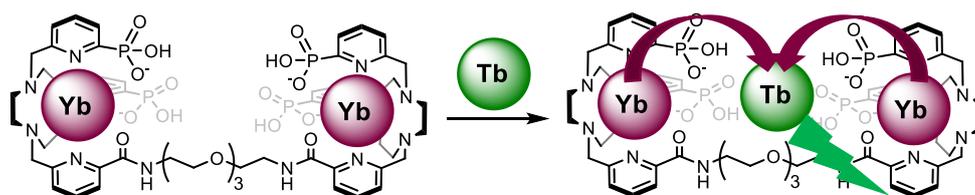


Figure IV.1. Principe de l'expérience réalisée pour l'observation de l'upconversion à partir du ligand **L2**.

II- Upconversion à partir du ligand L2

Les différentes mesures d'upconversion étudiées au sein de cette partie ont été effectuées dans des conditions similaires : mêmes ouvertures des fentes et même puissance de laser ($P_{980} = 1,08 \text{ W}$). La seule variable qui a été ajustée est celle du nombre de scans, qui est précisée pour chacune des expériences. Cela permet ainsi de comparer les ordres de grandeur des valeurs obtenues. De plus, un filtre passe haut à 850 nm est placé entre le laser et l'échantillon pour éviter les artefacts.

A) Titrage du complexe $[\text{Yb}_2\text{L2}]$ par le Tb(III)

Afin d'évaluer la faisabilité de détecter le phénomène d'upconversion à partir du complexe dinucléaire d'Yb(III) $[\text{Yb}_2\text{L2}]$, un titrage a été réalisé. Il consiste en l'addition progressive d'une solution de sel de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une solution de ce complexe (**Figure IV.2**), dans des conditions similaires à celles utilisées dans le cas des ligands modèles (Chapitre II § V), c'est-à-dire à température ambiante et en solution concentrée ($\sim 1 \text{ mM}$) dans D_2O .

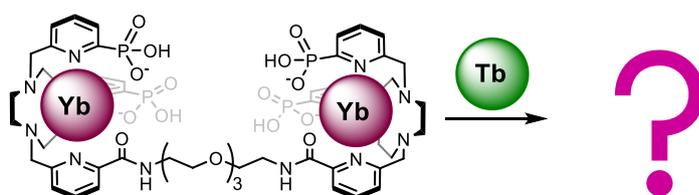


Figure IV.2. Evaluation de la possibilité d'observer de l'upconversion grâce à un titrage du complexe $[\text{Yb}_2\text{L2}]$ par le Tb(III) .

Après chaque ajout de la solution de Tb(III) , le mélange résultant est excité à 980 nm et le signal est suivi dans la région du visible (**Figure IV.3**).

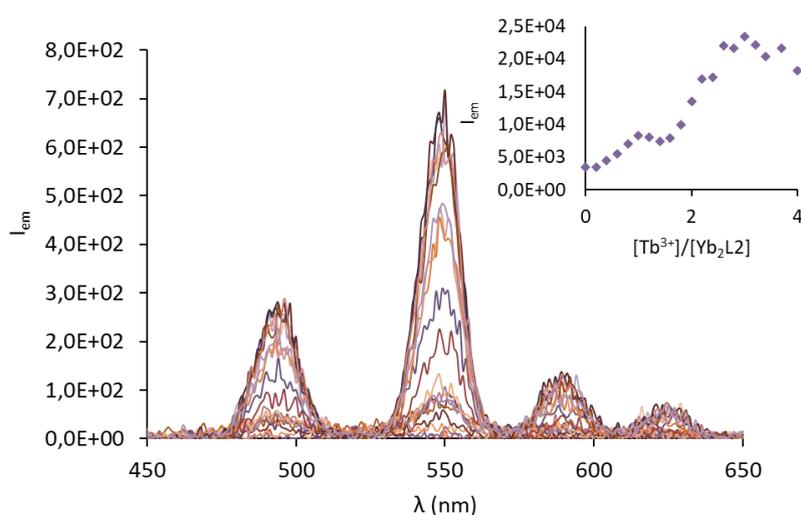


Figure IV.3. Spectres d'émission mesurés lors du titrage par $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ d'une solution 1,01 mM de $[\text{Yb}_2\text{L2}]$ dans D_2O ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$, $P_{980} = 1,08 \text{ W}$, 10 scans). Encart : Évolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Tb}^{3+}]/[\text{Yb}_2\text{L2}]$.

Comme il était possible de l'espérer au cours de ce titrage, les bandes typiques correspondant aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$ et 3) du Tb(III) sont observées. Cependant, le signal est relativement peu intense. Il l'est même moins que dans le cas du ligand modèle **L1**, et le maximum est obtenu pour 3 équivalents de Tb(III). La question de la cinétique, déjà abordée lors de la synthèse des complexes dinucléaires de ce ligand, a donc été de nouveau soulevée.

En effet, il est possible que l'obtention des assemblages les plus favorables à l'observation d'un signal d'upconversion intense soit trop lente et qu'un chauffage soit de nouveau nécessaire pour promouvoir leur formation.

B) Etude de la cinétique

Afin de tester cette hypothèse, des batchs d'une même solution de complexe $[Yb_2L2]$ dans D_2O et avec des quantités croissantes de Tb(III), de 0 à 4 équivalents, ont été préparés. Pour chacun de ces échantillons, le signal d'upconversion a été mesuré tout d'abord 5 minutes après l'ajout de Tb(III). Comme il peut être constaté au sein de la **Figure IV.4**, dans ces conditions le signal est très faible, presque inexistant.

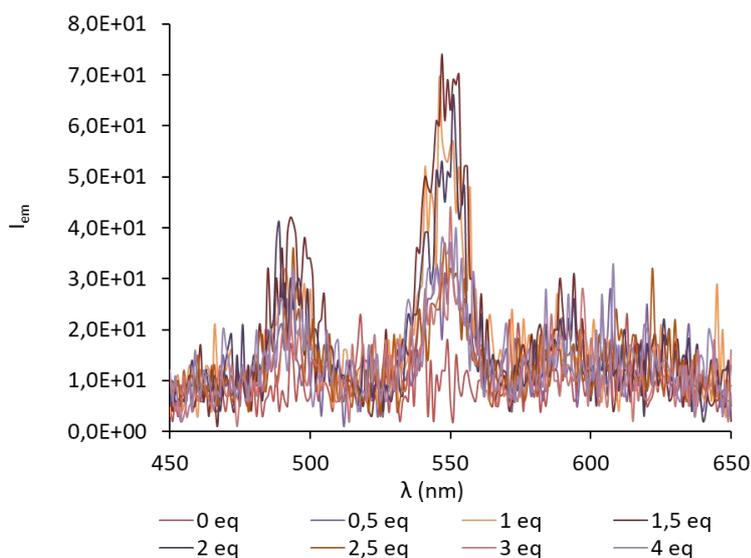


Figure IV.4. Spectres d'émission mesurés pour des batchs d'une solution de $[Yb_2L2]$ dans D_2O avec différentes quantités de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, 5 minutes après l'ajout ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Ces différentes solutions ont ensuite été scellées pour éviter toute évaporation et chauffées à $60^\circ C$ et le signal a été mesuré régulièrement. Son intensité augmente progressivement jusqu'à 10 jours où le signal maximum est obtenu et ne semble plus évoluer. La **Figure IV.5** expose les signaux obtenus à ce stade.

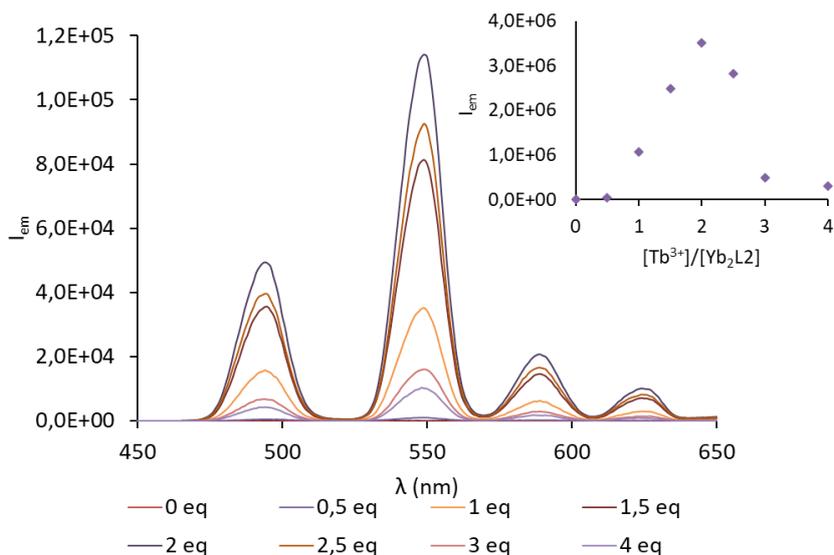


Figure IV.5. Spectres d'émission mesurés pour des batchs d'une solution de [Yb₂L₂] dans D₂O avec différentes quantités de TbCl₃.6H₂O, de 0 à 4 équivalents après 10 jours à 60°C ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport [Tb³⁺]/[Yb₂L₂].

Cette expérience a été effectuée plusieurs fois et les mêmes résultats sont toujours obtenus, avec systématiquement un maximum pour 2 équivalents de Tb(III). Le signal est cette fois nettement plus intense, environ 10 fois plus que le signal maximal observé dans le cas du ligand modèle L1. Le processus d'upconversion a donc été caractérisé plus précisément dans ces conditions.

C) Caractérisation du processus d'upconversion

Pour commencer, le complexe dinucléaire de Lu(III), optiquement silencieux, a été titré par le Tb(III) dans des conditions similaires, avec chauffage à 60°C. L'excitation à 980 nm mène à une absence d'émission dans la plage du spectre visible correspondant au domaine d'émission du Tb(III) (**Figure 1 Annexes Chap. IV**). Ceci confirme que les résultats précédents ne sont pas liés à une sensibilisation du Tb(III) par une excitation indirecte du ligand, et démontre clairement l'implication de l'Yb(III) dans le phénomène observé.

Puis l'intensité du signal d'upconversion en fonction du pD a été mesurée (pour rappel, $pD = pH_{mesuré} + 0,4$).¹³ Cette expérience a été réalisée à partir d'un batch d'une solution de complexe [Yb₂L₂] dans D₂O contenant 2 équivalents de Tb(III) après 10 jours à 60°C, solution pour laquelle le signal maximal est observée. Les résultats de ce titrage sont décrits au sein de la **Figure IV.6b**. A partir de pD 7, le signal augmente, jusqu'à un maximum obtenu pour un pD de 8,6, puis diminue lentement après.

Cette même solution, à un pD de 8,6, a été utilisée afin de mesurer l'intensité du signal d'upconversion en fonction de la puissance du laser. Le tracé logarithmique (log/log plot) correspondant est représenté au sein de la **Figure IV.6a**. Une pente proche de 2 (1,96) est observée,

ce qui confirme l'implication de deux photons dans le processus, et donc qu'il s'agit bien d'un phénomène d'upconversion.

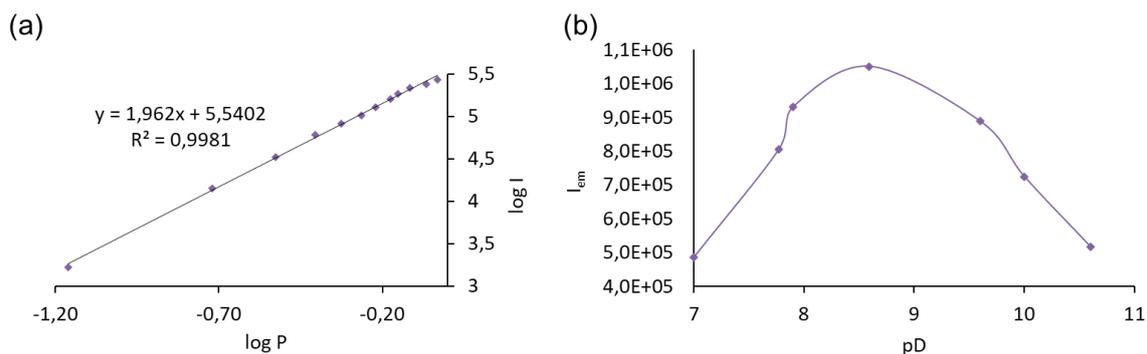


Figure IV.6. (a) Tracé log/log de l'intensité émise par le Tb(III) à 545 nm en fonction de l'intensité d'excitation du laser à 980 nm pour une solution à 1,06 mM de $[Yb_2L2]$ dans D_2O contenant 2 équivalents de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\lambda_{exc} = 980$ nm) après 10 jours à 60°C. (b) Evolution de l'intensité du signal d'UC en fonction du pD pour une solution à 1,06 mM de $[Yb_2L2]$ dans D_2O contenant 2 équivalents de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W) après 10 jours à 60°C.

Finalement, l'étude de cet échantillon a également permis d'évaluer le rendement quantique d'upconversion, correspondant au ratio entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés (Chap. II § V et Experimental part § Materials and methods). Cette valeur a été calculée à $9,0 \times 10^{-7}$ ($\pm 20\%$) pour une solution de complexe $[Yb_2L2]$ contenant 2 équivalents de Tb(III), à un pD de 8,6 et avec une excitation à 980 nm à l'aide d'un laser d'une puissance de $10,8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Elle est environ 4 fois plus élevée que celle obtenue dans le cas du ligand modèle **L1** ($2,1 \times 10^{-7}$, D_2O , pD 8,3, $P_{980} = 1,08$ W) et donc environ 60 fois plus importante que dans le cas de l'exemple déjà observé au sein du laboratoire et décrit dans la littérature ($1,4 \times 10^{-8}$, D_2O , pD 6,9, $P_{980} = 1,08$ W).¹

Ce résultat est prometteur, notamment pour l'observation de l'upconversion dans l'eau pure. Cependant, il semblerait que la distribution des lanthanides attendue, 2 cations Yb(III) pour 1 cation Tb(III), ne soit pas celle observée, le maximum étant obtenu pour une stœchiométrie de 4 métaux pour 1 ligand. De plus, la nécessité d'un chauffage si important a rapidement engendré des questionnements quant à des possibles échanges de cations au sein du complexe et donc des unités macrocycliques tacn. De nombreuses investigations ont donc été réalisées afin de mieux comprendre les assemblages impliqués dans ce processus.

D) Détermination de l'assemblage impliqué dans le processus d'upconversion

Le phénomène d'échanges de cations a été étudié grâce à des études de spectrométrie de masse, selon la méthode d'ionisation par électrospray (ESI). Une solution de complexe dinucléaire $[Yb_2L2]$ dans D_2O contenant 2 équivalents de Tb(III) a été préparée et le spectre de masse a été mesuré avant chauffage, en mode négatif.

Dans ces conditions, le signal d'upconversion est faible et le complexe dinucléaire d'Yb(III) [Yb₂L₂] est exclusivement observé sur le spectre correspondant (**Figure IV.7**). En effet, le spectre de masse présente un pic principal pour m/z = 1707,29 correspondant au complexe mono-chargé [Yb₂L₂]⁻, qui est également retrouvé sous sa forme di-chargée [Yb₂L₂]²⁻ pour m/z = 854,15. A ce stade, aucun échange de cation n'a pu être mis en évidence.

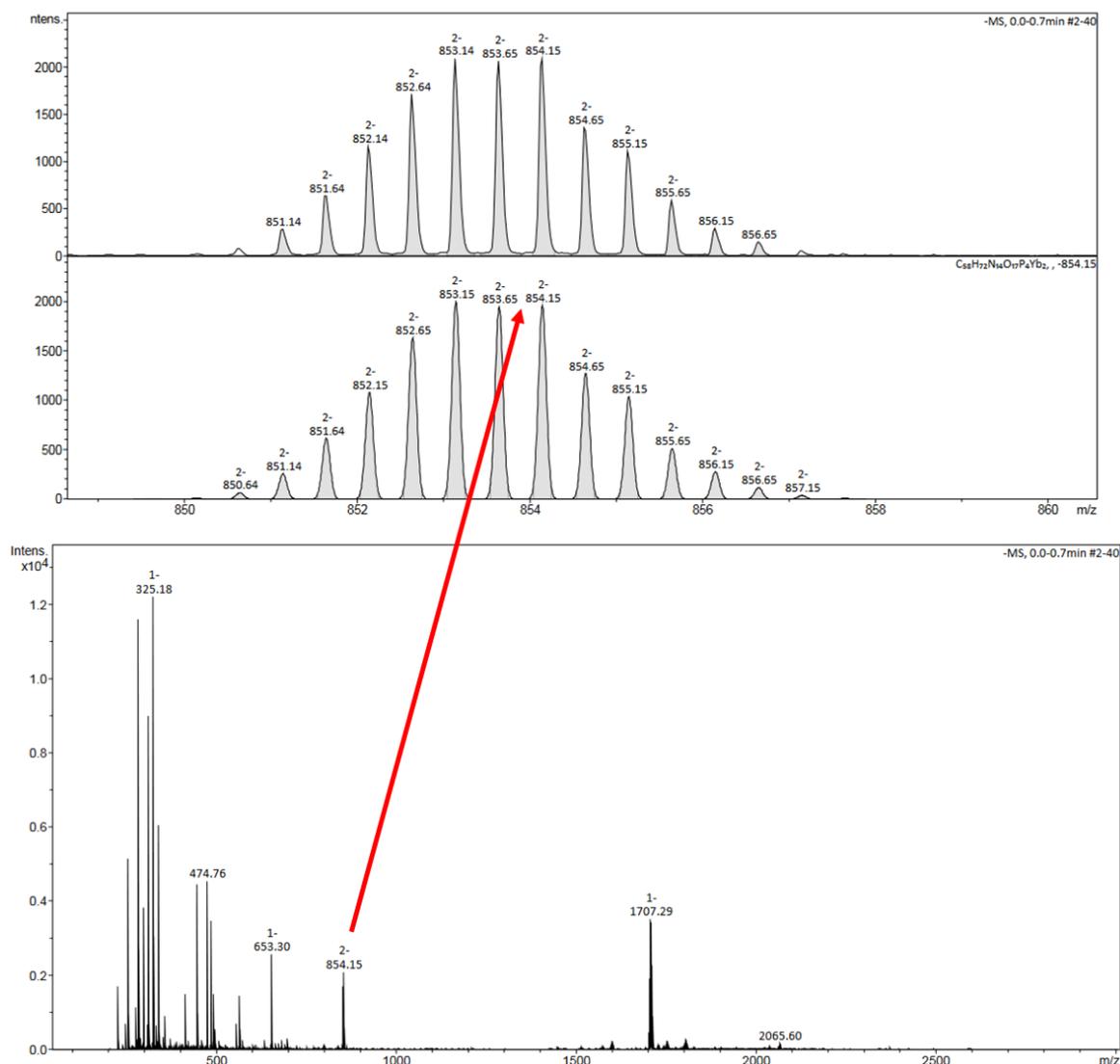


Figure IV.7. Spectre de masse (ESI) d'une solution contenant le complexe [Yb₂L₂] et 2 équivalents de Tb(III) avant chauffage. Zoom : En haut : distribution isotopique mesurée et en bas : calculée.

Ensuite, le même échantillon est chauffé à 60°C pendant 1 mois. Le signal d'upconversion est mesuré et correspond au maximum obtenu après 10 jours de chauffage. Cependant, cette fois, le spectre de masse indique des résultats particulièrement intéressants et indicatifs des échanges de cations qui se produisent au sein du complexe. En effet, comme le montre la **Figure IV.8**, trois

complexes avec des distributions différentes de cations sont formés. Le pourcentage de présence de ces différentes entités a été déterminé en émettant l'hypothèse que l'énergie d'ionisation de l'Yb(III) et celle du Tb(III) sont identiques au sein du complexe. Bien sûr, il convient d'interpréter ces résultats avec prudence, car il est généralement difficile de quantifier de manière précise les données obtenues par spectrométrie de masse. Ici, ces études indiquent un mélange constitué de 55% du complexe dinucléaire d'Yb(III), qui reste donc majoritaire, de 10% d'un complexe dinucléaire de Tb(III) mais également de la formation de 35% d'un complexe hétéropolynucléaire [TbYbL2].

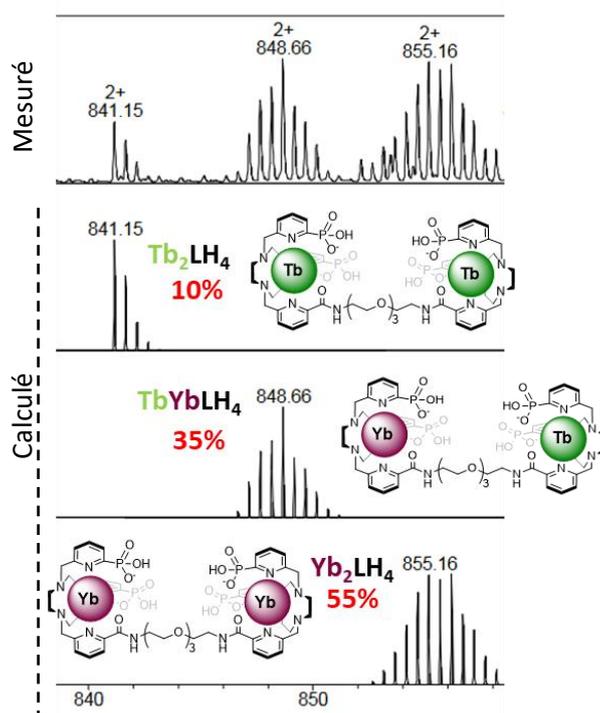


Figure IV.8. Spectre de masse (ESI) d'une solution contenant le complexe [Yb₂L₂] et 2 équivalents de Tb(III) après 1 mois à 60°C et représentation des différents complexes dinucléaires détectés.

De plus, des espèces constituées de 3 métaux pour 1 ligand ont également pu être identifiées (**Figure IV.9**), avec différentes distributions des cations. Ici aussi, les pourcentages de chacune de ces espèces ont été calculés et montrent une répartition globalement similaire à celle des complexes dinucléaires caractérisés avec 50% d'un complexe trinucéaire d'Yb(III), 13% d'un complexe [Tb₂YbL₂] et 37% d'un complexe [TbYb₂L₂]. Concernant ce dernier, il est difficile de prédire si ce sont 2 équivalents d'Yb(III) qui sont coordonnés au sein des unités tacn ou s'il s'agit d'1 équivalent de chaque cation, Yb(III) et Tb(III), ces deux options étant représentées au sein de la **Figure IV.9** pour le pic à $m/z = 933.11$. Cependant, les résultats obtenus dans le cas des espèces dinucléaires (**Figure IV.8**) indiquent la présence de 35% de complexe hétéropolynucléaire [TbYbL₂].

Cette donnée semble donc jouer en faveur de la formation de l'assemblage trinucéaire à partir du complexe où deux cations différents sont coordonnés au sein des unités macrocycliques, donc l'option représentée à gauche sur la **Figure IV.9**. En revanche, les espèces constituées de 4 métaux pour 1 ligand n'ont pas pu être observées dans ces conditions, la méthode d'ionisation n'étant probablement pas suffisamment douce pour le permettre. Cela peut également indiquer que l'association du dernier cation est plus faible au sein de l'assemblage ou que l'espèce formée est neutre. Mais les résultats présentés au sein du chapitre précédent, notamment lors des différents titrages spectroscopiques, confirment la formation d'espèces de telles stœchiométries Ln:L 4:1. Il est donc fort probable que cela soit de nouveau observé ici.

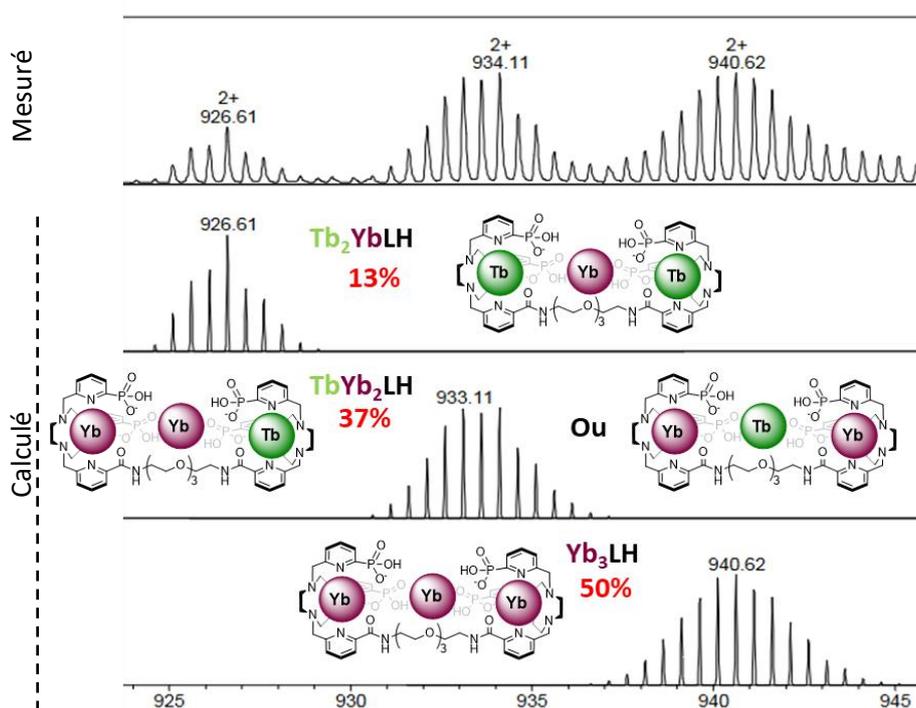


Figure IV.9. Spectre de masse (ESI) d'une solution contenant le complexe $[Yb_2L2]$ et 2 équivalents de $Tb(III)$ après 1 mois à $60^\circ C$ et représentation des différents complexes trinucéaires observés.

Ces résultats suggèrent également que le complexe dinucéaire d' $Yb(III)$ $[Yb_2L2]$ est thermodynamiquement plus stable que celui du $Tb(III)$. En effet, après un mois à $60^\circ C$, il reste majoritaire ($\sim 50\%$) et seule une faible proportion de complexe dinucéaire de $Tb(III)$ ($\sim 10\%$) est observée.

Ces études confirment tout de même des échanges de cations importants au sein du complexe, liés au chauffage de la solution. Toutefois, il semblerait que ce phénomène soit favorable à l'obtention d'un signal intense d'upconversion. De nombreuses expériences spectroscopiques ont donc été effectuées afin de mieux comprendre la contribution des différents ions dans ce processus.

Pour commencer, le complexe dinucléaire de Tb(III) [Tb₂L2] a été titré par une solution d'ions Yb(III), de 0 à 2 équivalents, dans les conditions habituelles, c'est-à-dire à température ambiante et en solution concentrée (~ 1 mM) dans D₂O. La **Figure IV.10** indique les résultats obtenus au fur et à mesure des ajouts d'Yb(III).

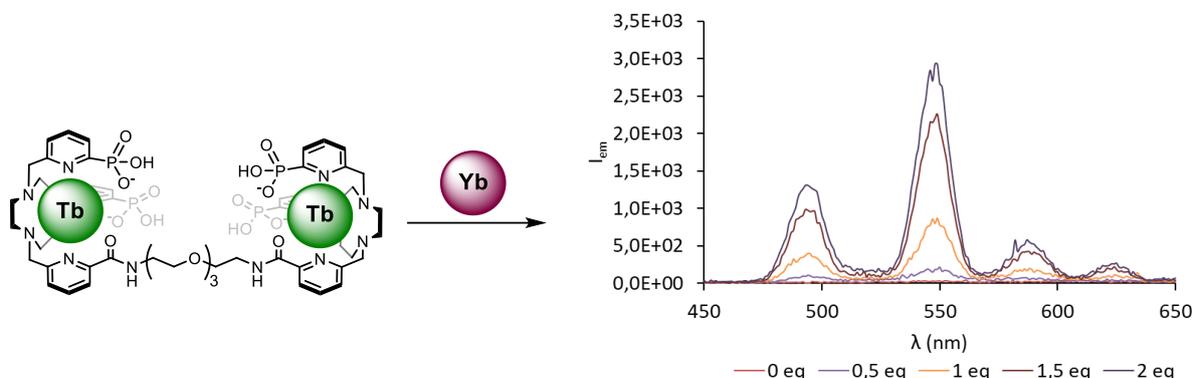


Figure IV.10. Spectres d'émission mesurés lors du titrage par YbCl₃·6H₂O d'une solution 1,48 mM de [Tb₂L2] dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

L'excitation à 980 nm au cours de ce titrage permet d'observer un signal d'upconversion avec l'émission caractéristique du Tb(III). Cependant, le signal est nettement moins intense que ce qui a pu être obtenu précédemment et cet assemblage, où les 2 équivalents de Tb(III) sont coordonnés au sein des unités tacn et les 2 équivalents d'Yb(III) sont ajoutés ultérieurement, ne semble pas être celui à l'origine du signal le plus intense. De plus, le chauffage de cette solution ne mène pas à une augmentation de l'intensité, ce qui indique que les échanges de cations sont certainement moins importants dans ces conditions et ne permettent pas de retrouver la même distribution des différents complexes.

Ensuite, afin de mieux appréhender l'implication des cations non coordonnés au sein des unités tacn, 1 équivalent de chaque cation Tb(III) et Yb(III) ont été ajoutés, simultanément, à une solution de complexe dinucléaire de Lu(III), optiquement silencieux. Le signal a ensuite été suivi dans le visible après excitation à 980 nm (**Figure IV.11**).

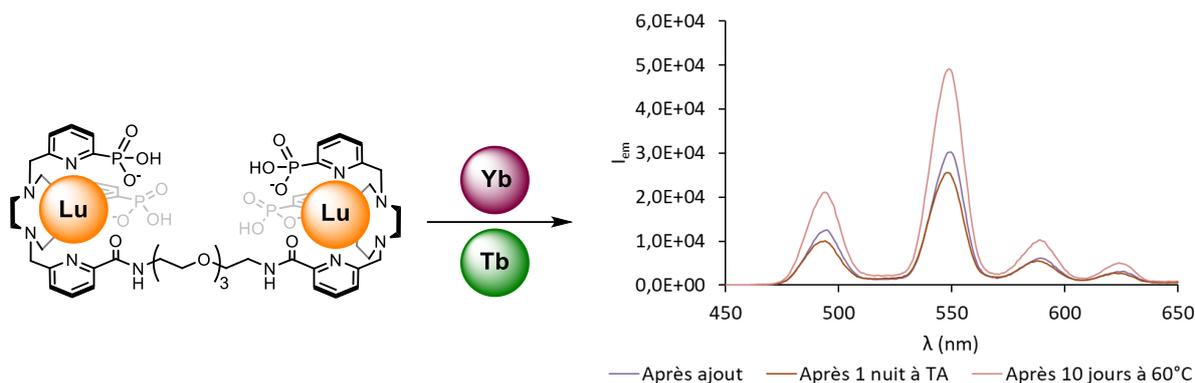


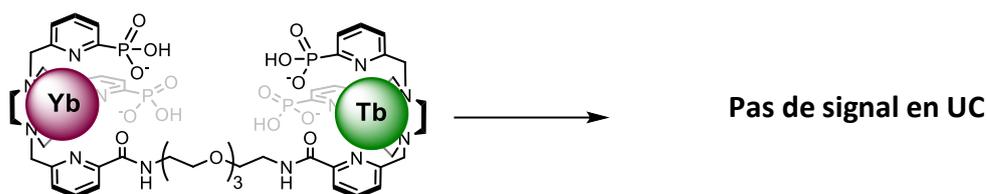
Figure IV.11. Spectres d'émission mesurés lors de l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) et 1 équivalent de Tb(III) simultanément à une solution 1,10 mM de $[Lu_2L2]$ dans D_2O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans), après l'ajout, après une nuit à TA et après 10 jours à 60°C.

Directement après l'ajout, un signal d'upconversion plutôt intense est observé, bien qu'il ne soit toujours pas aussi intense que le signal maximal observé. Il semblerait donc que des transferts d'énergie soient possibles entre les cations non coordinés au sein des macrocycliques. De plus, cela indique également qu'une distribution 1:1 de chacun des cations est plutôt favorable à l'observation de l'upconversion, ce qui peut être contre-intuitif lorsque le mécanisme de sensibilisation coopérative est considéré. En effet, il serait plus cohérent qu'un nombre plus important de cations donneurs par rapport au cation accepteur soit plus avantageux. Pourtant, ce résultat a toujours été observé.¹ Après chauffage pendant 10 jours à 60°C, l'intensité est presque doublée, ce qui peut de nouveau suggérer des échanges de cations au sein du complexe.

D'après les résultats obtenus au cours de ces deux expériences spectroscopiques, il est possible d'imaginer que la contribution des ions complexés au sein des unités tacn est importante, mais doit être accompagnée de celle des 2 équivalents de cations supplémentaires, certainement coordinés via l'espaceur et les bras pendants phosphonates pour former un assemblage Ln_4L2 .

Compte tenu de ces études, il a ensuite été envisagé de travailler à partir d'un complexe hétéropolynucléaire $[TbYbL2]$. La synthèse et la purification d'un tel complexe étant difficile du fait que les propriétés de coordination de ces deux lanthanides soient très proches, celui-ci a été préparé directement *in situ* à partir d'une solution de ligand dans D_2O . Un premier équivalent d'Yb(III) est ajouté et la solution est agitée pendant 30 minutes, suivi de l'ajout d'1 équivalent de Tb(III). A ce stade, aucun signal en upconversion n'est observé et le spectre de masse est mesuré (**Figure IV.12**).

(a)



(b)

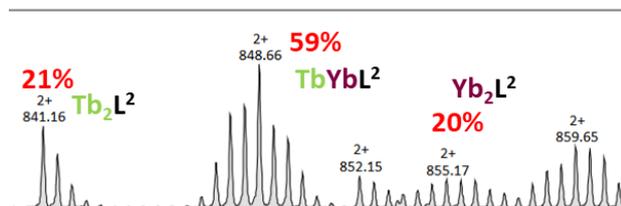


Figure IV.12. (a) Test d'observation d'un signal d'upconversion à partir d'une solution contenant un complexe hétéropolynucléaire [TbYbL₂]. (b) Spectre de masse (ESI) d'une solution préparée à partir du ligand L₂ suivi de l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) et d'1 équivalent de Tb(III) et mise en évidence de la formation du complexe hétéropolynucléaire.

Le complexe hétéropolynucléaire est majoritairement formé, à environ 60% mais est complété par la présence d'environ 20% de chacun des deux autres complexes homodinucléaires. Cependant, à ce stade, il est difficile d'envisager une purification. En effet, malgré différentes tentatives d'optimisation par HPLC, il n'a pas été possible de trouver une méthode permettant de séparer ces différents complexes.

Plusieurs expériences ont donc été menées à partir de cette solution. Tout d'abord, à ce complexe hétéropolynucléaire, 2 équivalents d'Yb(III) ont été ajoutés, l'un après l'autre. Les résultats obtenus sont décrits au sein de la **Figure IV.13** ci-dessous.

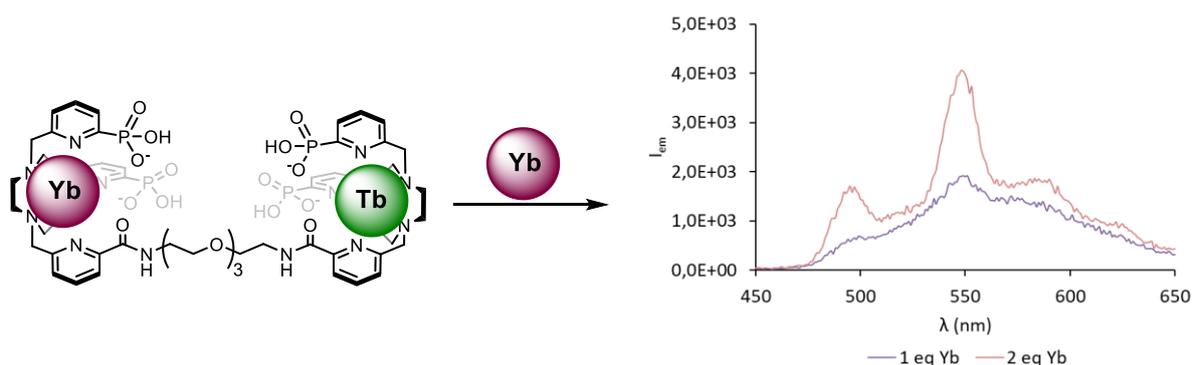


Figure IV.13. Spectres d'émission mesurés lors de l'ajout d'Yb(III) à une solution contenant le complexe hétéropolynucléaire à 1,21 mM dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Comme il est possible de le constater, après l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) les bandes caractéristiques du Tb(III) se confondent dans un signal très élargi.

Ce dernier rappel le signal obtenu dans le cas d'un mécanisme de luminescence coopérative, obtenu à partir de l'Yb(III) seul (Chap.II § V).^{3,7}

L'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) supplémentaire permet de mieux distinguer l'émission typique du Tb(III), avec la bande centrée à 545 nm qui se détache mieux du signal. La ligne de base reste toutefois très élevée. Le fait que le signal du Tb(III) soit mieux défini après l'ajout d'un second équivalent d'Yb(III) peut s'expliquer par la formation d'un assemblage favorable au transfert d'énergie et aux rapprochements des différents cations impliqués lorsque 4 métaux sont ajoutés. La même expérience a été réalisée mais cette fois avec 2 équivalents de Tb(III) ajoutés sur le complexe hétéropolynucléaire (**Figure IV.14**).

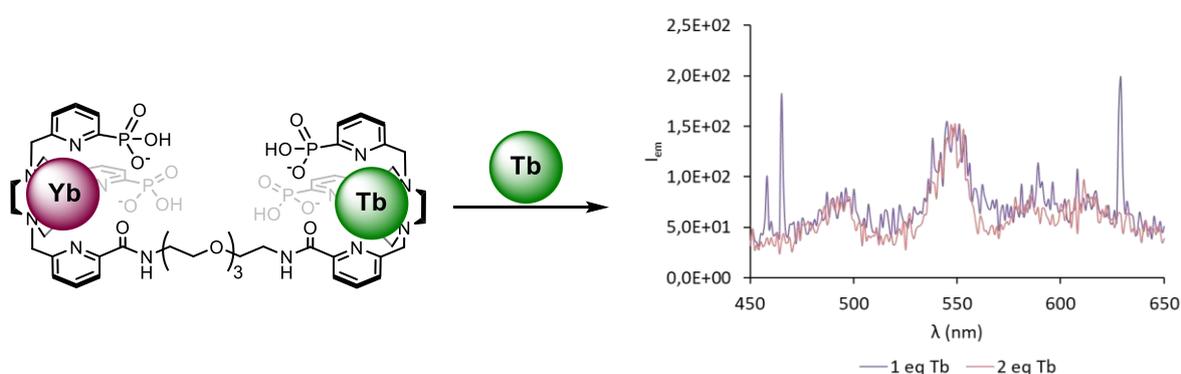


Figure IV.14. Spectres d'émission mesurés lors de l'ajout de Tb(III) à une solution contenant le complexe hétéropolynucléaire à 1,21 mM dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Dans ces conditions, un signal très faible est observé. La meilleure distribution implique donc certainement un mélange des deux cations afin de favoriser la formation de l'assemblage, le transfert d'énergie et les proportions propices de donneurs et d'accepteurs.

Le meilleur signal étant observé pour 2 équivalents de Tb(III) ajoutés pour un complexe dinucléaire d'Yb(III), l'idée suivante consistait à reproduire ces conditions en ajoutant 1 équivalent supplémentaire de chacun de ces cations à la solution contenant le complexe hétéropolynucléaire [TbYbL2]. La première approche réalisée est résumée au sein de la **Figure IV.15**. Les deux cations ont été introduit dans le milieu l'un après l'autre, en commençant par l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) suivi d'1 équivalent de Tb(III).

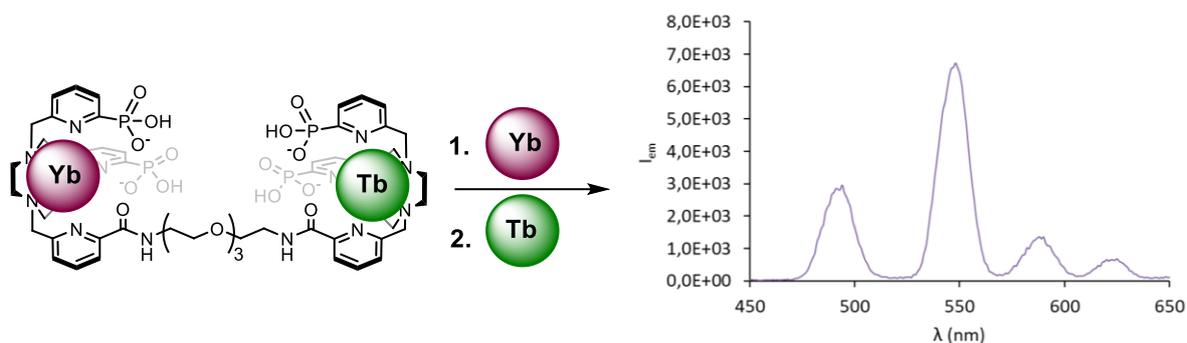


Figure IV.15. Spectre d'émission mesuré lors de l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) puis d'1 équivalent de Tb(III) l'un après l'autre à une solution contenant le complexe hétéropolynucléaire à 0,88 mM dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Ces conditions ne permettent visiblement pas de reproduire le signal maximal observé après chauffage. Ainsi, la même expérience a été refaite mais cette fois en inversant l'ordre d'ajout des cations, le Tb(III) étant alors introduit en premier. Les résultats obtenus sont représentés au sein de la **Figure IV.16**.

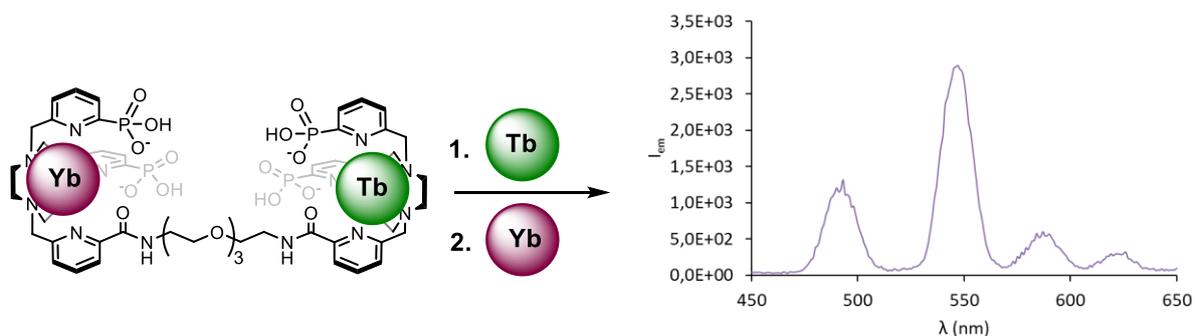


Figure IV.16. Spectre d'émission mesuré lors de l'ajout d'1 équivalent de Tb(III) puis d'1 équivalent d'Yb(III) l'un après l'autre à une solution contenant le complexe hétéropolynucléaire à 1,40 mM dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Cette fois, le signal d'upconversion obtenu est encore plus faible que lors de l'expérience précédente. Une dernière tentative a donc été effectuée à partir de cette solution : les deux cations Yb(III) et Tb(III) ont été ajoutés simultanément à la solution de complexe hétéropolynucléaire et le signal d'upconversion a de nouveau été mesuré (**Figure IV.17**).

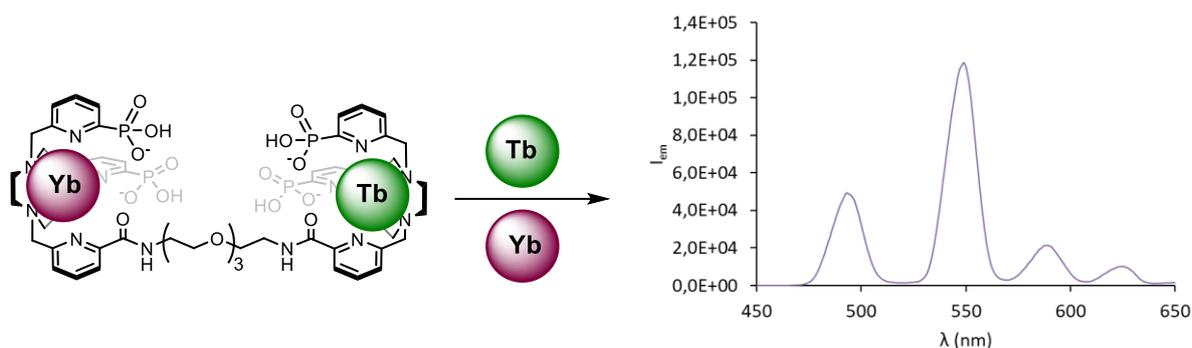


Figure IV.17. Spectre d'émission mesuré lors de l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) et d'1 équivalent de Tb(III) simultanément à une solution contenant le complexe hétéropolynucléaire à 1,21 mM dans D_2O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Cette fois, les conditions employées permettent d'obtenir un signal d'upconversion intense, du même ordre de grandeur que celui observé après chauffage. Il semble donc que l'ajout simultané des deux cations permettent d'avantager une distribution de ces derniers favorables pour l'upconversion. Cette expérience a été reproduite de nombreuses fois et le même résultat est toujours obtenu, avec un signal d'upconversion intense.

Afin de vérifier la contribution de ces 4 cations pour le processus, d'autres expériences ont été réalisées en faisant entrer en scène le Lu(III), optiquement silencieux. En effet, cela permettra de comprendre si certains ions sont impliqués seulement dans la mise en place de l'assemblage et non dans le transfert d'énergie.

Pour commencer, le second équivalent de Tb(III) a été remplacé par 1 équivalent de Lu(III), ajouté simultanément avec le second équivalent d'Yb(III). L'excitation à 980 nm mène à un signal d'upconversion exposé au sein de la **Figure IV.18**.

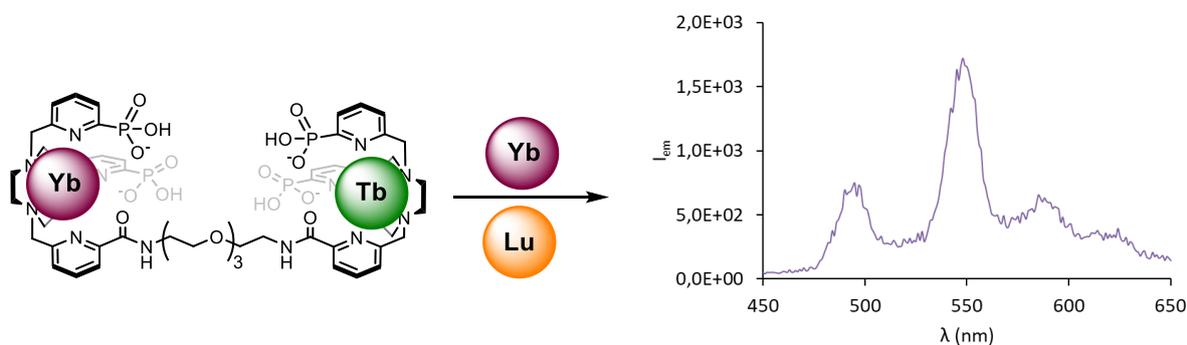


Figure IV.18. Spectre d'émission mesuré lors de l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) et d'1 équivalent de Lu(III) simultanément à une solution contenant le complexe hétéropolynucléaire à 0,99 mM dans D_2O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

L'intensité de ce signal est relativement faible et la ligne de base est de nouveau élevée avec certainement de nouveau une contribution d'un mécanisme de luminescence coopérative, qui mène à une large bande d'émission. Un second essai a donc été réalisé en remplaçant cette fois le 1^{er} équivalent de Tb(III), celui coordonné au sein de l'unité tacn (**Figure IV.19**). Le signal obtenu est du même ordre de grandeur mais nettement mieux défini, sans contribution supplémentaire d'un mécanisme de luminescence coopérative.

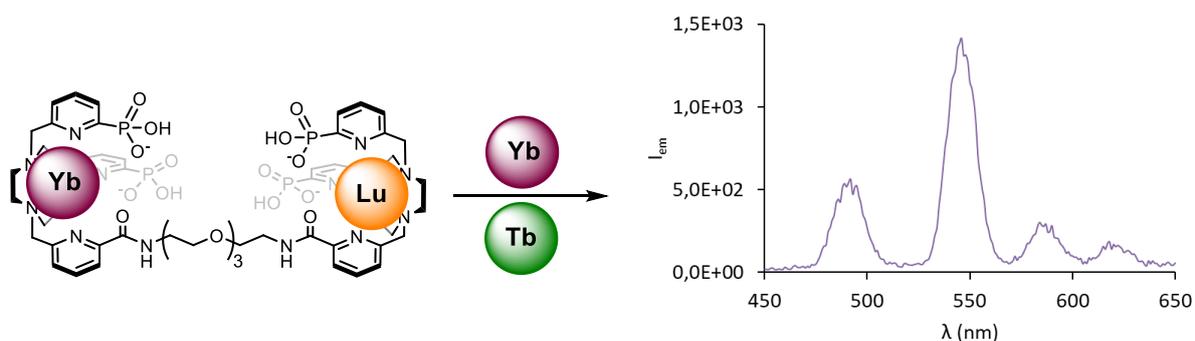


Figure IV.19. Spectre d'émission mesuré lors de l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) et d'1 équivalent de Tb(III) simultanément à une solution contenant un complexe hétéropolynucléaire [LuYbL2] à 0,99 mM dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

L'ensemble de ces résultats semblent confirmer l'importance des 4 cations avec une distribution correspondant à 2 équivalents de chacun des deux lanthanides. Ces expériences ont aussi permis de mettre en évidence l'importance de la coordination d'un équivalent de chaque lanthanide au sein des unités tacn et de l'ajout supplémentaire d'un équivalent de chacun, certainement coordonnés grâce aux fonctions phosphonates et à l'espaceur utilisé. Il semblerait que l'assemblage ainsi formé offre une protection suffisante, notamment du second Yb(III) vis-à-vis des molécules de solvant environnantes. Ainsi, l'édifice résultant imaginé à l'heure actuelle est celui représenté au sein de la **Figure IV.20**.

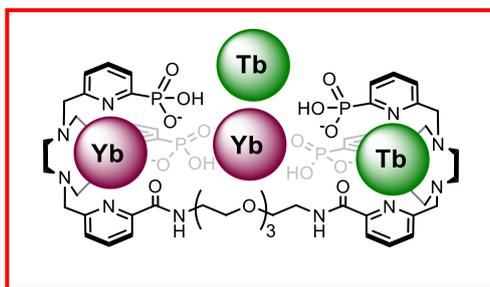


Figure IV.20. Représentation de l'assemblage présumé responsable du signal intense d'upconversion à partir du ligand L2.

Il peut être contre-intuitif que ce dernier implique le même nombre de cations donneurs que d'accepteurs, si l'on considère le mécanisme de sensibilisation coopérative présenté au sein du chapitre I et évoqué de nouveau au début de ce chapitre (Chapitre IV § I). Cependant, ce résultat est régulièrement observé, y compris dans le cas de résultats antérieurs,¹ et il confirme que les subtilités de ces différents mécanismes ne sont pas encore tout à fait comprises.

De plus, dans ces conditions il a également été possible d'observer l'upconversion dans l'eau, comme le démontre la **Figure IV.21**. Un rendement quantique a été calculé à partir de cet échantillon dans H₂O, dont la valeur est de $1,5 \times 10^{-9}$ ($\pm 20\%$) à un pH de 8,4. Ce dernier reste faible mais est comparable à de nombreux systèmes à l'échelle moléculaire, observés dans des solvants organiques et non dans l'eau, par exemple au sein de complexes d'Er(III) en solution dans l'acétonitrile.¹⁴ Il s'agissait de l'objectif principal de ce projet, qui a donc pu être atteint.

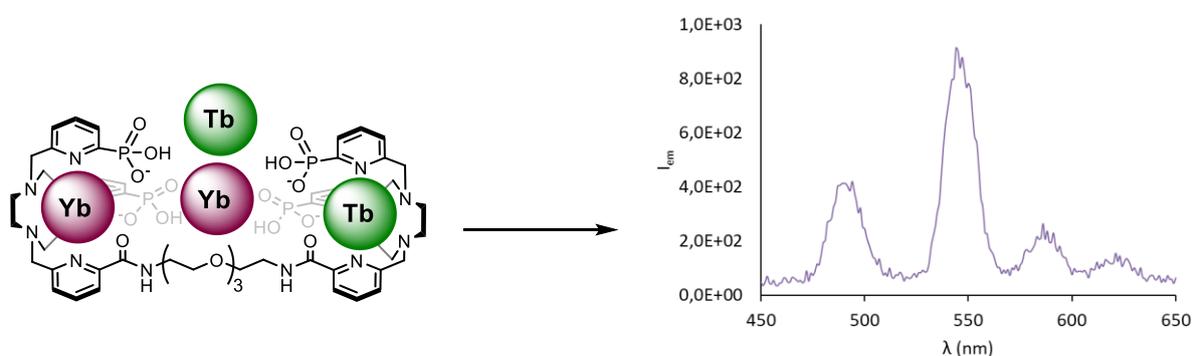


Figure IV.21. Spectre d'émission mesuré lors de l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) et d'1 équivalent de Tb(III) simultanément à une solution contenant le complexe hétéropolynucléaire à 1,35 mM dans H₂O à pH 8,4 ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 30 scans).

Avec l'identification du système le plus prometteur pour l'upconversion, il est maintenant possible d'entreprendre des étapes d'optimisation visant à améliorer encore davantage ses performances. En effet, compte tenu des résultats présentés au sein du chapitre III (Chap. III § IV), les premières sphères de coordination des 3^{ème} et 4^{ème} cations impliqués au sein de cet assemblage sont complétées par deux et six molécules d'H₂O respectivement. Ces tentatives d'optimisation ont donc été réalisées notamment via l'ajout d'espèces susceptibles de compléter la sphère de coordination des lanthanides et donc d'éloigner les molécules de solvant des cations non coordonnés dans les unités tacn.

E) Tentatives d'optimisation du signal

Plusieurs approches pour l'optimisation du signal à partir de ce système ont donc été envisagées et sont présentées ci-après. Des solutions de complexe hétéropolynucléaire $[\text{Yb}_2\text{Tb}_2\text{L}_2]$ dans D_2O ont été préparées et la solution résultante a été titrée dans différentes conditions.

1. Titrage par l'EDTA

L'EDTA est connu pour ses propriétés de chélation des lanthanides, permettant un nombre de coordination de 6, via quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'azote. L'idée est donc de l'utiliser afin de protéger davantage les lanthanides impliqués et ainsi permettre une augmentation du temps de vie de l'état excité de ces derniers. Les résultats obtenus au cours du titrage par l'EDTA sont représentés au sein de la **Figure IV.22**.

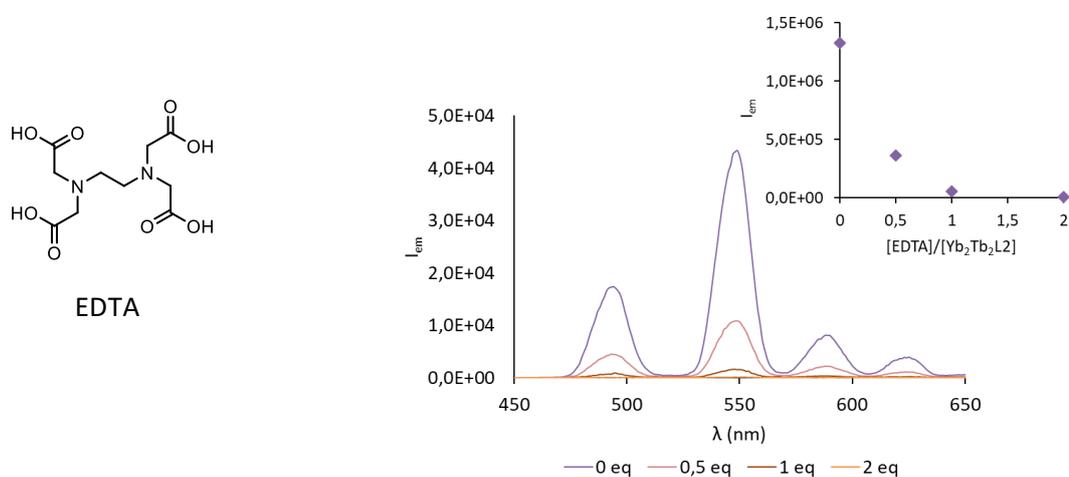


Figure IV.22. Spectres d'émission mesurés lors de l'ajout d'EDTA à une solution contenant le complexe hétéropolynucléaire à 0,56 mM dans D_2O et 1 équivalent supplémentaire de chaque cation Yb(III) et Tb(III) ($\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$, $P_{980} = 1,08 \text{ W}$, 10 scans). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{EDTA}]/[\text{Yb}_2\text{Tb}_2\text{L}_2]$.

L'ajout de 0,5 équivalent d'une solution d'EDTA dans D_2O entraîne une diminution drastique de l'intensité du signal qui se poursuit lors de l'ajout supplémentaire d'équivalents, jusque 2 équivalents ajoutés où le signal devient presque inexistant. Ce phénomène peut certainement s'expliquer par une complexation trop importante des lanthanides par l'EDTA, ce qui détruit les assemblages, éloigne donc les cations impliqués et ne permet plus le transfert d'énergie. En d'autres termes, la forte affinité de l'EDTA pour les lanthanides conduit à une désactivation du processus d'upconversion. Cela met en évidence un manque de stabilité de l'assemblage formé, en présence d'un autre agent de complexation. Il est notamment probable que la coordination des cations via l'espaceur ne soit pas suffisamment forte.

2. Titration par l'acide salicylique

Une expérience équivalente a été réalisée, cette fois en ajoutant de l'acide salicylique à la solution contenant l'assemblage responsable du signal intense d'upconversion. Ce dernier est choisi car il s'agit d'un ligand bidentate dont l'acide carboxylique est déprotoné à pH neutre ($pK_a \sim 3$), il offre donc des propriétés de coordination intéressantes dans ce contexte. Comme il est possible de le constater au sein de la **Figure IV.23**, le signal augmente sensiblement après l'ajout d'un équivalent puis n'évolue que très peu lors d'ajouts supplémentaires.

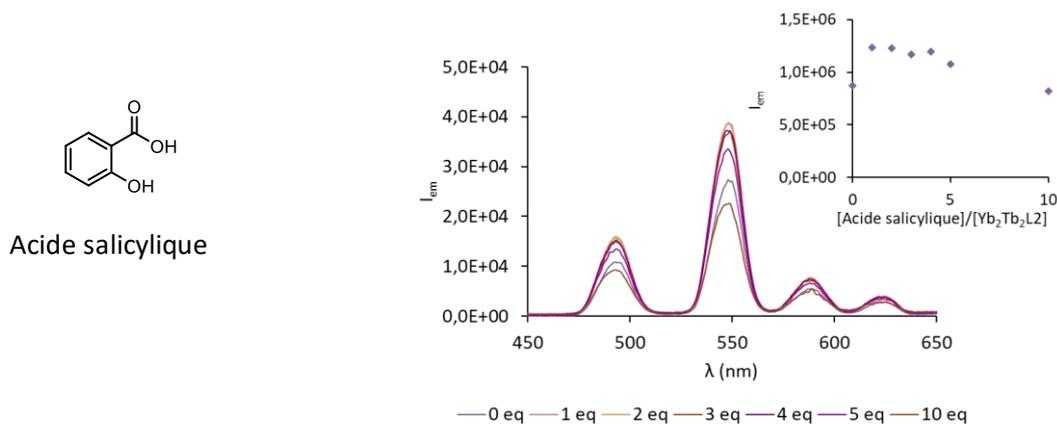


Figure IV.23. Spectres d'émission mesurés lors de l'ajout d'acide salicylique à une solution contenant le complexe hétéropolynucléaire à 0,49 mM dans D_2O et 1 équivalent supplémentaire de chaque cation Yb(III) et Tb(III) ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[Acide\ salicylique]/[Yb_2Tb_2L_2]$.

Il semble donc que l'acide salicylique soit un moins bon agent chélateur des ions utilisés ici, par rapport à l'EDTA. En revanche, l'ajout d'1 équivalent de ce ligand permet d'augmenter l'intensité du signal d'environ un facteur 2, ce qui n'est pas négligeable. Cela peut ainsi suggérer sa coordination aux cations relativement peu protégés, permettant ainsi d'éloigner les molécules de solvant de leur première sphère de coordination.

3. Titration avec NaF

Les expériences similaires menées avec le fluorure de sodium (NaF) ont produit des résultats différents. Un premier titrage a été réalisé en ajoutant des quantités de NaF allant de 0 à 10 équivalents, mais dans ces conditions, l'évolution du signal n'était pas significative. Le titrage a donc été reproduit avec des quantités plus importantes de NaF (de 0 à environ 350 équivalents). Cette fois, l'ajout progressif de NaF a entraîné une amélioration notable de l'intensité du signal d'upconversion, notamment après l'ajout de 200 équivalents de NaF (**Figure IV.24**). Cela peut s'expliquer par la coordination des ions fluorures aux lanthanides, ce qui permet de compléter la première sphère de coordination de ces cations et donc d'en éloigner les molécules de solvant.

Ainsi, le temps de vie de l'état excité augmente, ce qui renforce la probabilité d'atteindre l'état excité supérieur requis pour l'upconversion.

Cependant, au fur et à mesure des ajouts, la solution est devenue trouble. Cela peut suggérer notamment la formation d'entités de taille supérieure, comme des nanoparticules et il est possible que l'augmentation du signal s'accompagne donc d'un phénomène de diffusion. Cependant, ces espèces n'ont pas pu être caractérisées plus précisément, les études réalisées en DLS (Dynamic Light Scattering) pour déterminer la taille des espèces en solution n'étant pas probantes.

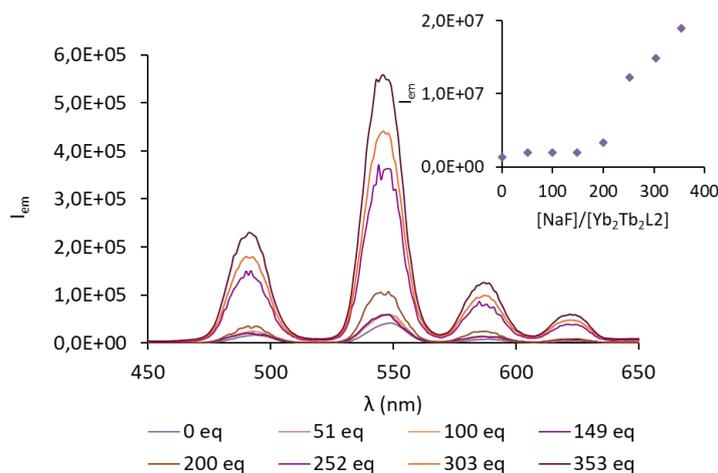


Figure IV.24. Spectres d'émission mesurés lors de l'ajout de NaF à une solution contenant le complexe hétéropolynucléaire à 1,19 mM dans D₂O et 1 équivalent supplémentaire de chaque cation Yb(III) et Tb(III) ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans). Encart : : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[NaF]/[Yb_2Tb_2L_2]$.

Ainsi, l'ajout de certains agents chélateurs a révélé leur impact sur le processus d'upconversion, mettant en lumière la complexité des interactions au sein de ce système. Alors que l'EDTA semble inhiber le transfert d'énergie en complexant excessivement les lanthanides impliqués dans le phénomène, l'ajout de fluorure semble, lui, favoriser le processus en facilitant le transfert d'énergie, certainement grâce à l'éloignement des molécules d'eau. Les résultats obtenus pour ce système Yb/Tb étant prometteurs, il était intéressant ensuite d'élargir cette perspective en étudiant l'upconversion à partir d'autres combinaisons de lanthanides.

F) Upconversion avec d'autres lanthanides

Le meilleur système étant obtenu à partir de quatre métaux pour un ligand, plusieurs essais d'upconversion dans ces conditions ont été menés, dont les résultats seront présentés au sein de cette partie. Ces expériences ont été réalisées avec des solutions préparées dans D₂O, afin de réunir les meilleures conditions pour l'observation de l'upconversion.

1. Avec l'Yb(III)

Dans le cas du ligand modèle **L1**, un signal correspondant à un mécanisme de luminescence coopérative a pu être observé par l'ajout d'Yb(III) à une solution de complexe [YbL1] (Chap II. § V). De plus, les résultats obtenus lors de l'étude du système Yb/Tb avec le ligand **L2** ont montré la contribution d'un signal élargi dans la région du visible (Chap. IV § II D). La même expérience a donc été réalisée dans le cas du ligand **L2**. Le complexe seul [Yb₂L2] en solution dans D₂O n'entraîne pas de signal d'upconversion après excitation à 980 nm, les deux ions Yb(III) étant certainement trop éloignés pour permettre un transfert d'énergie. En revanche, l'ajout de 2 équivalents d'Yb(III) supplémentaires mène de nouveau à un signal élargi caractéristique d'un phénomène de luminescence coopérative (**Figure IV.25**).

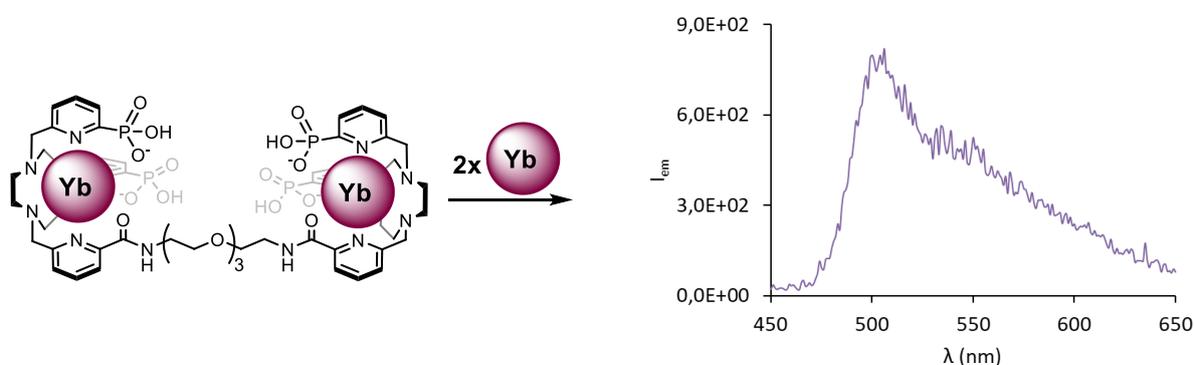


Figure IV.25. Spectre d'émission mesuré lors de l'ajout de 2 équivalents d'Yb(III) à une solution de complexe [Yb₂L2] à 0,98 mM dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Afin de confirmer le processus d'upconversion pour cette solution, l'intensité du signal a été mesurée en fonction de la puissance du laser (expérience de log/log plot). La représentation logarithmique résultante de ces mesures indique une variation presque linéaire avec une pente de 1,83, confirmant ainsi un processus d'upconversion, avec l'implication de deux photons (**Figure IV.26**).

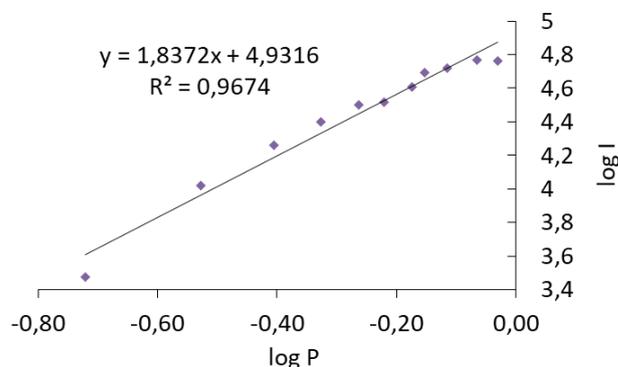


Figure IV.26. Tracé log/log de l'intensité émise par l'Yb à 500 nm en fonction de l'intensité d'excitation du laser à 980 nm pour une solution à 0,98 mM de [Yb₂L2] dans D₂O contenant 2 équivalents de YbCl₃·6H₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm).

Il s'agit également de l'un des rares exemples d'observation de la luminescence coopérative à l'échelle moléculaire en solution, le premier ayant été décrit très récemment dans la littérature au sein d'un cluster⁷ et également au sein de dimères d'Yb(III).³

2. Avec l'Ho(III)

L'Holmium Ho(III), est caractérisé par une émission verte centrée autour de 550 nm pour la transition $^5F_4, ^2S_2 \rightarrow ^5I_8$, mais également par une composante rouge centrée autour de 660 nm pour la transition $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$. A l'instar du Tb(III), de l'Er(III) ou encore du Tm(III), il constitue un excellent accepteur, par exemple associé à l'Yb(III) comme cation donneur, pour l'upconversion. Ainsi, différents matériaux basés sur la combinaison de ces ions métalliques ont été explorés avec différentes compositions et concentrations mais principalement au sein de solides ou de nanoparticules.¹⁵⁻¹⁸ Récemment, les travaux du Professeur Muralee Murugesu ont mis en évidence la possibilité d'observer l'upconversion de l'Ho(III) à l'échelle moléculaire, au sein d'un cluster $Gd_8Ho_2Yb_{10}$ en solution dans le méthanol deutéré (Figure IV.27).¹⁹

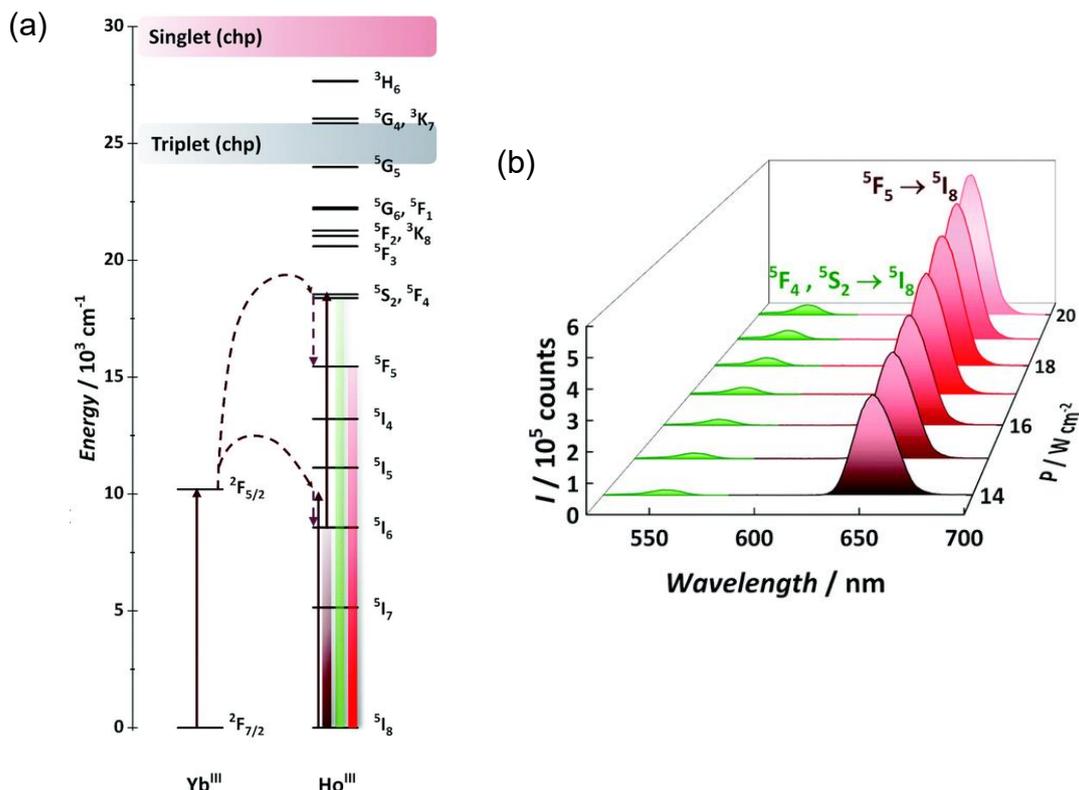


Figure IV.27. (a) Diagramme partiel des niveaux d'énergie pour un cluster $Gd_8Ho_2Yb_{10}$ montrant les niveaux d'énergie de l'Yb(III) et de l'Ho(III) (b) Spectres d'upconversion pour une solution de $Gd_8Ho_2Yb_{10}$ dans le méthanol deutéré, obtenus à 20 °C ($\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$).¹⁷

Ils ont ainsi démontré l'existence d'un transfert d'énergie de l'Yb(III) vers l'Ho(III) selon un mécanisme d'ETU représenté au sein de la Figure IV.27a, selon un processus qui favorise certainement

la transition responsable de l'émission rouge à 660 nm, dont l'intensité est beaucoup plus importante (**Figure IV.27b**).

L'Ho(III) semble donc être un bon candidat pour tester l'upconversion dans le cas du système développé au cours de ces travaux de thèse. Ainsi, sur la base des résultats obtenus dans le cas du mélange Yb/Tb, il a été envisagé de reproduire le même type d'assemblage avec ce lanthanide.

Pour ce faire, une solution de ligand dans D₂O a été préparée, à laquelle ont été ajoutés l'un après l'autre 1 équivalent d'Yb(III) puis 1 équivalent d'Ho(III) afin de former majoritairement un complexe hétéropolynucléaire [HoYbL₂]. Ensuite un ajout simultané d'un équivalent de chaque ion est réalisé. La solution résultante est excitée à 980 nm et le signal est suivi dans le domaine du visible. Comme la **Figure IV.28** le montre, les deux émissions typiques de l'Ho(III) sont observées dans ces conditions.

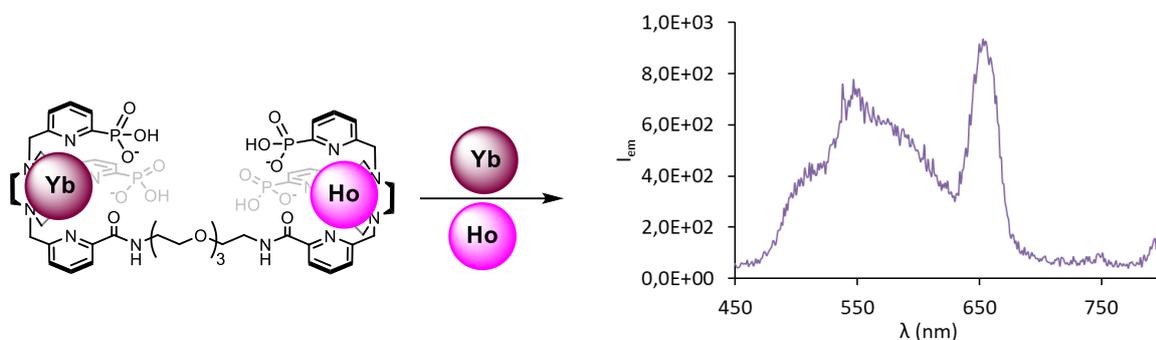


Figure IV.28. Spectre d'émission mesuré lors de l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) et d'1 équivalent d'Ho(III) simultanément à une solution contenant un complexe hétéropolynucléaire [HoYbL₂] à 1,43 mM dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

En effet, une bande centrée autour de 660 nm est visible et une bande très élargie centrée autour de 550 nm peut être constatée. L'intensité du signal n'étant pas très élevée, par comparaison à celle obtenue dans le cas du système Yb/Tb, il est probable que la contribution verte à 550 nm de l'Ho(III) coexiste avec celle de la luminescence coopérative de l'Yb(III) dans cette région. Il semblerait aussi que dans ce cas la transition responsable de l'émission rouge à 660 nm de l'Ho(III) soit favorisée par rapport à la transition liée à l'émission verte à 550 nm.

Pour prouver le processus d'upconversion pour cet assemblage, une expérience de log/log plot a également été réalisée à partir de cette solution, en mesurant l'intensité de l'émission de la transition $^5F_5 \rightarrow ^5I_1$ en fonction de la puissance du laser. La pente obtenue après le tracé logarithmique de ces valeurs, de 1,65, confirme de nouveau l'implication de deux photons (**Figure IV.29a**). L'intensité du signal d'upconversion a également été mesurée en fonction du pD de la solution.

Il est possible de constater à partir de la **Figure IV.29b** que le signal n'évolue que très peu lors de l'augmentation du pD et que le maximum est obtenu pour un pD de 6,88.

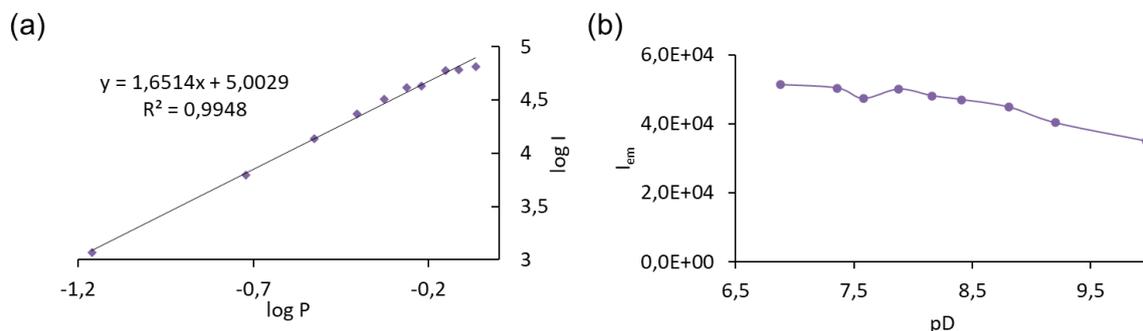


Figure IV.29. (a) Tracé log/log de l'intensité émise par l'Ho à 660 nm en fonction de l'intensité d'excitation du laser pour une solution à 1,43 mM de [HoYbL2] dans D₂O contenant 1 équivalent d'Yb(III) et 1 équivalent d'Ho(III) ($\lambda_{exc} = 980$ nm). (b) Evolution de l'intensité du signal d'UC en fonction du pD pour une solution à 1,43 mM de [HoYbL2] dans D₂O contenant 1 équivalent d'Yb(III) et 1 équivalent d'Ho(III) ($\lambda_{exc} = 980$ nm).

Ensuite, afin de vérifier si l'augmentation du nombre de cations donneurs a une influence sur l'intensité du signal, une distribution différente a aussi été étudiée. A une solution du complexe hétéropolynucléaire [HoYbL2] dans D₂O, ont été ajoutés 2 équivalents d'Yb(III) et le signal obtenu après excitation à 980 nm est représenté au sein de la **Figure IV.30**.

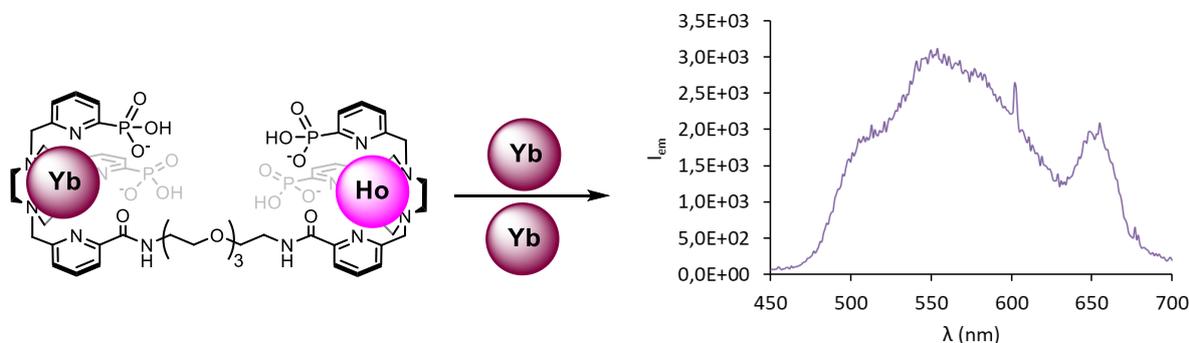


Figure IV.30. Spectre d'émission mesuré lors de l'ajout de 2 équivalents d'Yb(III) à une solution contenant un complexe hétéropolynucléaire [HoYbL2] à 1,29 mM dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Cette fois, la contribution verte à 550 nm est nettement plus importante mais certainement liée à la coexistence de deux processus : celui de l'upconversion de l'Ho(III) mais également celui de la luminescence coopérative, généralement observée lorsque le nombre de cations Yb(III) augmente. L'émission rouge centrée autour de 660 nm pour la transition $^5F_5 \rightarrow ^5I_1$ de l'Ho(III) est aussi visible.

L'intensité de ce signal a ensuite été mesurée en fonction du pD et les résultats obtenus sont décrits au sein de la **Figure IV.31** ci-dessous. Ce titrage révèle un comportement intéressant puisque lorsque le pD augmente, la contribution rouge de l'émission de l'Ho(III) augmente alors que la

contribution verte diminue. Il semblerait donc qu'en fonction du pD de la solution, un mécanisme est plus favorisé que l'autre ce qui est certainement lié à un réarrangement de l'assemblage et à la distance relative des différents cations impliqués les uns par rapport aux autres.

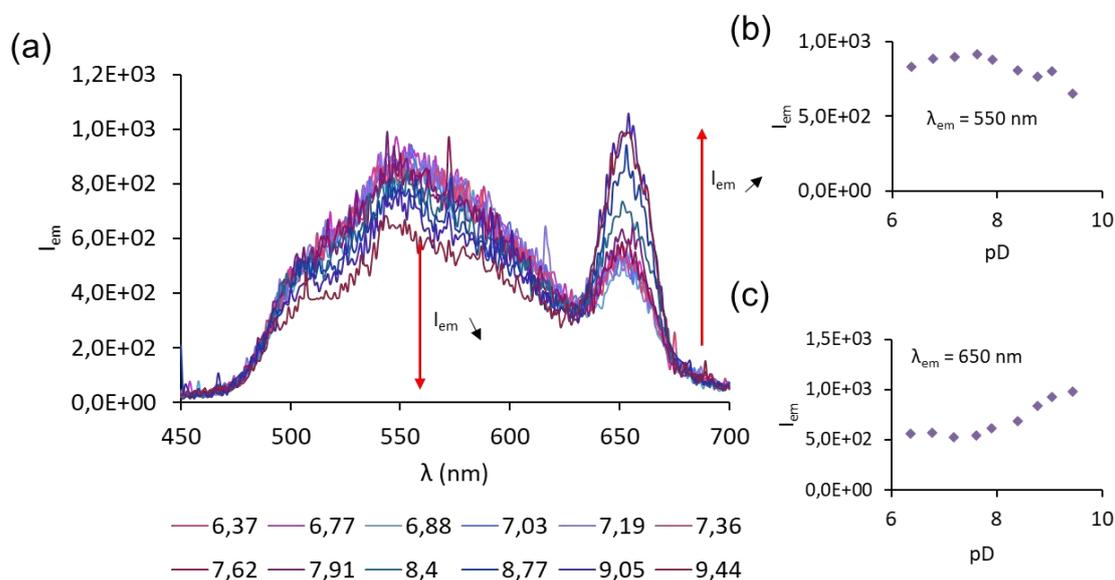


Figure IV.31. (a) Spectres d'émission mesurés en fonction du pD d'une solution contenant un complexe hétéropolynucléaire [HoYbL2] à 1,29 mM dans D₂O et 2 équivalents d'Yb(III) ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans). (b) Evolution de l'intensité du signal en fonction du pD à 550 nm. (c) Evolution de l'intensité du signal en fonction du pD à 650 nm.

Finalement, cette exploration des propriétés de l'Ho(III) au sein de l'assemblage développé sur la base du ligand **L2** a permis d'observer le deuxième exemple d'upconversion à l'échelle moléculaire à partir de ce lanthanide, associé à l'Yb(III). Ces résultats élargissent encore davantage la palette de possibilités pour concevoir des systèmes d'upconversion basés sur les lanthanides.

3. Avec l'Eu(III)

Le même système a ensuite été préparé à partir de la paire Yb/Eu. En effet, l'euprotium Eu(III), associé à l'Yb(III) est retrouvé au sein de nombreux exemples d'upconversion dans des systèmes à l'état solide et des nanoparticules.²⁰⁻²³ Ensuite, les travaux de thèse du Dr. Lohona Kévin Soro,²⁴ réalisés au laboratoire, ont mis en évidence la possibilité d'observer le phénomène au sein de clusters Yb/Eu, en solution dans le méthanol deutéré. Les résultats obtenus à partir du ligand **L2** sont exposés au sein de la **Figure IV.32**.

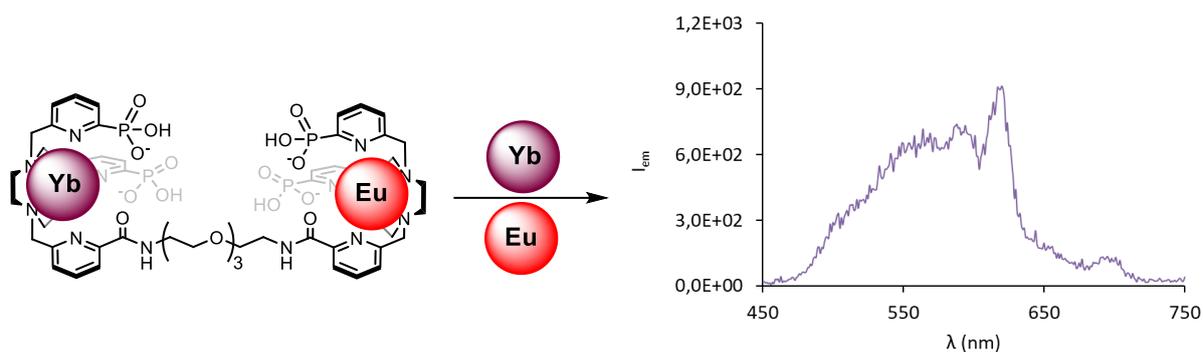


Figure IV.32. Spectre d'émission mesuré lors de l'ajout d'1 équivalent d'Yb(III) et d'1 équivalent d'Eu(III) simultanément à une solution contenant un complexe hétéropolynucléaire [EuYbL2] à 1,29 mM dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Cette fois encore, un signal élargi centré autour de 550 nm est observé. A ce dernier s'ajoute également une bande d'émission centrée autour de 620 nm, qui correspond à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'Eu(III). Cette dernière n'étant pas suffisamment intense, elle ne peut se détacher de la contribution relativement importante liée au mécanisme de luminescence coopérative de l'Yb(III).

Ce système a de nouveau permis de développer un des rares exemples d'upconversion à l'échelle moléculaire en solution dans D₂O, cette fois à partir de l'Eu(III).

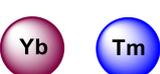
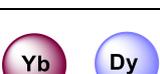
4. Autres

De nombreuses autres combinaisons ont été testées à partir de l'Yb(III) en tant que cation donneur d'énergie, avec la même distribution contenant 1 équivalent de chaque cation au complexe hétéropolynucléaire (**Figure IV.33**). Le **Tableau IV.1** résume ces différentes tentatives ainsi que les résultats obtenus.



Figure IV.33. Représentation de l'expérience réalisée à partir du ligand L2 et différents cations lanthanides comme accepteur d'énergie.

Tableau IV.1. Différentes combinaisons de lanthanides étudiées et résultat observé après excitation à 980 nm.

Combinaisons de lanthanides	Signal après excitation à 980 nm
	Signal de luminescence coopérative de l'Yb(III)
	Pas de signal d'upconversion
	Pas de signal d'upconversion
	Pas de signal d'upconversion
	Pas de signal d'upconversion

Comme il est possible de le constater, ces différents lanthanides, associés à l'Yb(III), n'ont pas permis d'observer de signal d'upconversion. Pourtant, au regard des profils énergétiques de ces différents ions (**Figure IV.34**),²⁴⁻²⁶ il aurait été possible d'imaginer leur potentiel au sein de ces assemblages. En effet, le praséodyme Pr(III), le samarium Sm(III) et le thulium Tm(III), possèdent des niveaux émetteurs, 1D_2 , $^4G_{5/2}$ et 1G_4 respectivement, très proches de celui de l'Eu(III), pour lequel le phénomène a pu être observé. Le thulium possède également un niveau d'énergie émetteur, 1D_2 , proche de celui du Tb(III) impliqué dans le processus d'upconversion. L'erbium Er(III) lui est caractérisé par un niveau émetteur $^4S_{3/2}$ très proche de celui de l'Ho(III). Il est donc difficile de justifier exactement la possibilité d'observer l'upconversion selon les lanthanides utilisés. Leur potentiel au sein de ce système dépend certainement de plusieurs paramètres, à savoir la position du niveau d'énergie émetteur, la taille du cation, qui permet potentiellement ou non de former l'assemblage favorable au processus mais aussi certainement les temps de vie des différents cations émetteurs, qui sont probablement trop courts pour permettre à l'émission d'être observée. En effet, les ions pour lesquels l'upconversion n'a pas pu être observée sont certainement trop sensibles vis-à-vis des désactivations non radiatives et de la présence de molécules d'eau dans leur environnement.

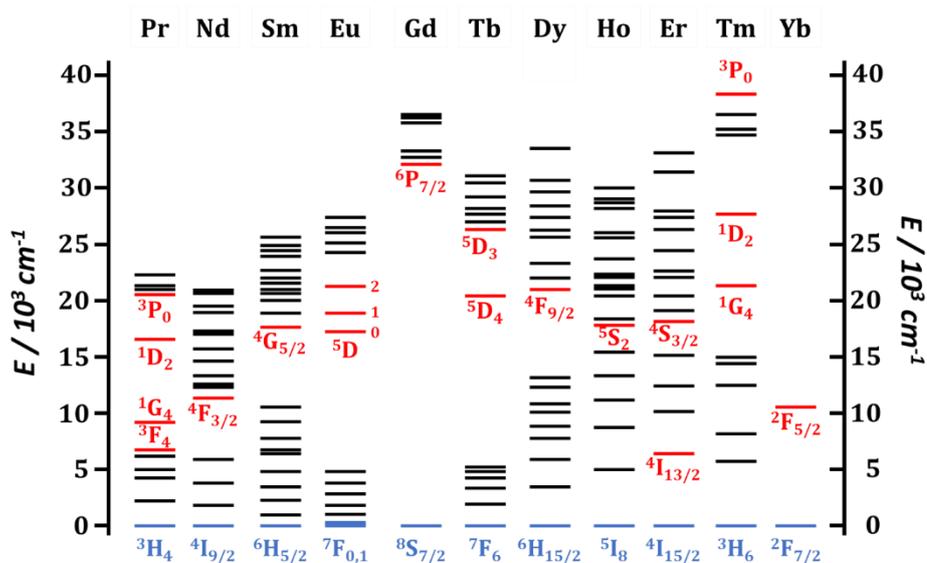


Figure IV.34. Diagramme d'énergie partiel des ions lanthanides III en solutions aqueuses. Le niveau fondamental est représenté en bleu et les principaux niveaux luminescents en rouge.²⁴⁻²⁶

G) Conclusion intermédiaire

De nombreuses expériences ont été menées afin de comprendre le processus d'upconversion observé à partir du ligand **L2**, notamment à partir de la paire d'ions Yb/Tb. En effet, le premier titrage du complexe dinucléaire [Yb₂L₂] par le Tb(III), réalisé dans D₂O, a montré un signal d'upconversion peu intense après excitation à 980 nm. Des échantillons préparés à partir de la même solution de complexe et contenant différentes quantités de Tb(III) ont donc été préparés. Il a pu être démontré qu'un chauffage de 10 jours à 60°C entraîne une augmentation considérable du signal, avec un maximum pour 2 équivalents de Tb(III). Des études de spectrométrie de masse ont indiqué des échanges des cations au sein du complexe, liés notamment à ce chauffage important. A ces analyses de masse ont été associées différentes expériences spectroscopiques qui ont permis d'émettre une hypothèse quant à l'assemblage impliqué dans ce signal intense d'upconversion. Cette dernière suggère la formation d'un édifice où 1 équivalent de chaque cation, Yb(III) et Tb(III), est complexé au sein d'une unité tacn et 1 équivalent supplémentaire de chacun est coordonné certainement via l'espaceur et les fonctions phosphonates. Le signal maximal est donc obtenu pour un nombre équivalent de cations donneurs et accepteurs et un rendement quantique a pu être déterminé, avec une valeur de $9,0 \times 10^{-7}$ (D₂O, pD 8,6, P₉₈₀ = 1,08 W). De plus, ces conditions optimales ont également permis d'observer l'upconversion dans l'eau pure, à température ambiante, ce qui constitue l'un des rares exemples d'observation de ce phénomène à l'échelle moléculaire dans l'eau.

Différentes tentatives d'optimisation du signal ont été réalisées et seul l'ajout de fluorure a permis d'en augmenter significativement l'intensité. Cependant, l'apparition d'un trouble important

en solution peut révéler la formation d'entités d'un ordre de grandeur plus important, telles que des nanoparticules.

Finalement, ce système particulièrement avantageux pour l'upconversion a également pu être exploité afin d'observer un signal à partir de différentes combinaisons de lanthanides, permettant de compléter les rares exemples d'upconversion à l'échelle moléculaire pour la luminescence coopérative de l'Yb(III), l'émission de l'Ho(III) ainsi que de l'Eu(III).

L'étude de l'upconversion pour les complexes impliquant le ligand **L2** étant terminée, la partie suivante de ce chapitre sera consacrée à celle impliquant les ligands ditopiques dérivés du pycnolène, **L5** et **L6**.

III- Upconversion à partir des ligands L5 et L6

Les différentes mesures d'upconversion étudiées au sein de cette partie ont été effectuées dans des conditions similaires : mêmes ouvertures des fentes et même puissance de laser ($P_{980} = 1,08 \text{ W}$). La seule variable qui a été ajustée est celle du nombre de scans, qui est précisée pour chacune des expériences. Cela permet ainsi de comparer les ordres de grandeur des valeurs obtenues. De plus, un filtre passe haut à 850 nm est placé entre le laser et l'échantillon pour éviter les artefacts.

A) Etude de l'upconversion à partir du ligand L5

Afin de vérifier la possibilité d'observer de l'upconversion entre les ions Yb(III) et Tb(III) à partir du ligand ditopique **L5**, un titrage du complexe dinucléaire $[\text{Yb}_2\text{L5}]$, en solution dans D_2O , par ajouts successifs d'une solution de Tb(III) a été réalisé. Après excitation à 980 nm dans la bande d'absorption de l'Yb(III), les bandes caractéristiques du Tb(III) dans le visible sont observées (**Figure IV.35**).

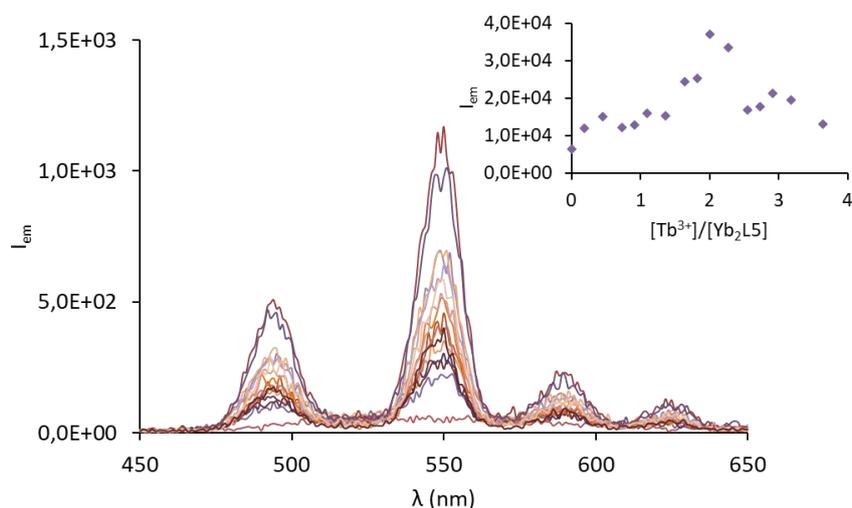


Figure IV.35. Spectres d'émission mesurés lors du titrage par $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ d'une solution 1,07 mM de $[\text{Yb}_2\text{L5}]$ dans D_2O ($\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$, $P_{980} = 1,08 \text{ W}$, 10 scans). Encart : Évolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Tb}^{3+}]/[\text{Yb}_2\text{L5}]$.

Le signal est relativement peu intense par rapport à ce qui a pu être observé précédemment et le maximum est obtenu pour 2 équivalents de Tb(III) ajoutés. Une nouvelle fois, la question de la cinétique a donc été soulevée.

Des batches d'une solution de complexe d'Yb(III) dans D_2O ont été préparés avec différentes quantités de Tb(III), de 1 à 3 équivalents. Ces derniers ont été chauffés et le signal a été remesuré, le maximum étant obtenu pour 2 équivalents de Tb(III) après 6 jours à 60°C (**Figure IV.36**). Comme il est possible de le constater, l'intensité du signal augmente environ d'un facteur 10. Dans ce cas, des études de spectrométrie de masse n'ont pas permis de mettre en évidence des échanges de cations au sein du complexe.

Il est donc probable que le faible signal obtenu au cours du titrage soit lié à une cinétique lente, ce qui peut être dû à la longueur de l'espaceur utilisé dans ce cas qui ne favorise pas, au premier abord, une distance suffisamment courte entre les cations pour permettre des transferts d'énergie efficaces.

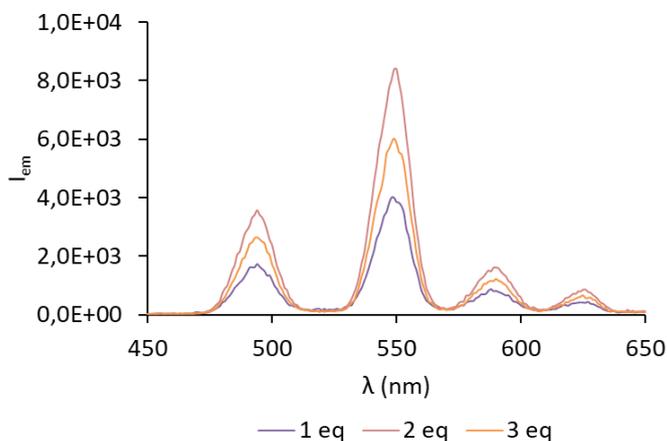


Figure IV.36. Spectres d'émission mesurés pour des batches d'une solution de $[Yb_2L5]$ dans D_2O avec différentes quantités de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, après 6 jours à $60^\circ C$ ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

De plus, dans ce cas aussi le signal maximal est observé pour un nombre équivalent de cations donneurs et accepteurs, ce qui semble être cohérent avec la majorité des résultats obtenus au sein de ces travaux et dans la littérature.¹ Cette solution contenant le complexe dinucléaire $[Yb_2L5]$ dans D_2O ainsi que 2 équivalents de $Tb(III)$, après chauffage, a également permis de mieux caractériser ce processus et notamment de confirmer un mécanisme d'upconversion. En effet, une expérience de log/log plot, présentée au sein de la **Figure IV.37a**, confirme une pente proche de 2 (1,81) et donc l'implication de deux photons. De plus, la mesure de l'intensité du signal en fonction du pD indique une croissance progressive jusqu'à un maximum pour un pD de 8,82, suivi d'un léger plateau et d'une diminution de l'intensité à partir d'un pD d'environ 9,6 (**Figure IV.37b**).

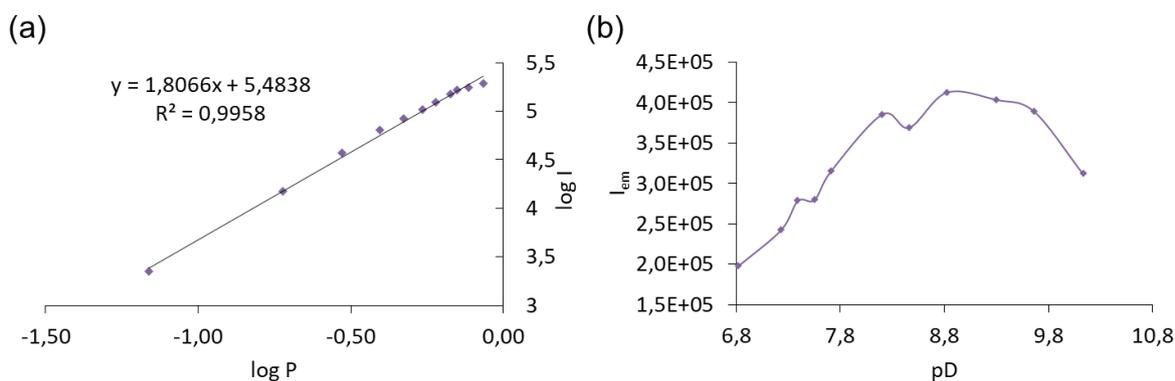


Figure IV.37. (a) Tracé log/log de l'intensité émise par le Tb à 545 nm en fonction de l'intensité d'excitation du laser à 980 nm pour une solution à 0,99 mM de $[Yb_2L5]$ dans D_2O contenant 2 équivalents de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $pD = 8,9$) après 6 jours à $60^\circ C$. (b) Evolution de l'intensité du signal d'UC en fonction du pD pour une solution à 0,99 mM de $[Yb_2L5]$ dans D_2O contenant 2 équivalents de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\lambda_{exc} = 980$ nm) après 6 jours à $60^\circ C$.

Ces conditions ont également servi au calcul du rendement quantique d'upconversion dont la valeur a été déterminée à $1,72 \times 10^{-8}$ ($\pm 20\%$) (D_2O , pD 8,8, $P_{980} = 1,08$ W). Cette dernière est nettement inférieure aux résultats obtenus dans le cas des ligands modèles du pyclen **L3** et **L4** mais également des systèmes du tacn étudiés au cours de cette thèse. D'ailleurs, ces conditions n'ont pas permis d'observer l'upconversion dans l' H_2O . Afin d'optimiser l'intensité du signal ici, il pourrait être envisagé de moduler l'espaceur utilisé pour relier les deux unités macrocycliques, notamment en réduisant sa longueur. Il serait possible par exemple de recourir à l'utilisation de l'espaceur synthétisé dans le cas du ligand **L2**.

Il est également intéressant de noter que la mesure d'upconversion à partir du complexe dinucléaire d'Yb(III) seul en solution dans D_2O n'indique pas de manière évidente un phénomène de luminescence coopérative, comme il a pu être observé dans le cas des complexes des ligands modèles.

B) Etude de l'upconversion à partir du ligand L6

Compte tenu des faibles quantités de complexe dinucléaire $[Yb_2L6]$, des batchs contenant de 1 à 3 équivalents de Tb(III) dans D_2O ont directement été préparés, afin de pouvoir étudier l'upconversion directement après l'ajout et également après chauffage. Les résultats obtenus sont décrits au sein des **Figures IV.38a** et **38b**.

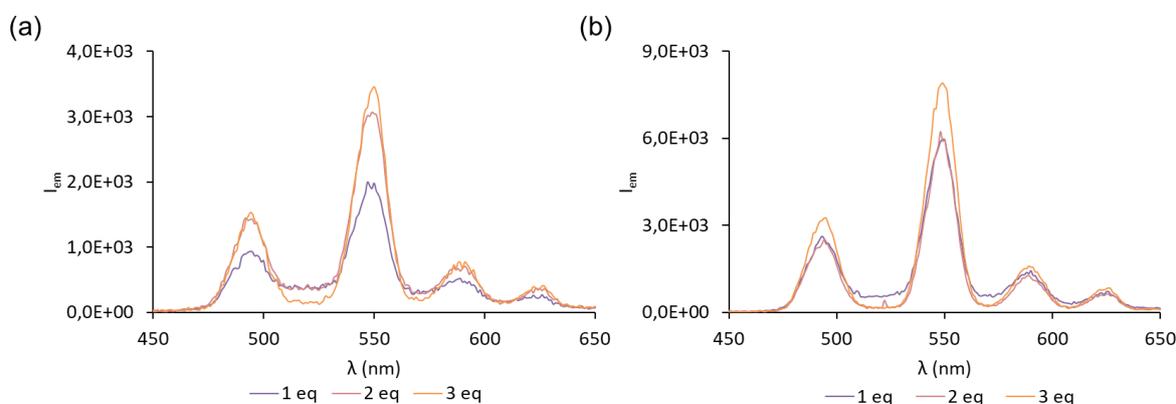


Figure IV.38. Spectres d'émission mesurés pour des batchs d'une solution de $[Yb_2L6]$ dans D_2O avec différentes quantités de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (a) après l'ajout ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans). (b) après 6 jours à $60^\circ C$ ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

Comme il peut être observé, l'upconversion est également obtenue dans ces conditions, avant et après chauffage à $60^\circ C$ pendant 6 jours, avec l'émission caractéristique du Tb(III) dans la région du visible, après excitation à 980 nm. Le chauffage permet de multiplier environ par 2 l'intensité du signal mais dans les deux cas le maximum est obtenu pour 3 équivalents de Tb(III) ajoutés. Il est difficile d'imaginer une espèce constituée d'un ligand et de 5 métaux. Il est donc probable que les entités formées soit d'ordre supérieur et implique plusieurs équivalents de ligand. De plus, l'intensité du signal ne varie pas de manière significative selon le nombre d'équivalents de Tb(III) ajouté.

Ici aussi, les études de spectrométrie de masse n'ont pas permis de mettre en évidence des échanges de cations liés au chauffage des différentes solutions. En revanche, il est possible de constater que la ligne de base présente de nouveau une contribution certainement due à un phénomène de luminescence coopérative. Il est donc probable que, malgré l'encombrement important de l'espaceur utilisé ici (pour rappel un éther couronne), les deux unités pyclen soient suffisamment proches pour mettre l'observation de ce mécanisme.

De la même façon, l'échantillon responsable du signal le plus intense a été utilisé afin de caractériser le processus, premièrement via une expérience de log/log plot. Une pente de 1,62 confirme de nouveau un phénomène d'upconversion. Le suivi de l'intensité du signal en fonction du pD indique cette fois un maximum pour un pD d'environ 8,5 (**Figure IV.39**).

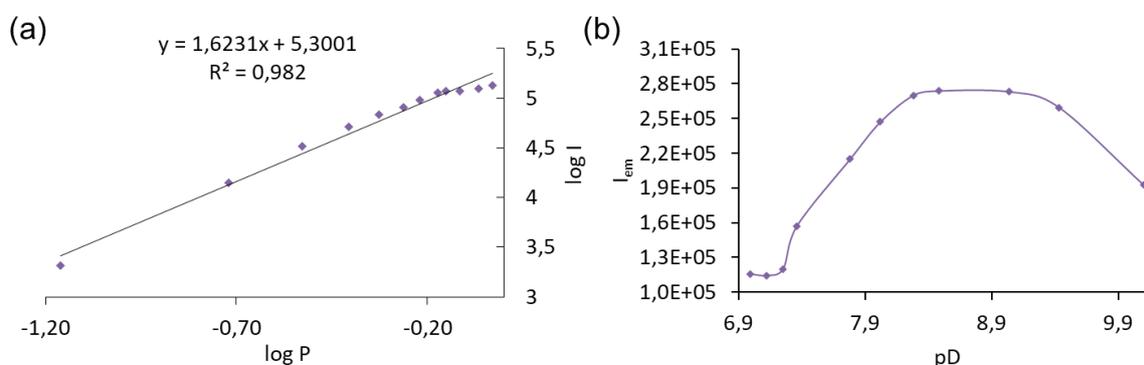


Figure IV.39. (a) Tracé log/log de l'intensité émise par le Tb à 545 nm en fonction de l'intensité d'excitation du laser à 980 nm pour une solution à 1,00 mM de [Yb₂L6] dans D₂O contenant 3 équivalents de TbCl₃·6H₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm) après 6 jours à 60°C. (b) Evolution de l'intensité du signal d'UC en fonction du pD pour une solution à 1,00 mM de [Yb₂L6] dans D₂O contenant 3 équivalents de TbCl₃·6H₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm) après 6 jours à 60°C.

Le rendement quantique d'upconversion déterminé dans ces conditions est également de $1,72 \times 10^{-8}$ ($\pm 20\%$) (D₂O, pD 8,5, P₉₈₀ = 1,08 W) et il n'a pas été possible d'observer un signal d'upconversion à partir de cet échantillon repris dans l'H₂O.

IV- Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'étude de l'upconversion au sein des systèmes cibles, basés sur les ligands **L2**, **L5** et **L6**. Dans le premier cas, une analyse approfondie du phénomène d'upconversion avec la paire Yb/Tb a permis d'obtenir un signal intense d'upconversion dans D₂O pour 2 équivalents de Tb(III). Des échanges de cations au sein du complexe, liés à un chauffage important des solutions étudiées, ont pu être mis en évidence grâce à des analyses de spectrométrie de masse. Ces résultats, couplés à différentes expériences spectroscopiques ont mené à une hypothèse concernant l'assemblage impliqué dans le processus. Cette dernière suggère la formation d'une entité où 1 équivalent de chaque cation, Yb(III) et Tb(III), est complexé au sein d'une unité tacn, tandis qu'un équivalent supplémentaire de chaque cation est probablement coordonné via l'espaceur et les fonctions phosphonates. Il s'agirait donc d'un édifice constitué du même nombre de cations donneurs et accepteurs. Ces conditions optimales ont permis de déterminer un rendement quantique d'upconversion de $9,0 \times 10^{-7}$ (D₂O, pD 8,6, P₉₈₀ = 1,08 W). De plus, elles ont rendu possible l'observation de l'upconversion dans l'eau pure, à température ambiante, constituant ainsi l'un des rares exemples de ce phénomène à l'échelle moléculaire dans l'eau.

Parallèlement à ces efforts, plusieurs tentatives visant à optimiser davantage le signal d'upconversion ont été réalisées, et seule l'addition de fluorure s'est avérée efficace. Toutefois, cette amélioration du signal a été associée à un trouble important en solution, suggérant la formation d'entités de plus grande taille, telles que des nanoparticules. Enfin, ce système favorable à l'upconversion a été exploité pour observer un signal provenant de différentes combinaisons de lanthanides, avec des résultats encourageant notamment dans le cas de l'Ho(III) et de l'Eu(III).

L'étude de l'upconversion à partir des dérivés du pyclen a également permis d'observer et de caractériser le phénomène dans le cas de la paire Yb/Tb. Cependant, même malgré le recours au chauffage, l'intensité du signal, dans les deux cas, est restée relativement faible, avec un rendement quantique de $1,72 \times 10^{-8}$ (D₂O, pD 8,8 pour **L5** et 8,5 pour **L6**, P₉₈₀ = 1,08 W) pour ces deux systèmes. Ces conditions n'ont ainsi pas permis d'observer l'upconversion dans l'eau. Les efforts d'optimisation pourraient alors se concentrer sur la modulation des espaceurs utilisés. Il serait également possible de faire des ajouts des différents lanthanides impliqués directement sur le ligand, comme cela a été réalisé dans le cas de **L2**, afin de favoriser la formation de différents assemblages, peut-être plus favorables.

V- Références

- [1] A. Nonat, S. Bahamyirou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568–1576.
- [2] I. Taarit, F. Alves, A. Benchohra, L. Guénée, B. Golesorkhi, A. Rosspeintner, A. Fürstenberg, C. Piguët, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8621–8633.
- [3] R. C. Knighton, L. K. Soro, L. Francés-Soriano, A. Rodríguez-Rodríguez, G. Pilet, M. Lenertz, C. Platas-Iglesias, N. Hildebrandt, L. J. Charbonnière, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113114.
- [4] L. K. Soro, R. C. Knighton, F. Avecilla, W. Thor, F. Przybilla, O. Jeannin, D. Esteban-Gomez, C. Platas-Iglesias, L. J. Charbonnière, *Adv. Opt. Mat.* **2023**, *11*, 2202307.
- [5] A. Nonat, C. F. Chan, T. Liu, C. Platas-Iglesias, Z. Liu, W.-T. Wong, W.-K. Wong, K.-L. Wong, L. J. Charbonnière, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11978.
- [6] L. Aboshyan-Sorgho, M. Cantuel, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguët, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1644–1663.
- [7] L. Aboshyan-Sorgho, C. Besnard, P. Pattison, K. R. Kittilstved, A. Aebischer, J.-C. G. Bünzli, A. Hauser, C. Piguët, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4108–4112.
- [8] L. S. Natrajan, A. J. L. Villaraza, A. M. Kenwright, S. Faulkner, *Chem. Commun.* **2009**, 6020–6022.
- [9] M. S. Tremblay, D. Sames, *Chem. Commun.* **2006**, 4116–4118.
- [10] M. P. Placidi, A. J. L. Villaraza, L. S. Natrajan, D. Sykes, A. M. Kenwright, S. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9916–9917.
- [11] X.-Y. Chen, Y. Bretonnière, J. Pécaut, D. Imbert, J.-C. Bünzli, M. Mazzanti, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 625–637.
- [12] N. Soury, P. Tian, C. Platas-Iglesias, K.-L. Wong, A. Nonat, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1456–1459.
- [13] K. Mikkelsen, S. O. Nielsen, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 632–637.
- [14] B. Golesorkhi, A. Fürstenberg, H. Nozary, C. Piguët, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6876–6885.
- [15] X. Luo, W. Cao, *Mat. Lett.* **2007**, *61*, 3696–3700.
- [16] R. Huang, S. Liu, J. Huang, H. Liu, Z. Hu, L. Tao, B. Zhou, *Nanoscale* **2021**, *13*, 4812–4820.
- [17] M. Wu, L. Yan, T. Wang, B. Zhou, Q. Zhang, *Adv. Funct. Mat.* **2019**, *29*, 1804160.
- [18] D. Ni, W. Bu, S. Zhang, X. Zheng, M. Li, H. Xing, Q. Xiao, Y. Liu, Y. Hua, L. Zhou, W. Peng, K. Zhao, J. Shi, *Adv. Funct. Mat.* **2014**, *24*, 6613–6620.
- [19] D. A. Gálico, R. Ramdani, M. Murugesu, *Nanoscale* **2022**, *14*, 9675–9680.
- [20] F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–174.
- [21] H. Wang, C. Duan, P. A. Tanner, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16651–16654.
- [22] L. Wang, Z. Liu, Z. Chen, D. Zhao, G. Qin, W. Qin, *Opt. Express, OE* **2011**, *19*, 25471–25478.
- [23] H. Dong, L.-D. Sun, Y.-F. Wang, J.-W. Xiao, D. Tu, X. Chen, C.-H. Yan, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 4186–4192.
- [24] L. K. Soro, Etude de Systèmes Supramoléculaires pour l'optimisation de la conversion ascendante de photons., Université de Strasbourg, **2022**, travaux non publiés.
- [25] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York, **1968**.
- [26] J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2623–2633.
- [27] G. Stein, E. Würzberg, *J. Chem. Phys.* **2008**, *62*, 208–213.

Chapitre V : Conclusion

générale

L'objectif principal du projet de l'ANR LUCAS, dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse, repose sur la conception de dispositifs moléculaires et supramoléculaires, constitués de lanthanides, pour la conversion ascendante de photons, ou upconversion, en solution aqueuse. En effet, l'état de l'art actuel dans ce domaine ne recense que très peu d'exemples d'upconversion à l'échelle moléculaire en solution. Pourtant, l'observation de ce phénomène en milieu biologique, par exemple, permettrait d'élargir considérablement les perspectives d'applications, notamment dans les domaines de la bio-analytique, pour l'imagerie et la détection, mais aussi pour les encres anti-contrefaçons et les cellules photovoltaïques.

Ces enjeux ont suscité l'enthousiasme des chercheurs et ont constitué une motivation importante pour le développement de l'upconversion à l'échelle moléculaire. Plusieurs exemples ont ainsi vu le jour mais ce sont surtout les travaux de Claude Piguet sur l'utilisation de la chimie supramoléculaire dans ce contexte qui ont permis une avancée majeure.¹ Effectivement, ce type d'assemblages permet de contrôler l'agencement des molécules entre elles et donc de favoriser des distances courtes entre les cations impliqués, permettant ainsi des transferts d'énergie efficaces.

Ces études ont ensuite été suivies du premier exemple d'upconversion à l'échelle moléculaire dans l'eau pure et à température ambiante, développé par l'équipe du Dr. Loïc Charbonnière.² Ce dernier repose sur l'utilisation d'un ligand constitué d'une unité macrocyclique tacn, fonctionnalisée par des bras pendants pyridines phosphonates.³ A partir du complexe mononucléaire d'Yb(III) résultant (**Figure V.1**), il est ensuite possible d'observer la formation d'un assemblage en solution dans l'eau, par ajout d'ions Tb(III), au sein duquel des transferts d'énergie entre les cations sont possibles. L'excitation à 980 nm dans la bande d'absorption de l'Yb(III) mène à l'émission caractéristique du Tb(III) dans le visible, selon un processus d'upconversion.

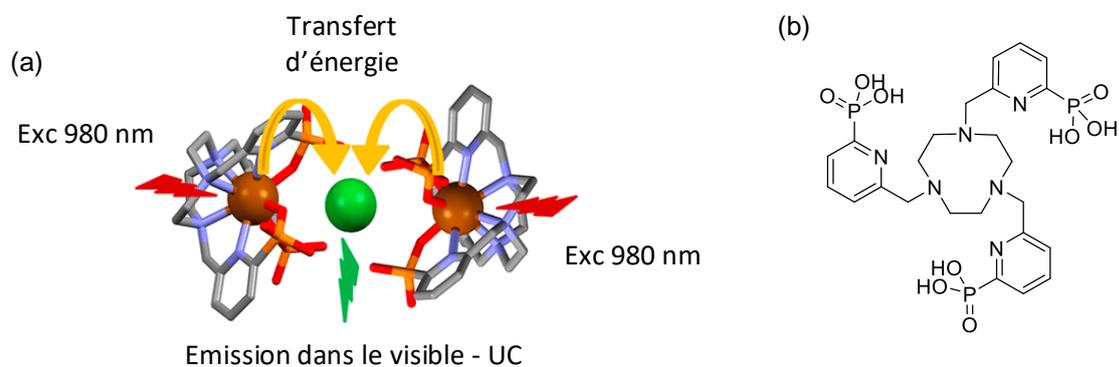


Figure V.1. (a) Assemblage supramoléculaire développé au laboratoire.²
 (b) Structure du ligand L impliqué dans la formation de cet assemblage.³

Les travaux rapportés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce contexte et consistent en la synthèse de nouveaux complexes hétéropolynucléaires de lanthanides pour l'upconversion dans l'eau.

Pour ce faire, différentes séries de ligands ont été imaginées. La première est basée sur une unité macrocyclique de type tacn et la seconde est établie à partir d'une unité de type pyclen. Dans les deux cas, des ligands modèles constitués d'une seule unité macrocyclique et des ligands cibles, construits à partir de deux macrocycles ont été étudiés. Ces derniers devraient alors permettre de faciliter la formation d'un assemblage favorable pour le transfert d'énergie entre les cations et donc l'observation de l'upconversion.

Ainsi, le chapitre II décrit les résultats obtenus dans le cas des ligands modèles **L1**, **L3** et **L4**, représentés ci-dessous (**Figure V.2**).

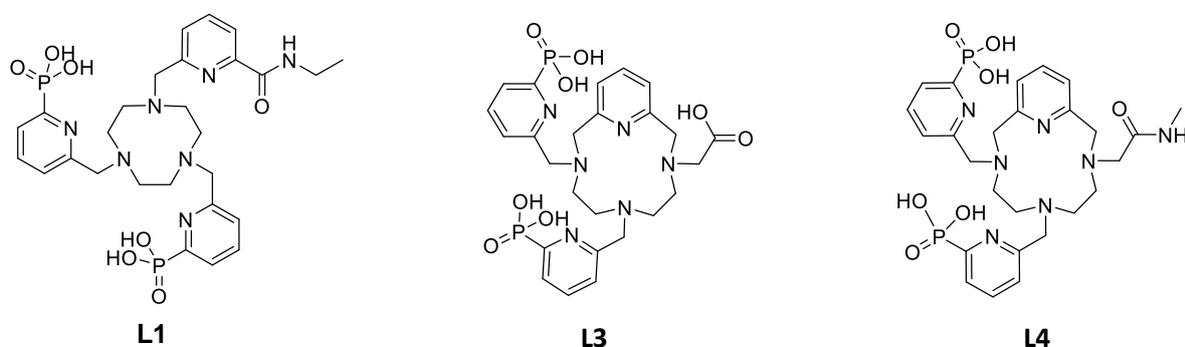


Figure V.2. Représentation des ligands modèles L1, L3 et L4.

La première partie de ce chapitre présente la synthèse de ces différents ligands, les chélates dérivés du pyclen ayant été synthétisés par le Dr. Nadège Hamon, à l'Université de Brest, l'élaboration du ligand **L1** y est plus précisément détaillée. Elle implique tout d'abord d'isoler le groupement pyridine phosphonate **6** ainsi qu'un bras pendant pyridine amide **4**. Puis, l'unité macrocyclique tacn est *N*-fonctionnalisée par 2 équivalents du groupement pyridine phosphonate **6** et finalement la dernière fonction amine libre est alkylée par le bras pendant **4**. Finalement, la dernière étape consiste en la déprotection des acides phosphoniques, qui est réalisée dans des conditions douces, selon un processus de McKenna, afin de libérer le ligand désiré **L1**.

Ensuite, les propriétés de coordination de ces ligands avec les ions lanthanides ont été explorées au moyen de titrages suivis par spectroscopie d'absorption et d'émission. Ces derniers mettent en lumière la formation de complexes mononucléaires stables pour l'ajout d'1 équivalent d'ion lanthanide, ainsi que d'espèces polynucléaires, observées lors de l'ajout d'équivalents supplémentaires. Dans le cas du ligand **L1**, ces observations ont également pu être confirmées au cours d'un titrage par le Lu(III), suivi par RMN ¹H et ³¹P. Différents complexes mononucléaires d'intérêt avec les lanthanides ont donc ensuite été isolés et caractérisés. L'analyse de leurs propriétés

spectroscopiques a notamment permis de souligner des temps de vie des complexes d'Yb(III) suffisamment longs (notamment 11,1 μ s dans D₂O) pour envisager l'étude de l'upconversion.

Pour mener cette étude, les différents complexes mononucléaires d'Yb(III) [Yb**L1**], [Yb**L3**] et [Yb**L4**] en solution dans D₂O ont été titrés par ajouts successifs de Tb(III). Les mélanges résultants sont ensuite excités à 980 nm et le signal est suivi dans le visible. Pour les ligands **L1** et **L3**, les ajouts de Tb(III) mènent rapidement à l'émission caractéristique de ce lanthanide, avec un signal relativement intense. La caractérisation du processus a permis notamment de déterminer des rendements quantiques de $2,1 \times 10^{-7}$ (D₂O, pD 8,3, P₉₈₀ = 1,08 W) et $1,6 \times 10^{-7}$ (D₂O, pD 7,9, P₉₈₀ = 1,08 W) respectivement et l'upconversion a pu être observée dans les deux cas dans l'eau. Pour le complexe [Yb**L1**], un mécanisme de luminescence coopérative a été identifié lors du titrage de ce complexe par des ions Yb(III). Cette même observation a également été réalisée avec [Yb**L3**], mais dans ce cas, à partir du complexe seul en solution concentrée dans D₂O. Ce résultat peut probablement s'expliquer par la formation de dimères en solution. Le cas du complexe [Yb**L4**] s'est avéré un peu différent puisque le premier titrage de ce dernier par des ions Tb(III) conduit à un signal élargi, certainement lié à une contribution du mécanisme de luminescence coopérative, au sein duquel il est possible de distinguer le signal caractéristique du Tb(III). Des batchs d'une solution de ce complexe contenant différentes quantités de Tb(III) ont donc été chauffés, ce qui a permis d'obtenir un signal d'upconversion du Tb(III) nettement plus intense et défini. Dans ces conditions, un rendement quantique de $1,3 \times 10^{-7}$ (D₂O, pD 7,2, P₉₈₀ = 1,08 W) a pu être calculé et l'upconversion a aussi pu être observée dans l'eau. Ce phénomène pourrait s'expliquer par des échanges de cations au sein des complexes, qui permettent de former des espèces au sein desquelles les transferts d'énergie sont favorisés.

Ces trois ligands conduisent donc à un processus d'upconversion dans l'eau à partir de la paire Yb/Tb, ce qui permet d'enrichir les rares exemples de ce phénomène à l'échelle moléculaire. L'obtention de cristaux pourraient maintenant permettre de mieux comprendre les assemblages impliqués dans le mécanisme. De plus, il pourrait être envisagé de tester l'upconversion à partir d'autres combinaisons de lanthanides.

Le chapitre III concerne cette fois les différents ligands ditopiques **L2**, **L5** et **L6**, ou ligands cibles, étudiés au cours de ces travaux de thèse et représentés au sein de la **Figure V.3** et débute par la description de leurs synthèses. La stratégie employée dans le cas du ligand **L2** s'appuie sur les mêmes étapes que celles déjà présentés dans le cas du ligand modèle **L1**, avec cette fois la synthèse d'un espaceur permettant de relier les deux unités macrocycliques fonctionnalisées.

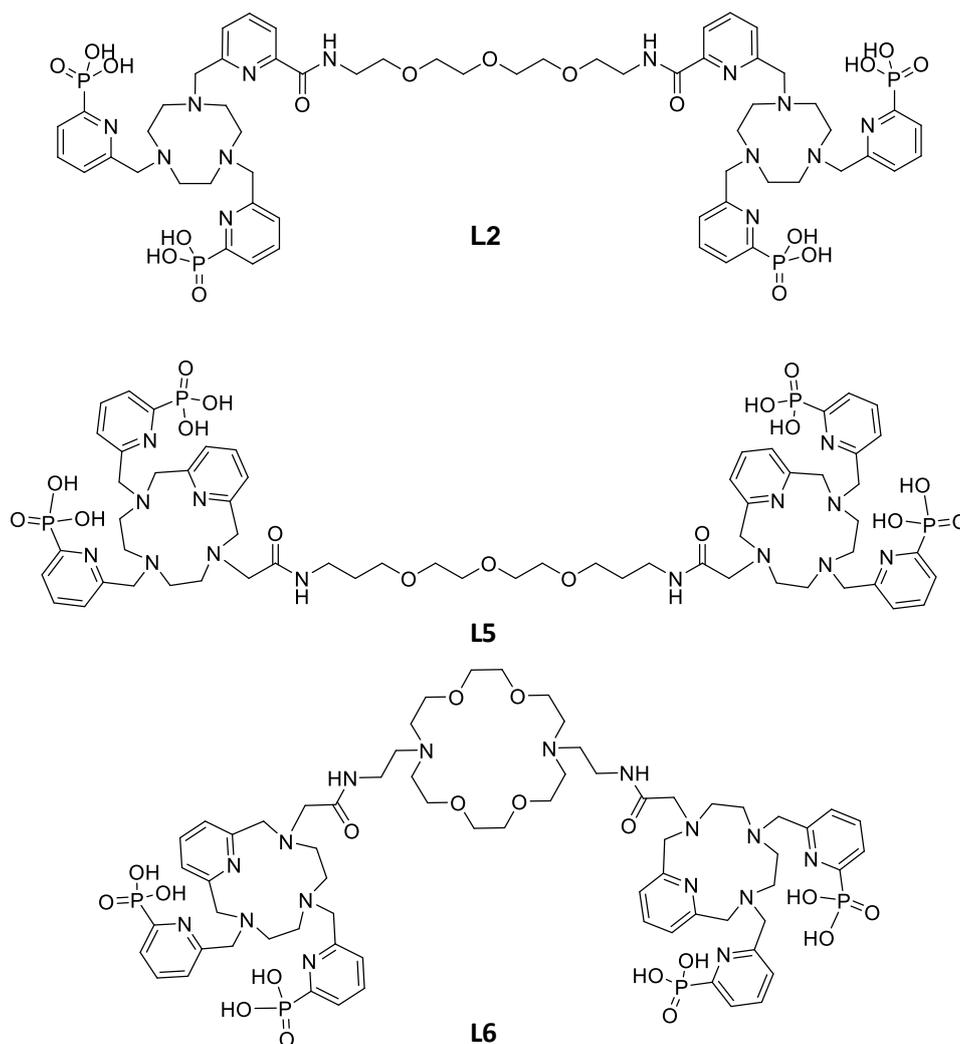


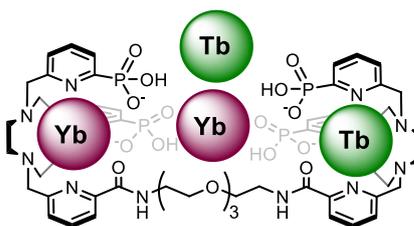
Figure V.3. Représentation des ligands cibles L2, L5 et L6.

Cette fois, les études spectroscopiques avec les lanthanides ont permis de démontrer la formation des complexes dinucléaires, via la coordination de chaque cation au sein des unités macrocycliques. Néanmoins, le titrage du ligand **L2** avec l'Yb(III) indique une cinétique lente de complexation, également confirmée lors du titrage par le Lu(III) suivi par RMN. La synthèse des complexes a donc été réalisée avec un chauffage à 60°C afin de favoriser la formation des espèces dinucléaires. Les études spectroscopiques des complexes d'Yb(III) ont de nouveau révélé des temps de vie assez longs (10 μ s dans D₂O pour [Yb₂L2]), proches de ceux obtenus pour les ligands modèles et ce qui a pu être précédemment décrit. De plus, des titrages des complexes de Tb(III) par l'Eu(III) ont suggéré la formation d'espèces hétéropolynucléaires d'ordre supérieur, notamment [(Eu(Tb₂L2))] et [Eu₂(Tb₂L2)], au sein desquelles des transferts d'énergie entre les cations sont possibles.

Le dernier chapitre traite de l'étude de l'upconversion à partir de ces différents ligands cibles. Les deux ligands ditopiques dérivés du pycen, **L5** et **L6**, ont permis d'observer l'upconversion

du Tb(III) à partir du complexe d'Yb(III) dans le D₂O et de caractériser le processus, avec un rendement quantique de $1,72 \times 10^{-8}$ (D₂O, pD 8,8 pour **L5** et 8,5 pour **L6**, P₉₈₀ = 1,08 W) dans les deux cas. Le signal observé est resté relativement faible, malgré un chauffage des solutions préparées. De plus, dans ces conditions, il n'a pas été possible d'observer l'upconversion dans l'eau. Les perspectives concernent notamment la modulation des espaceurs utilisés, surtout dans le cas du ligand **L5** dont la longueur ne semble pas favoriser des transferts d'énergie efficaces entre les ions Yb(III) et Tb(III).

En revanche, dans le cas du ligand **L2** des résultats particulièrement prometteurs ont pu être observés. En effet, le premier titrage par le Tb(III) réalisé à partir du complexe [Yb₂L₂] en solution dans D₂O indique un signal plutôt faible. Cette fois, le chauffage pendant 10 jours à 60°C de batchs contenant différentes quantités de Tb(III) entraîne une augmentation considérable de l'intensité du signal d'upconversion. Cette intensification serait liée à des échanges de cations au sein des complexes, ce qui a pu être observé grâce à des expériences de spectrométrie de masse. Cela favoriserait la formation d'un assemblage constitué de 2 équivalents de chaque cation, distribués équitablement au sein des unités tacn et à l'extérieur (**Figure V.4**). De nombreuses expériences de spectroscopie semblent confirmer cette hypothèse.



*Figure V.4. Représentation de l'assemblage présumé responsable du signal intense d'upconversion à partir du ligand **L2**.*

Ces conditions optimales ont permis de déterminer un rendement quantique d'upconversion de $9,0 \times 10^{-7}$ (D₂O, pD 8,6, P₉₈₀ = 1,08 W) et d'observer le phénomène dans l'eau pure, à température ambiante. De plus, l'application de ce système à d'autres combinaisons de lanthanides a permis d'étoffer les rares exemples d'upconversion à l'échelle moléculaire, notamment à partir de l'Eu(III) et de l'Ho(III).

A l'heure actuelle, les perspectives concernant ce système reposent principalement sur une meilleure compréhension des édifices impliqués et l'obtention de cristaux pourraient grandement y contribuer. Il pourrait également être intéressant de continuer à tester différentes distributions de cations lanthanides.

Pour conclure, au cours de cette thèse, différentes séries de ligands ont été élaborées afin de développer de nouveaux systèmes pour l'upconversion à l'échelle moléculaire dans l'eau. Sur les six ligands étudiés, quatre ont permis de remplir cet objectif, étoffant ainsi les exemples et les connaissances dans ce domaine.

Références

- [1] L. Aboshyan-Sorgho, C. Besnard, P. Pattison, K. R. Kittilstved, A. Aebischer, J.-C. G. Bünzli, A. Hauser, C. Piguet, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4108–4112.
- [2] A. Nonat, S. Bahamyirou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568–1576.
- [3] J. Salaam, L. Tabti, S. Bahamyirou, A. Lecointre, O. Hernandez Alba, O. Jeannin, F. Camerel, S. Cianférani, E. Bentouhami, A. M. Nonat, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6095–6106.

Experimental part

I- Materials and methods

A) Solvents and reagents

Solvent and starting materials were purchased from Aldrich, Alfa Aesar and Fluorochem and were used without further purification, except for CH₃CN which was dried over an alumina oxide column. Compound **1** and compound **6** were synthesized according to previous procedures.^{1,2,3}

B) Analysis and characterizations

1. NMR spectroscopy

NMR spectra were recorded at room temperature with Bruker Avance 500 (500 MHz for ¹H and 126 MHz for ¹³C) and Bruker Avance 400 (400 MHz for ¹H and 162 MHz for ³¹P). Chemical shift (δ) values are given in parts per million and are referenced to the solvent.⁴ The multiplicity of signals are given for the ¹H NMR spectra (s: singlet, d: doublet, dd: doublet of doublet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet). The coupling constants *J* are given in Hertz (Hz). The pD value was adjusted with a solution of NaOD and/or a solution of DCl and was calculated with use of the equation of Mikkelsen ($pD = pH + 0.4$).⁵

2. Mass spectrometry and elemental analysis

Elemental analysis and mass spectrometry analysis (recorded on MicroTOF Bruker equipped with an electrospray source) were carried out by the "Service Commun d'Analyses" of the University of Strasbourg and analyzed using the ChemCalc Software.⁶

3. Absorption and emission spectroscopy

Spectroscopic measurements were performed with 10×10 mm² quartz suprasil certified cells (Helma Analytics).

- UV-Vis absorption spectroscopy

UV-Vis absorption spectra were recorded on a Specord 205 (Analytic Jena) spectrometer and a lambda 950 UV/VIS/NIR absorption spectrometer from Perkin Elmer.

- Emission spectroscopy

Steady-state emission spectra were recorded on an Edinburgh Instruments FLP920 working with a continuous 450 W Xe lamp and a red sensitive R928 photomultiplier from Hamamatsu in Pelletier housing for visible detection (230 to 900 nm) or a Hamamatsu R5 509-72 photomultiplier cooled at 77 K for the VIS-NIR part. A 330 nm high pass cut-off filter was used to eliminate the second order artefacts for the visible part and a 850 nm high pass cut-off filter for the NIR part. Phosphorescence lifetimes were measured on the same instrument working in the Multi Channels

Spectroscopy mode and using a Xenon flash lamp as the excitation source. Errors on the luminescence are estimated to $\pm 10\%$. Luminescence quantum yields were measured according to conventional procedures,⁷ with diluted solutions (optical density < 0.05), using Rhodamine 6G in water ($\Phi = 76\%$)⁸ for the Tb(III) ion, Indocyanine green in MeOH ($\Phi = 7.8\%$)⁹ for the Yb(III) ion and $[\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2]$ ¹⁰ in water ($\Phi = 0.04$) for the Eu(III) ion, as reference.

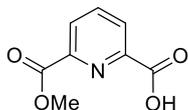
- Upconversion measurements

The steady state upconversion emission spectra were recorded on the FLP920 spectrometer using an MDL-3 III-980-nm 2-W laser (CNI Laser) from Edinburgh Instrument with a 850-nm high-pass filter between the source and the sample to remove any potential visible excitation. The power of the laser was calibrated using a FieldMate power meter from Coherent Technology. Power dependent Tb(III) UCL intensity was measured by integrating the Tb(III) UCL intensity between 450 nm and 650 nm (1 nm increments, 0.1 s integration time, 5 nm and 20 nm slits bandpass) on the FLP920 spectrometer using a MDL-III-980nm-2W laser (CNI Laser) with tuneable output power and a beam size of ca. 4 mm of diameter as excitation source. The UCQY was measured on concentrated solutions using the definition of the luminescence QY as the ratio of the number of emitted photons to the number of photons absorbed (**Equation 1**).¹¹

$$\Phi_x = \Phi_r \times \frac{n_{s,x}^2}{n_{s,r}^2} \times \frac{S_x}{S_r} \times \frac{P_{0,\lambda_{exc},r}}{P_{0,\lambda_{exc},x}} \times \frac{A_{\lambda_{exc},r}}{A_{\lambda_{exc},x}} \quad (1)$$

The emitted signals was compared to $[\text{TbGlu}(\text{H}_2\text{O})]\text{Na}$ ($\Phi = 31\%$),¹² as reference. For the steady state measurements (emitted intensity as a function of the excitation intensity), the output power of the laser was adjusted electronically (by varying the current intensity sent to the diode).

1. Compound 1 (6-(Methoxycarbonyl)picolinic acid)

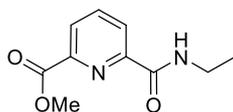


Chemical formula: C₈H₇NO₄
Molecular weight: 181.15 g.mol⁻¹
Yield : 93 %

This compound was synthesised according to a literature procedure.¹ Dimethyl pyridine-2,6-dicarboxylate (2.0 g, 10.25 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in MeOH (120 mL). The reaction was heated to 50°C until homogenous. 1 M NaOH_(aq) (9.74 mL, 9.74 mmol, 0.95 equiv.) was added and the reaction was stirred at 50°C for 15 minutes. The reaction was cooled down to ambient temperature and MeOH concentrated to ca. 30 mL and extracted with CH₂Cl₂ (4 × 50 mL). The organic layer was discarded. The aqueous phase was acidified with a 12 M HCl_(aq) solution (811 μL, 9.74 mmol, 0.95 equiv.), extracted with EtOAc (4 × 100 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo* to give compound **1** as a white solid (1.63 g, 9.00 mmol, 93 %).

¹H NMR (400 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO): δ 13.48 (s, 1H, CO₂H), 8.26-8.21 (m, 2H, 2 × PyH), 8.19-8.14 (m, 1H, PyH), 3.91 (s, 3H, CH₃).

2. Compound 2 (Ethyl 6-(ethylcarbamoyl)picolinate)



Chemical formula: C₁₀H₁₂N₂O₃
Molecular weight: 208.22 g.mol⁻¹
Yield : 56 %

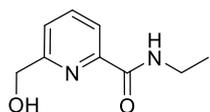
Ethylamine hydrochloride (0.409 mg, 5.02 mmol, 1.0 equiv.), EDC.HCl (1.95 g, 12.55 mol, 2.5 equiv.), HOBT.H₂O (1.70 g, 12.55 mmol, 2.5 equiv.) and DIPEA (3.10 mL, 17.57 mmol, 3.5 equiv.) were dissolved in anhydrous DMF (50 mL). 6-(methoxycarbonyl)picolinic acid **1** (1.00 g, 5.52 mmol, 1.1 equiv.) was dissolved in anhydrous DMF (20 mL) and added dropwise to the reaction mixture. The reaction was stirred at ambient temperature for 36 hours. The solvent was removed *in vacuo*. The compound was partitioned between H₂O (50 mL) and EtOAc (50 mL). The aqueous phase was further extracted with EtOAc (3 × 50 mL). The organic fractions were combined and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography (SiO₂; MeOH/DCM; 0:100 to 2:98) to obtain compound **2** as a beige solid (586 mg, 2.81 mmol, 56 %).

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.31 (dd, 1H, *J* = 1.2 Hz, *J* = 8.0 Hz, PyH), 8.13 (dd, 1H, *J* = 1.3 Hz, *J* = 7.5 Hz, PyH), 8.06 (br. s, 1H, NH), 7.93 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, PyH), 3.93 (s, 3H, O-CH₃), 3.49-3.43 (m, 2H, NHCH₂CH₃), 1.21 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, NHCH₂CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 164.9 (COCH₃), 163.2 (CONH), 150.4 (C-Py), 146.4 (C-Py), 138.5 (CH-Py), 127.1 (CH-Py), 125.3 (CH-Py), 52.8 (OCH₃), 34.4 (NHCH₂CH₃), 14.8 (NHCH₂CH₃).

ESI-MS: m/z calcd. for [C₁₀H₁₂N₂O₃Na]⁺: 231.08; found 231.07. Anal. Calcd for C₁₀H₁₂N₂O₃ (208,2 g.mol⁻¹): C, 57.68; H, 5.81; N, 13.45; found: C, 57.48; H, 5.80; N, 13.14.

3. Compound 3 (*N*-Ethyl-6-(hydroxymethyl)picolinamide)



Chemical formula: C₉H₁₂N₂O₂
Molecular weight: 180.21 g.mol⁻¹
Yield : 97 %

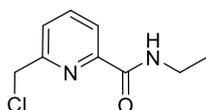
Ethyl 6-(ethylcarbamoyl)picolinate **2** (571 mg, 2.74 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in CH₂Cl₂/MeOH (70 mL; 1:1). NaBH₄ (1.04 g, 27.4 mmol, 10.0 equiv.) was added portion wise over 20 minutes and the reaction was stirred during 1h. The reaction was acidified to pH = 5 with 1M HCl_(aq) and then was basified to pH = 8 by the addition of NaHCO₃. The reaction was extracted with CH₂Cl₂ (10 × 50 mL) and the combined organic layers were dried over Na₂SO₄. The solvent was removed *in vacuo* to give compound **3** as a colorless oil (493 mg, 2.66 mmol, 97 %).

¹H NMR (500 MHz, 298 K, MeOD): δ 7.95 (dd, 1H, *J* = 1.2 Hz, *J* = 7.8 Hz, PyH), 7.90 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz, PyH), 7.59-7.57 (m, 1H, pyH), 4.75 (s, 2H, CH₂OH), 3.46-3.42 (m, 2H, NHCH₂CH₃), 1.23 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz, NHCH₂CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, 298 K, MeOD): δ 166.4 (CO-NH), 161.4 (C-Py), 150.3 (C-Py), 139.2 (CH-Py), 124.3 (CH-Py), 121.4 (CH-Py), 65.5 (CH₂-OH), 35.3 (NHCH₂CH₃), 14.9 (NHCH₂CH₃).

ESI-MS: m/z calcd. for [C₉H₁₁DN₂O₂Na]⁺: 204.09; found 204.09. Anal. Calcd for C₉H₁₂N₂O₂ (185.61 g.mol⁻¹): C, 58.24; H, 6.84; N, 15.09; found: C, 58.44; H, 6.76; N, 14.82.

4. Compound 4 (6-(Chloromethyl)-*N*-ethylpicolinamide)



Chemical Formula: C₉H₁₁ClN₂O
Molecular Weight: 198.65 g.mol⁻¹
Yield : 99 %

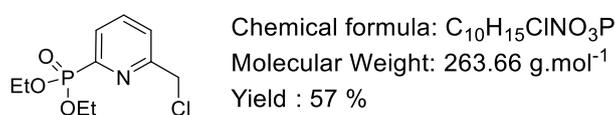
N-ethyl-6-(hydroxymethyl)picolinamide **3** (486 mg, 2.70 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL) under Ar. SOCl₂ (274 μL, 3.78 mmol, 1.4 equiv.) was added dropwise and the reaction was stirred for 18 hours. Solvents were removed *in vacuo* and the residue was coevaporated with CHCl₃ (2 × 10 mL) to give compound **4** as a colourless oil (534 mg, 2.69 mmol, 99 %).

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.13 (dd, 1H, *J* = 1.0 Hz, *J* = 7.5 Hz, PyH), 8.00 (brs, 1H, NH), 7.86 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz, PyH), 7.58 (dd, 1H, *J* = 1.5 Hz, *J* = 7.5 Hz, PyH), 4.66 (s, 2H, CH₂-Cl), 3.53-3.47 (m, 2H, CH₂-CH₃), 1.26 (t, 3H, *J* = 7 Hz, CH₂-CH₃).

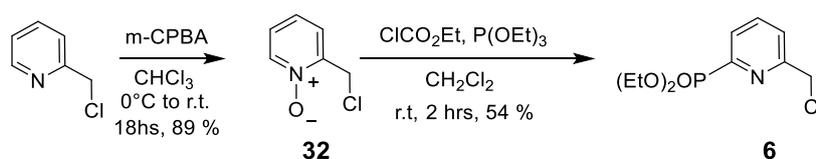
¹³C NMR (126 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 163.6 (CO), 155.2 (C-Py), 149.7 (C-Py), 138.5 (CH-Py), 125.2 (CH-Py), 121.6 (CH-Py), 46.1 (CH₂-Cl), 34.3 (CH₂-CH₃), 14.9 (CH₂-CH₃).

ESI-MS: *m/z* calcd. for [C₉H₁₁ClN₂O₂Na]⁺: 221.06; found 221.05. Anal. Calcd for C₉H₁₁ClN₂O (198.65 g.mol⁻¹): C, 54.42; H, 5.58; N, 14.10; found: C, 54.25; H, 5.49; N, 14.02.

5. Compound 6 (diethyl (6-(chloromethyl)pyridine-2-yl)phosphonate)



This compound was synthesised according to a literature procedure.^{2,3}



- Synthesis of compound **32** (2-(Chloromethyl)pyridine-1-oxide)).²

2-(chloromethyl)pyridine hydrochloride (12.0 g, 73.60 mmol) was purified on a short column of alumina by elution with 500 mL of CHCl₃ to remove brown impurities. The resulting solution was submerged in an ice bath and stirred. A solution of *m*-chloroperoxybenzoic acid (*m*-CPBA; 70 %, 32.44 g, 144 mmol) in CHCl₃ (200 mL) was added dropwise over a period of 90 min. The mixture was then slowly warmed up to room temperature and stirred overnight. The solvent was removed *in vacuo* and the crude was purified by column chromatography (SiO₂; CH₂Cl₂/MeOH; 100:0 to 98:2) to give the compound as a yellow solid (9.37 g, 65.26 mmol, 89 %)

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.23 (dd 1H, *J* = 6.4 Hz, *J* = 1.6 Hz PyH), 7.58 (dd, 1H, *J* = 7.72 Hz, *J* = 2.3 Hz, PyH), 7.30-7.22 (m, 1H, PyH), 4.79 (s, 2H, CH₂-Cl).

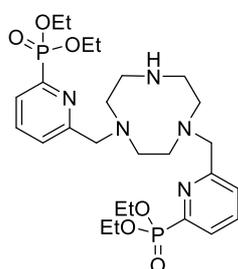
- Synthesis of compound **6** (diethyl (6-(chloromethyl)pyridine-2-yl)phosphonate).³

In a 250 mL round-bottom flask, 2-(chloromethyl)pyridine-1-oxide (9.37 g, 67.82 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (190 mL) under an argon atmosphere. Ethyl chloroformate (18.74 mL, 195.93 mmol) was added, and the solution was stirred at r.t. for 30 min. Triethyl phosphite (34 mL, 196.58 mmol) was

added dropwise, and the resulting solution was stirred at r.t. during 2 h. The resulting mixture was washed with saturated NaHCO₃, water, and brine, dried over Na₂SO₄, filtered, and concentrated to dryness under vacuum. Impurities were removed by distillation under reduced pressure. Purification of the crude product was performed by column chromatography over silica gel (CH₂Cl₂/MeOH gradient from 100:0 to 97:3), yielding the compound as an oil (9.68, 36.73 mmol, 57 %)

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 7.90-7.80 (m, 2H, PyH), 7.64 (td, 1H, *J* = 7.7, *J* = 1.6, PyH), 4.73 (s, 2H, CH₂-Cl), 4.31-4.18 (m, 4H, O-CH₂-CH₃), 1.36-1.33 (m, 6H, O-CH₂-CH₃).

6. Compound 7



Chemical formula: C₂₆H₄₃N₅O₆P₂

Molecular weight: 583.61 g.mol⁻¹

Yield : 43 %

A Schlenk flask was charged with K₂CO₃ (300 mg, 2.17 mmol) and dried under dynamic vacuum with heating and backfilled with Ar. Tacn **5** (280 mg, 2.17 mmol) and diethyl (6-(chloromethyl) pyridine-2-yl) phosphonate **6** (1.14 g, 4.34 mmol) were added under argon and after 1h under vacuum, were dissolved in CH₃CN (5 mL). The reaction mixture was stirred during 1 day at 60°C. The remaining K₂CO₃ was removed by filtration, and the solvent was removed under reduced pressure. Purification of the crude product was performed by column chromatography over alumina (CH₂Cl₂/MeOH gradient from 100:00 to 95:5), yielding compound **7** (550 mg, 43%) as yellow oil.

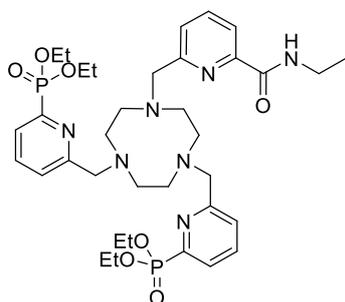
¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 7.68-7.60 (m, 4H, PyH), 7.32 (td, 2H, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.9 Hz, PyH), 4.14-4.04 (m, 8H, O-CH₂-CH₃), 3.87 (s, 4H, Py-CH₂), 3.27 (t, 4H, *J* = 6.0 Hz, TACN-CH₂), 2.99 (t, 4H, *J* = 6.0 Hz, TACN-CH₂), 2.58 (s, 4H, TACN-CH₂), 1.20 (t, 12H, *J* = 7.0 Hz, O-CH₂-CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 159.7 (d, *J* = 21.3 Hz, Py), 151.5 (d, *J* = 26.3 Hz, Py), 136.9 (d, *J* = 11.3 Hz, Py), 126.6 (d, *J* = 23.8 Hz, Py), 125.6 (d, *J* = 3.8 Hz, Py), 63.1 (d, O-CH₂-CH₃), 60.9 (CH₂-Py), 52.6 (CH₂ TACN), 50.0 (CH₂ TACN), 42.3 (CH₂ TACN), 16.5 (O-CH₂-CH₃).

³¹P NMR (162 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 10.74 (P=O).

ESI-MS: m/z calcd. for [C₂₆H₄₄N₅O₆P₂]⁺: 584.27; found 584.28.

7. Compound 8



Chemical formula: $C_{35}H_{53}N_7O_7P_2$

Molecular weight: $745.80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 87 %

A Schlenk flask was charged with K_2CO_3 (63 mg, 0.456 mmol) and dried under dynamic vacuum with heating and backfilled with Ar. Macrocycle **7** (133 mg, 0.228 mmol) and 6-(chloromethyl)-*N*-ethylpicolinamide **4** (50 mg, 0.252 mmol) were dissolved in anhydrous MeCN (3 mL) and added in the Schlenk flask. The reaction was heated at 40 °C under Ar. for two days. The reaction was cooled down to room temperature and the solvent removed *in vacuo*. Purification of the crude product was performed by column chromatography over alumina ($CH_2Cl_2/MeOH$ gradient from 100:0 to 95:5), yielding compound **8** (147 mg, 87 %) as a yellow oil.

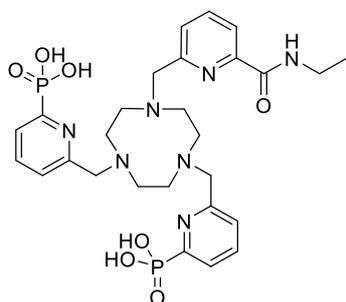
1H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.98 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, PyH), 7.74-7.66 (m, 5H, PyH), 7.57 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz, PyH), 7.50 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz, PyH), 4.21-4.06 (m, 8H, O- CH_2 - CH_3), 3.86 (s, 4H, Py- CH_2), 3.81 (br. s, 2H, Py- CH_2), 3.47-3.35 (m, 2H, NH- CH_2 - CH_3), 3.00-2.54 (brs, 12H), 1.24 (t, 12H, $J = 7.0$ Hz, O- CH_2 - CH_3), 1.18-1.13 (m, 3H, NH- CH_2 - CH_3).

^{13}C NMR (126 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 164.2 (Py), 152.0 (Py), 150.2 (Py), 137.7 (Py), 163.3 (d, $J = 12.5$ Hz, Py), 126.3 (d, $J = 24.4$ Hz, Py), 125.5 (Py), 64.2 (CH_2 -Py), 62.9 (d, $J = 5.7$ Hz, O- CH_2 - CH_3), 55.8 (CH_2 -TACN), 34.8 (NH- CH_2 - CH_3), 16.3 (d, $J = 6.3$ Hz, O- CH_2 - CH_3), 14.9 (NH- CH_2 - CH_3).

^{31}P NMR (162 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 11.07 ($P=O$).

ESI-MS: m/z calcd. for $[C_{35}H_{54}N_7O_7P_2]^+$: 746.35; found 746.35.

8. Ligand L1



Chemical Formula: $C_{27}H_{37}N_7O_7P_2$

Molecular Weight: $633.58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 87 %

To a Schlenk tube containing compound **8** (107 mg, 0.143 mmol), dissolved in anhydrous CH_2Cl_2 (3 mL) under argon, was added dropwise TMSBr (188 μL , 1.43 mmol). The reaction mixture was stirred during 18hrs. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was taken up in MeOH. The solvent was removed under reduced pressure. The same procedure was then repeated with H_2O . Purification of the crude product was performed by column chromatography over C_{18} ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{TFA}$ 0.1% gradient from 95:5 to 0:100), yielding ligand **L1** as a brown solid (79 mg, 87 %).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 298 K, D_2O , pD 2): δ 8.35-8.31 (m, 2H, PyH), 8.05-7.96 (m, 5H, PyH), 7.82 (d, 2H, $J = 7.5 \text{ Hz}$ PyH), 7.68 (d, 1H, $J = 7.5 \text{ Hz}$, PyH), 4.63 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Py}$), 4.39 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-Py}$), 3.68 (t, br, 4H, $\text{CH}_2\text{-TACN}$), 3.31 (q, 2H, $J = 7.5 \text{ Hz}$, $J = 14.7 \text{ Hz}$, $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.23 (t, br, 4H, $\text{CH}_2\text{-TACN}$), 3.03 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-TACN}$), 1.06 (t, 3H, $J = 7.3 \text{ Hz}$, $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_3$).

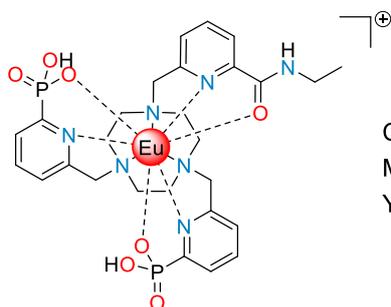
$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, 298 K, D_2O , pD 2): δ 165.9 (Py), 135.5 (Py), 152.2 (t, $J = 10.7 \text{ Hz}$, Py), 149.8 (Py), 149.2 (Py), 144.9 (Py), 140.9 (Py), 128.1 (Py), 128.0 (Py), 127.5 (Py), 123.0 (Py), 59.7 ($\text{CH}_2\text{-Py}$), 56.7 ($\text{CH}_2\text{-Py}$), 51.5 ($\text{CH}_2\text{-TACN}$), 50.3 ($\text{CH}_2\text{-TACN}$), 48.0 ($\text{CH}_2\text{-TACN}$), 34.7 ($\text{NH-CH}_2\text{-CH}_3$), 13.6 ($\text{NH-CH}_2\text{-CH}_3$).

$^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, 298 K, CDCl_3): δ -0.47 (P=O).

ESI-MS: m/z calcd. for $[\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_7\text{P}_2\text{K}]^+$: 672.22; found 672.18.

Anal. Calcd for $(\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_7\text{P}_2)\cdot 2(\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ($897.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 41.48; H, 4.83; N, 10.92; found C, 41.44; H, 4.75; N, 10.96.

9. Complex [EuL1]



Chemical formula: $C_{27}H_{35}EuN_7O_7P_2$

Molecular weight: $783.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 67 %

L1.2TFA.2H₂O (27.0 mg, 30.1 μmol) was dissolved in D₂O (1.5 mL) and the solution was basified with a solution of NaOD in D₂O to pD = 7. A solution of EuCl₃.6H₂O in D₂O (ca. 0.6 equiv., 0.05 M) was added and the pD equilibrated to 7. The reaction progress was monitored by ¹H NMR to calculate remaining free ligand. Additional EuCl₃.6H₂O solution was added to give 1.0 equiv. in total and the reaction mixture was basified to pD = 7. The solvent was removed *in vacuo* and the crude was purified by reversed phase chromatography (C₁₈, H₂O/CH₃CN/TFA 0.1% 95:5 to 0:100) to give [EuL1]TFA as a white solid (16.0 mg, 20.4 μmol , 67 %).

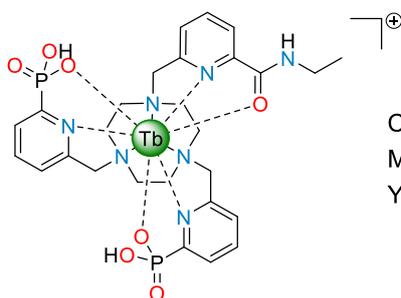
¹H NMR (400 MHz, 298 K, D₂O, pD 6.9) : δ 10.74 (s, 1H), 10.43 (s, 1H), 9.36 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 9.14 (s, 1H), 8.84 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.36 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H), 8.13 (t, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.66 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.77 (s, 1H), 6.54 (s, 1H), 6.35 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H), 6.28 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H), 3.68 (s, 1H), 3.49 (s, 1H), 2.85 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H), -2.94 (s, 1H), -3.61 (s, 1H), -4.15 (s, 1H), -4.62 (s, 1H), -7.06 (d, $J = 14.3 \text{ Hz}$, 1H), -12.22 (s, 1H), -13.40 (s, 1H), -14.13 (d, 1H, $J = 12.0 \text{ Hz}$).

³¹P NMR (162 MHz, 298 K, D₂O, pD 6.9): δ 3.31 ($P=O$), -16.12 ($P=O$).

ESI-MS: m/z calcd. for $[C_{27}H_{35}EuN_7O_7P_2]^+$: 784.13; found 784.13.

Anal. Calcd for $[C_{27}H_{37}EuN_7O_7P_2]\cdot(C_2F_3O_2)\cdot 2(C_2HF_3O_2)\cdot 2(H_2O)$ ($1162.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 34.09; H, 3.73 N; 8.43 found C, 34.26; H, 3.43; N, 8.36.

10. Complex [TbL1]



Chemical formula: $C_{27}H_{35}N_7O_7P_2Tb$

Molecular weight: $790.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 58 %

L1. 2TFA.2H₂O (25.0 mg, 27.9 μmol) was dissolved in D₂O (1.5 mL) and the solution was basified with a solution of NaOD in D₂O to pD = 7. A solution of TbCl₃.6H₂O in D₂O (0.04 M) was added by increasing aliquots (ca. 0.1 equiv. to 1 equiv.). The pD was equilibrated to 7 after each aliquot and the reaction progress was monitored by ¹H NMR to calculate remaining free ligand. The solvent was removed *in vacuo* and the crude was purified by reversed phase chromatography (C₁₈, H₂O/CH₃CN/TFA 0.1% 95:5 to 0:100) to give [TbL1]TFA as a white solid (13.0 mg, 16.4 μmol , 59 %).

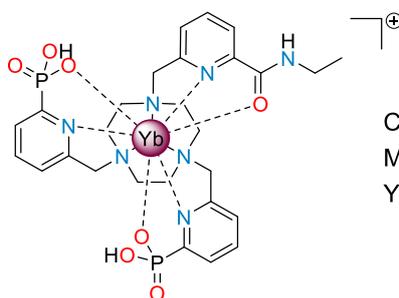
¹H NMR (400 MHz, 298 K, D₂O, pD 7): δ 109.69 (s, 1H), 102.22 (s, 1H), 97.54 (s, 1H), 18.01 (s, 1H), 13.76 (s, 1H), 7.12 (s, 1H), -4.62 (s, 1H), -7.92 (s, 1H), -13.91 (s, 1H), -20.97 (s, 1H), -26.70 (s, 1H), -30.00 (s, 1H), 40.82 (s, 1H), -51.71 (s, 1H), -71.45 (s, 1H), -75.82 (s, 1H), -94.25 (s, 1H), -141.54 (s, 1H).

³¹P NMR (162 MHz, 298 K, D₂O): δ -3.10 (P=O).

ESI-MS: m/z calcd. for [C₂₇H₃₅TbN₇O₇P₂]⁺: 790.13; found 790.13.

Anal. Calcd for [C₂₇H₃₇N₇O₇P₂Tb]·(C₂F₃O₂)·(C₂HF₃O₂)·2(H₂O) (1169.59 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 33.89; H, 3.71; N, 8.38; found C, 34.01; H, 3.51; N, 8.25.

11. Complex [YbL1]



Chemical Formula: $C_{27}H_{35}N_7O_7P_2Yb$

Molecular Weight: $804.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 50 %

L1. 2TFA.2H₂O (45.0 mg, 50.1 μmol) was dissolved in D₂O (1.5 mL) and the solution was basified with a solution of NaOD in D₂O to pD = 7. A solution of YbCl₃.6H₂O in D₂O (0.072 M) was added by increasing aliquots (ca. 0.1 equiv. to 1 equiv.). The pD was equilibrated to 7 after each aliquot and the reaction progress was monitored ¹H NMR to calculate remaining free ligand. The solvent was removed *in vacuo* and the crude was purified by reversed phase chromatography (C₁₈, H₂O/CH₃CN/TFA 0.1% 95:5 to 0:100) to give [YbL1]TFA as a white solid (20.0 mg, 24.8 μmol , 50 %).

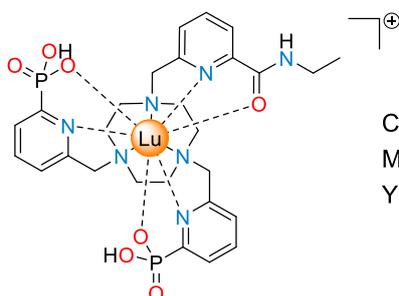
¹H NMR (400 MHz, 298 K, D₂O, pD 7): δ 88.78 (s, 1H), 37.15 (s, 1H), 36.73 (s, 1H), 33.87 (s, 1H), 26.73 (s, 1H), 23.80 (s, 1H), 21.40 (s, 1H), 18.44 (s, 1H), 17.69 (s, 4H), 17.44 (s, 1H), 17.17 (s, 1H), 14.58 (s, 1H), 12.97 (s, 1H), 11.15 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 3.14 (s, 1H), 2.36 (s, 1H), 1.07 (s, 1H), -2.83 (s, 1H), -6.52 (s, 1H), -12.20 (s, 2H), -14.00 (s, 1H), -22.90 (s, 1H), -28.05 (s, 1H), -29.90 (s, 1H), -37.46 (s, 1H), -54.36 (s, 1H).

³¹P NMR (162 MHz, 298 K, D₂O): δ 0.13 (P=O), -54.13 (P=O).

ESI-MS: m/z calcd. for [C₂₇H₃₅YbN₇O₇P₂]⁺: 805.15; found 805.15.

Anal. Calcd for [C₂₇H₃₇N₇O₇P₂Yb]·(C₂F₃O₂)·3(C₂HF₃O₂)·6(H₂O) ($1369.81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 30.69; H, 3.83; N, 7.16; found C, 30.73; H, 3.14; N, 7.44.

12. Complex [LuL1]



Chemical formula: $C_{27}H_{35}LuN_7O_7P_2$

Molecular weight: $806.53 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 92 %

L1. 2TFA.2H₂O (22 mg, 24.2 μmol) was dissolved in D₂O (1.5 mL) and the solution was basified with a solution of NaOD in D₂O to pD = 7. A solution of LuCl₃.6H₂O in D₂O (0.072 M) was added by increasing aliquots (ca. 0.1 equiv. to 1 equiv.). The pD was equilibrated to 7 after each aliquot and the reaction progress was monitored by ¹H NMR to calculate remaining free ligand. The solvent was removed *in vacuo* and the crude was purified by reversed phase chromatography (C₁₈, H₂O/CH₃CN/TFA 0.1% 95:5 to 0:100) to give [LuL1]TFA as a white solid (19.0 mg, 23.6 μmol , 92 %).

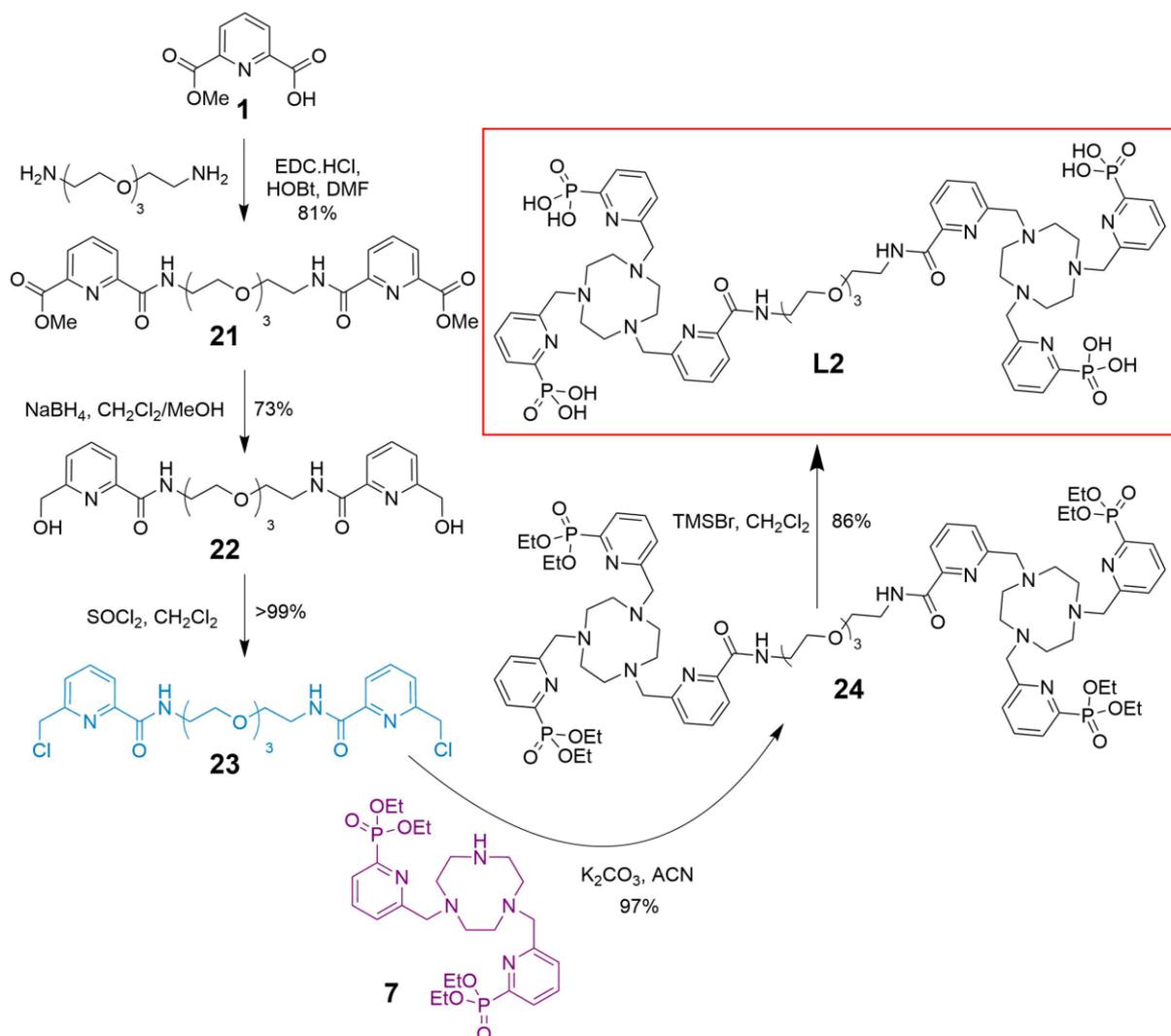
¹H NMR (400 MHz, 298 K, D₂O, pD 7): δ 8.18 (t, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H), 8.06-7.96 (m, 3H), 7.80-7.74 (m, 3H), 7.54 (dd, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $J = 25.6 \text{ Hz}$), 9.00 (dd, $J = 14.0 \text{ Hz}$, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 4.07-3.99 (m, 3H), 3.75 (d, $J = 15.2 \text{ Hz}$, 1H), 2.95-2.60 (m, 7H), 2.59-2.48 (m, 2H), 2.30 (td, $J = 12.7 \text{ Hz}$, $J = 5.4 \text{ Hz}$, 1H), 1.95 (td, $J = 12.7 \text{ Hz}$, $J = 5.4 \text{ Hz}$, 1H), 0.74 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3H).

³¹P NMR (162 MHz, 298 K, D₂O): δ 13.09, 12.26.

ESI-MS: m/z calcd. for $[C_{27}H_{35}LuN_7O_7P_2]^+$ 806.15; found 806.15.

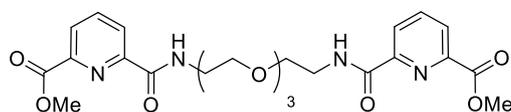
Anal. Calcd for $[C_{27}H_{37}LuN_7O_7P_2] \cdot 3 \cdot (CF_3CO_2) \cdot 2(H_2O)$ ($1183.62 \text{ g.mol}^{-1}$): C, 33.49; H, 3.49; N, 8.28; found C, 33.95; H, 3.57; N, 8.28

B) Target ligand L2



1. Compound 21

(dimethyl-6,6'-(5,8,11-trioxa-2,14-diazapentadecanedioyl)dipicolinate)



Chemical Formula: C₂₄H₃₀N₄O₉
Molecular Weight: 518.52 g.mol⁻¹
Yield : 81 %

2,2'-((Oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-1-amine) (500 mg, 2.60 mmol, 1.0 eq.), EDC.HCl (1.817 g, 11.70 mmol, 4.5 eq.), HOBT.H₂O (1.581 g, 11.70 mmol, 4.5 eq.) and DIPEA (2.26 mL, 13.00 mmol, 5.0 eq.) were dissolved in anhydrous DMF (50 mL). 6-(methoxycarbonyl)picolinic acid **1** (0.989 g, 5.46 mmol, 2.1 eq.) was dissolved in anhydrous DMF (20 mL) and added dropwise to the reaction mixture, and the reaction stirred at ambient temperature for 36 hrs. The solvent was removed *in vacuo*. The compound was partitioned between H₂O (50 mL) and EtOAc (50 mL) and separated. The aqueous phase was extracted with EtOAc (3 × 50 mL), the organic fractions combined, and dried over

Na₂SO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂; MeOH/EtOAc; 0:100 to 5:95) to obtain compound **22** as a colourless oil (1.09 g, 2.11 mmol, 81 %).

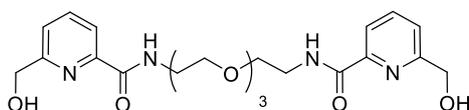
¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.35 (br. s, 2H, 2 × NH), 8.33 (dd, 2H, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, PyH), 8.17 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, PyH), 7.96 (t, *J* = 7.8 Hz, PyH), 3.97 (s, 6H, 2 × CH₃), 3.68 – 3.62 (m, 16H, NCH₂ + OCH₂).

¹³C NMR (126 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 165.0 (s, CO₂CH₃), 163.7 (s, CONH), 150.2 (s, Py), 146.7 (s, Py), 138.5 (s, Py), 127.3 (s, Py), 125.4 (s, Py), 70.7 (s, OCH₂), 70.5 (s, OCH₂), 69.9 (s, OCH₂), 52.9 (s, CO₂CH₃), 39.5 (s, NHCH₂).

ESI-MS *m/z* calcd. for [C₂₄H₃₀N₄O₉ + Na]⁺ 541.20; found 541.19.

2. Compound 22

(*N,N'*-(((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(6-hydroxymethyl)picolinamide)



Chemical Formula: C₂₂H₃₀N₄O₇
Molecular Weight: 462.50 g.mol⁻¹
Yield : 73 %

Dimethyl 6,6'-(5,8,11-trioxa-2,14-diazapentadecanedioyl)dipicolinate **21** (1090 mg, 2.10 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in CH₂Cl₂/MeOH (50 mL; 1:3) and heated to 40 °C. NaBH₄ (795 mg, 21.0 mmol, 10 eq.) was added portion wise over 20 minutes and stirred for an additional two hours. The reaction was acidified with 1M HCl_(aq) to pH = 5. The reaction was basified to pH = 8 by the addition of solid NaHCO₃ and the solid dissolved by the addition of H₂O. The reaction was extracted with CH₂Cl₂ (4 × 50 mL) and dried over MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the residue purified by column chromatography (SiO₂; CH₂Cl₂/MeOH; 100:0 to 95:5) to give the compound **22** as a colourless oil (710 mg, 1.54 mmol, 73 %).

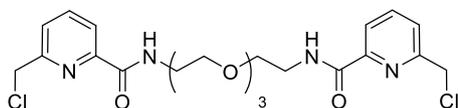
¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.55 (s, 2H, 2 × NH), 8.02 (dd, 2H, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.0 Hz, PyH), 7.79 (t, 2H, *J* = 7.7 Hz, PyH), 7.43 (dd, 2H, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.0 Hz, PyH), 4.77 (s, 4H, PyCH₂OH), 4.09 (s, 2H, OH), 3.68-3.58 (m, 16H, NCH₂ + OCH₂).

¹³C NMR (126 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 164.4 (s, CO₂NH), 158.8 (s, Py), 148.9 (s, Py), 138.2 (s, Py), 123.4 (s, Py), 121.1 (s, Py), 70.7 (s, OCH₂), 70.6 (s, OCH₂), 70.0 (s, OCH₂), 64.7 (s, ArCH₂OH), 39.5 (s, NCH₂).

ESI-MS *m/z* calcd. for [C₂₂H₃₀N₄O₇ + Na]⁺ 485.20; found 485.21.

3. Compound 23

N,N'-(((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(6-(chloromethyl)picolinamide)



Chemical Formula: C₂₂H₂₈Cl₂N₄O₅

Molecular Weight: 499.39 g.mol⁻¹

Yield : 99 %

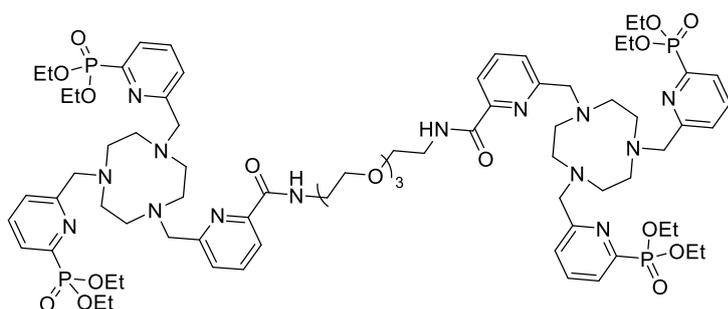
N,N'-(((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(6-(hydroxymethyl)picolinamide) **22** (710 mg, 1.54 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL) under Ar. SOCl₂ (268 μL, 3.67 mmol, 2.4 eq.) was added dropwise at 0 °C, the reaction was allowed to warm to ambient temperature and stirred for 18 hours. The solvent was removed *in vacuo* and coevaporated with CHCl₃ (2 × 10 mL) to give the compound as a colourless oil. (764 mg, 1.52 mmol, 99 %).

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.29 (br.s 2H, 2 × NH), 8.10 (dd, 2H, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.0 Hz, PyH), 7.85 (t, 2H, *J* = 7.7 Hz, PyH), 7.57 (dd, 2H, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.0 Hz, PyH), 4.65 (s, 4H, PyCH₂Cl), 3.69 – 3.62 (m, 16H, NCH₂ + OCH₂).

¹³C NMR (126 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 163.91 (s, CONH), 155.34 (s, Py), 149.53 (s, Py), 138.55 (s, Py), 125.35 (s, Py), 121.66 (s, Py), 70.69 (s, OCH₂), 70.50 (s, OCH₂), 69.96 (s, OCH₂), 46.25 (s, PyCH₂Cl), 39.32 (s, NCH₂).

ESI-MS *m/z* calcd. for [C₂₂H₂₈Cl₂N₄O₅ + Na]⁺ 521.13; found 521.13.

4. Compound 24



Chemical formula: C₇₄H₁₁₂N₁₄O₁₇P₄

Molecular weight: 1593.66 g.mol⁻¹

Yield : 97 %

A Schlenk flask was charged with K₂CO₃ (98.1 mg, 0.710 mmol) and dried under dynamic vacuum with heating and backfilled with Ar. Macrocyclic no2pyp **7** (182 mg, 0.312 mmol) and *N,N'*-(((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(6-(chloromethyl)picolinamide) **23** (70.9 mg, 0.142 mmol) were dissolved in anhydrous CH₃CN (3.5 mL) and added to the schlenk. The reaction was heated at 40 °C under Ar for four days. The reaction was cooled and the solvent removed *in vacuo*.

The residue was taken up in CH_2Cl_2 (10 mL) and washed with H_2O (3×5 mL) and brine (5 mL). The organic layer was dried over Na_2SO_4 and the solvent removed *in vacuo* to give the compound **24** (221 mg, 0.122 mmol, 86 %).

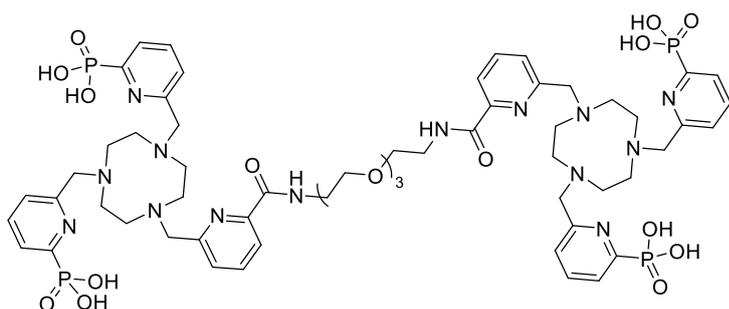
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 8.34 (brs, 2H, NH), 7.97 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz, PyH), 7.76-7.73 (m, 10H, PyH), 7.60-7.50 (m, 6H, PyH), 4.22-4.09 (m, 16H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.86 (s, 8H, Py- CH_2), 3.79 (brs, 4H, Py- CH_2), 3.59-3.57 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-N}$) 2.83 (brs, 24H, CH_2 TACN), 1.27 (t, 24H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 164.5 (CONH), 151.9 (Py), 150.1 (Py), 149.1 (Py), 137.6 (Py), 136.3 (d, $J = 12.4$ Hz, Py), 126.4 (d, $J = 25.2$ Hz, Py), 125.6 (d, $J = 10$ Hz, Py), 120.5 (Py), 70.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 70.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 69.9 ($\text{CH}_2\text{-Py}$), 64.4 (Py- CH_2), 62.9 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 55.9 (CH_2 TACN), 39.2 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 16.4 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

$^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, 298 K, CDCl_3): 11.1.

ESI-MS m/z calcd. for $[\text{C}_{74}\text{H}_{112}\text{N}_{14}\text{O}_{17}\text{P}_4 + 2\text{H}]^{2+}$ 797.37; found 797.37, $[\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{N}_{14}\text{O}_{17}\text{P}_4 + \text{H}]^+$ 1593.73; found 1593.74.

5. Ligand L2



Chemical Formula: $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{N}_{14}\text{O}_{17}\text{P}_4$
Molecular Weight: $1369.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 86 %

To a Schlenk tube containing compound **24** (100 mg, 0.067 mmol), dissolved in anhydrous CH_2Cl_2 (3 mL) under argon, was added dropwise TMSBr (166 μL , 1.3 mmol). The reaction mixture was stirred during 18hrs. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was taken up in MeOH, evaporated under reduced pressure, then taken up in H_2O and removed *in vacuo*. Purification of the crude product was performed by column chromatography over C_{18} ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ gradient from 95:5 to 0:100), yielding compound (74 mg, 86 %) as brown solid.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 298 K, D_2O , pD 2): δ 8.30-8.27 (m, 4H, PyH), 8.01-7.93 (m, 8H, PyH), 7.77 (d, 4H, $J = 7.5$ Hz, PyH), 7.64 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz, PyH), 4.60 (s, 4H, Py- CH_2), 4.34 (s, 8H, Py- CH_2), 3.63 (t, $J = 6.5$ Hz, 8H, CH_2), 3.52 (t, 4H, $J = 11.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-N}$, CH_2 TACN), 3.46-3.42 (m, 14H, O- CH_2), 3.19 (brs, 7H, CH_2 TACN), 2.97 (brs, 7H, CH_2 TACN).

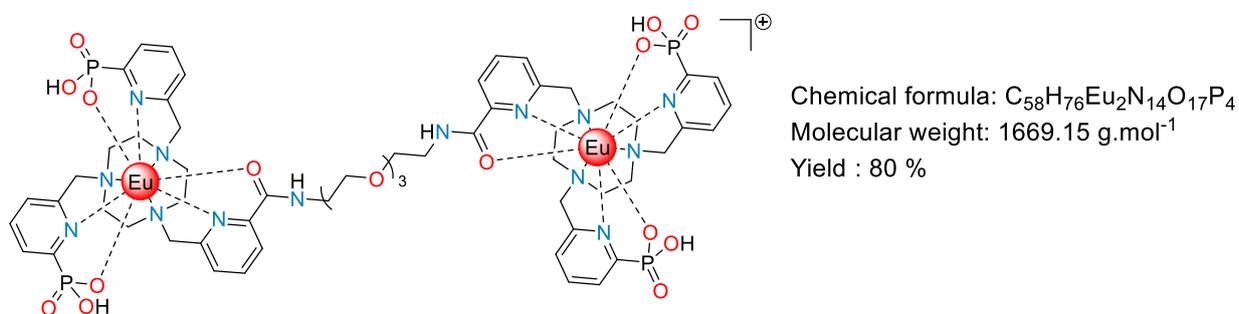
¹³C NMR (126 MHz, 298 K, D₂O, pD 2): δ 163.3 (CONH), 153.5 (Py), 152.2 (t, *J* = 10.7 Hz, Py), 149.6 (Py), 149.3 (Py), 144.9 (Py), 140.3 (Py), 128.2 (Py), 128.0 (Py), 127.5 (Py), 123.2 (Py), 69.3 (CH₂-O), 68.7 (Py-CH₂), 59.7 (Py-CH₂), 56.7 (CH₂TACN), 51.5 (CH₂TACN), 48.2 (CH₂TACN), 39.1 (CH₂-N).

³¹P NMR (162 MHz, 298 K, D₂O, pD 2): -0.62.

ESI-MS *m/z* calcd. for [C₅₈H₈₀N₁₄O₁₇P₄ + 2H]²⁺ 684.74; found 684.74, [C₅₈H₈₀N₁₄O₁₇P₄ + H]⁺ 1368.48; found 1368.47.

Anal. Calcd for (C₅₈H₈₀N₁₄O₁₇P₄)·10(C₂HF₃O₂)·(CH₃CN) (2550.52 g mol⁻¹): C, 37.67; H, 3.68; N, 8.24; found C, 37.34; H, 3.89; N, 8.50.

6. Complex [Eu₂L2]



L2·10TFA·CH₃CN (30 mg, 11.8 μmol) was dissolved in D₂O (1.5 mL), basified with a solution of NaOD in D₂O to pD = 6.90. A solution of EuCl₃·6H₂O in D₂O (ca. 2 eq., 0.027 M) was added, the pD equilibrated to pD = 6.98. The mixture was heated at 60°C during 24h. The solvent was removed *in vacuo* and the crude was purified by preparative C₁₈ (C₁₈, H₂O/CH₃CN/TFA 0.1% 95:5 to 0:100) to give [Eu₂L2] as a yellow solid (16 mg, 9.6 μmol, 80 %).

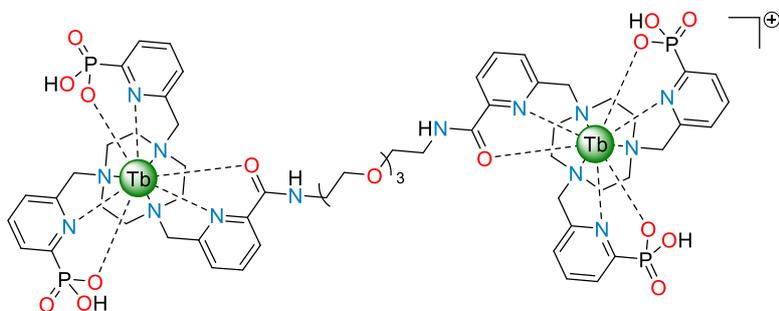
¹H NMR (400 MHz, 298 K, D₂O): δ 15.66 (d, *J* = 13.5 Hz), 12.98 (s), 12.82 (s), 9.53 (s), 9.31 (s), 8.84 (s), 8.76 (s), 8.62 (s), 8.51 (s), 8.21 (s), 8.16 (s), 7.99 (s), 7.82 (d, *J* = 7.9 Hz), 7.70 (d, *J* = 7.8 Hz), 7.48 (d, *J* = 7.6 Hz), 7.41 (s), 7.22 (dd, *J* = 18.0, 7.8 Hz), 7.01 (t, *J* = 7.7 Hz), 6.87 (s), 6.70 (s), 6.21 (s), 6.15 (s), 5.60 (s), 5.28 (s), 4.45 (s), 4.15 (d, *J* = 4.3 Hz, 4.09 (s), 3.89 (s), 3.81 (s), 3.59 (s), 2.66 (s), 2.50 (t, *J* = 6.9 Hz), 2.43 (s), 2.29 (s), 2.00 (s), 1.73 (s), 0.81 – 0.72 (m), 0.34 (s), 0.15 (s), -0.87 (s), -1.99 (s), -2.21 (s), 2.35 (s), -2.50 (s), -2.61 (s), -6.11 (s), -6.46 (s), -6.67 (s), -6.83 (s), -6.94 (s), -7.33 (s), -7.62 (s), -7.71 (s), -10.86 (s), -12.54 (d, *J* = 13.6 Hz), -12.65 (s).

³¹P NMR (162 MHz, 298 K, D₂O) -4.99, -6.40, -16.02, -16.14.

ESI-MS *m/z* calcd. for [C₅₈H₇₆Eu₂N₁₄O₁₇P₄]²⁺ 835.14; found 835.15, [C₅₈H₇₆Eu₂N₁₄O₁₇P₄K]³⁺ 569.08; found 569.08 and [C₅₈H₇₆Eu₂N₁₄O₁₇P₄K₂]⁴⁺ 436.55; found 436.55.

Anal. Calcd for $(C_{58}H_{76}Eu_2N_{14}O_{17}P_4) \cdot 6(CF_3CO_2H) \cdot 6(H_2O) \cdot 6(NaCl)$ ($2812.02 \text{ g mol}^{-1}$): C, 29.90; H, 3.37; N, 6.97; found: C, 29.82; H, 3.38; N, 7.24

7. Complex [Tb₂L₂]



Chemical formula: $C_{58}H_{76}N_{14}O_{17}P_4Tb_2$

Molecular weight: $1683.07 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 93 %

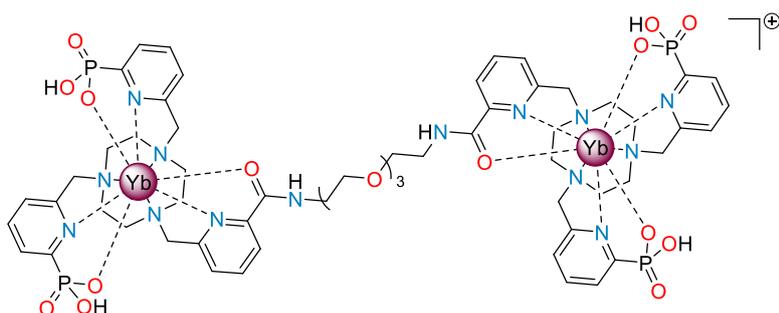
L2·10TFA·CH₃CN (39 mg, 15.3 μmol) was dissolved in D₂O (1.5 mL), basified with a solution of NaOD in D₂O to pD = 6.95. A solution of TbCl₃·6H₂O in D₂O (ca. 2 eq., 0.090 M) was added, the pD equilibrated to pD = 6.90. The mixture was heated at 60°C during 24h. The solvent was removed *in vacuo* and the crude was purified by preparative C₁₈ (C₁₈, H₂O/CH₃CN/TFA 0.1% 95:5 to 0:100) to give [Tb₂L] as a yellow solid (24 mg, 14.2 μmol, 93 %).

¹H NMR (400 MHz, 298 K, D₂O, pD 2): δ 1.99 (s), 0.44 (s), -1.92 (s), -2.93 (s), -3.22 (s), -3.69 (s), -3.81 (s), -9.90 (s), -11.25 (s), -11.56 (s), -12.30 (s), -13.23 (s), -14.54 (s), -32.68 (s), -35.63 (s), -38.77 (s), 42.80 (s).

ESI-MS m/z calcd. for $[C_{58}H_{76}N_{14}O_{17}P_4Tb_2]^{2+}$ 841.15; found 841.14.

Anal. Calcd for $(C_{58}H_{76}N_{14}O_{17}P_4Tb_2) \cdot 3(CF_3CO_2H) \cdot 5(H_2O) \cdot 4(NaCl)$ ($2348.97 \text{ g mol}^{-1}$): C, 32.72; H, 3.82; N, 8.35. Found: C, 32.87; H, 3.71; N, 8.05.

8. Complex [Yb₂L₂]



Chemical formula: C₅₈H₇₆N₁₄O₁₇P₄Yb₂

Molecular weight: 1711.33 g.mol⁻¹

Yield : 94 %

L2·10TFA·CH₃CN (41 mg, 16.1 μmol) was dissolved in D₂O (1.5 mL), basified with a solution of NaOD in D₂O to pD = 6.94. A solution of YbCl₃·6H₂O in D₂O (ca. 2 eq., 0.092 M) was added, the pD equilibrated to pD = 6.90. The mixture was heated at 80°C during 18h. The solvent was removed *in vacuo* and the crude was purified by preparative C₁₈(C₁₈, H₂O/CH₃CN/TFA 0.1% 95:5 to 0:100) to give [Yb₂L] as a yellow solid (26 mg, 15.1 μmol, 94 %).

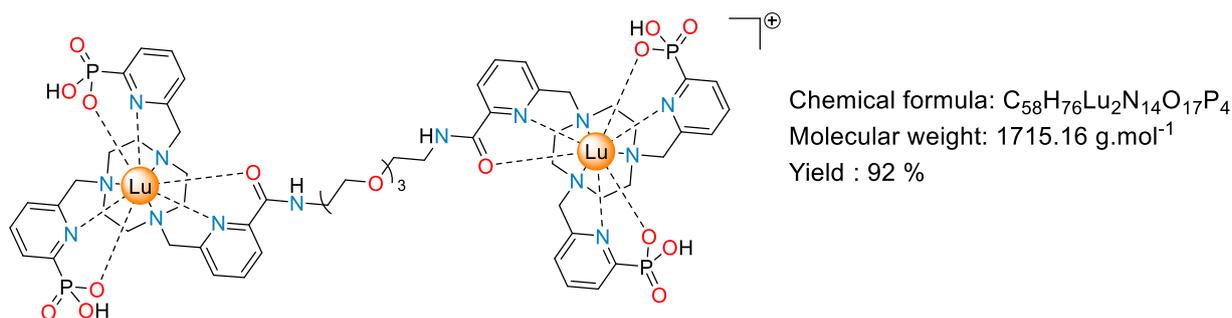
¹H NMR (400 MHz, 298 K, D₂O, pD 7): δ 90.89 (s), 39.20 (s), 34.77 (s), 27.83 (s), 27.40 (s), 37.37 (s), 26.45 (s), 26.27 (s), 22.83 (s), 22.72 (s), 22.14 (s), 22.04 (s), 18.90 (s), 18.73 (s), 17.96 (s), 17.76 (s), 17.64 (s), 17.22 (s), 17.06 (s), 15.06 (s), 15.06 (s), 14.96 (s), 14.46 (s), 14.26 (s), 13.83 (s), 13.72 (s), 11.61 (s), 11.54 (s), 11.47 (s), 11.35 (s), 9.73 (s), 8.44 (s), 7.49 (s), 3.13 (s), 2.99 (s), 2.65 (s), 1.19 (s), -6.61 (s), -6.70 (s), -12.51 (s), -13.64 (s), -13.92 (s), -14.97 (s), -25.00 (s), -30.23 (s), -31.38 (s), -31.47 (s), -39.21 (s), -55.42 (s).

³¹P NMR (162 MHz, 298 K, D₂O, pD 7): δ -2.20, -3.10, -55.43, -55.84.

ESI-MS m/z calcd. for [C₅₈H₇₆N₁₄O₁₇P₄Yb₂H]²⁺ 856.17; found 856.16.

Anal. Calcd for (C₅₈H₇₆N₁₄O₁₇P₄Yb₂)·5(C₂HF₃O₂)·6(H₂O)·5(NaCl) (2681 g.mol⁻¹): C, 30.46; H, 3.50; N, 7.31; found: C, 30.25; H, 3.55; N, 7.22.

9. Complex [Lu₂L₂]



L2·10TFA·CH₃CN (34 mg, 13.3 μmol) was dissolved in D₂O (1.5 mL), basified with a solution of NaOD in D₂O to pD = 6.94. A solution of LuCl₃·6H₂O in D₂O (ca. 2 eq., 0.085 M) was added, the pD equilibrated to pD = 6.95. The mixture was heated at 80°C during 18h. The solvent was removed *in vacuo* and the crude was purified by preparative C₁₈ (C₁₈, H₂O/CH₃CN/TFA 0.1% 95:5 to 0:100) to give [Lu₂L] as a yellow solid (23 mg, 13.4 μmol, 92 %).

¹H NMR (400 MHz, 298 K, D₂O, pD 7): δ 8.08 (td, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.6 Hz), 7.99 (dd, *J* = 7.0 Hz, *J* = 3.7 Hz), 7.92 (td, *J* = 7.7 Hz, 3.5 Hz), 7.72-7.66 (m), 7.47-7.38 (m), 4.92 (dd, *J* = 21 Hz, *J* = 14.1 Hz), 4.05-3.90 (m), 3.88 (d, *J* = 3.1 Hz), 3.64 (d, *J* = 15.2 Hz), 3.59-3.52 (m), 3.49-3.28 (m), 3.20-3.07 (m), 3.01-2.89 (m), 2.85-2.77 (m), 2.76-2.65 (m), 2.63-2.36 (m), 2.23 (td, *J* = 12.9 Hz, *J* = 5.5 Hz), 1.85 (td, *J* = 12.9 Hz, *J* = 5.5 Hz).

³¹P NMR (162 MHz, 298 K, D₂O, pD 7): δ 13.41, 13.39, 12.81, 12.19.

ESI-MS *m/z* calcd. for [C₅₈H₇₆N₁₄O₁₇P₄Lu₂]²⁺ 857.16; found 857.16, [C₅₈H₇₆N₁₄O₁₇P₄Lu₂]³⁺ 571.78; found 571.18, [C₅₈H₇₆N₁₄O₁₇P₄Lu₂]⁻ 1711.30; found 1711.30, [C₅₈H₇₆N₁₄O₁₇P₄Lu₂]²⁻ 855.15; found 855.15.

Anal. Calcd for (C₅₈H₇₆N₁₄O₁₇P₄Lu₂)·3(CF₃CO₂H)·5(H₂O)·3(NaCl) (2322.61 g.mol⁻¹): C, 33.10; H 3.86; N, 8.44; found: C, 32.93; H, 4.17; N, 8.52.

III- References

- [1] Z. Kokan, M. J. Chmielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16010–16014.
- [2] M. Polášek, M. Šedinová, J. Kotek, L. Vander Elst, R. N. Muller, P. Hermann, I. Lukeš, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 455–465.
- [3] J. Salaam, L. Tabti, S. Bahamyrou, A. Lecointre, O. Hernandez Alba, O. Jeannin, F. Camerel, S. Cianférani, E. Bentouhami, A. M. Nonat, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6095–6106.
- [4] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [5] K. Mikkelsen, S. O. Nielsen, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 632–637.
- [6] L. Patiny, A. Borel, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 1223–1228.
- [7] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [8] John. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581–2584.
- [9] R. C. Benson, H. A. Kues, *Phys. Med. Biol.* **1978**, *23*, 159.
- [10] H. Ishida, S. Tobita, Y. Hasegawa, R. Katoh, K. Nozaki, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2449–2458.
- [11] A. Nonat, S. Bahamyrou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568–1576.
- [12] N. Weibel, L. J. Charbonnière, M. Guardigli, A. Roda, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4888–4896.

Annexes

I- Annexes du chapitre II

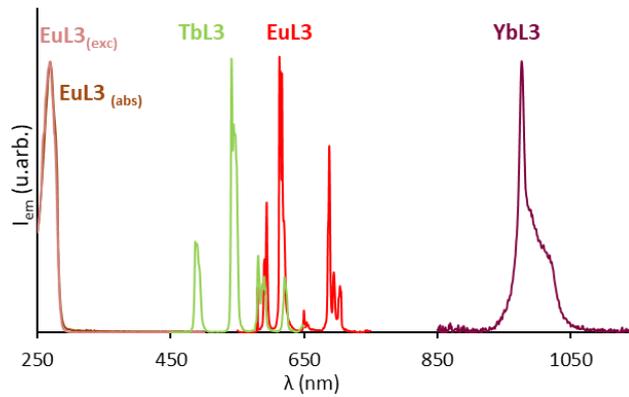


Figure 1. Spectres d'absorption UV/Vis (mauve) et d'excitation (rose) de [EuL3] (à gauche) et spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc} = 268$ nm) d'une solution dans H₂O de [LnL3] avec Ln = Yb (violet), Eu (rouge) et Tb (vert) (à droite).

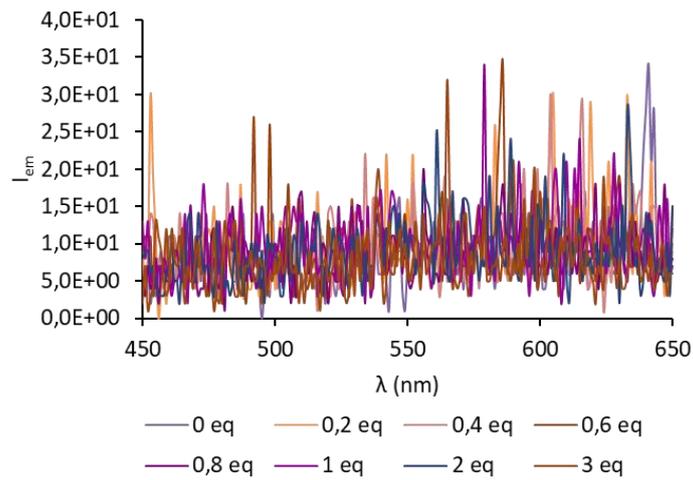


Figure 2. Spectres d'émission mesurés lors du titrage par TbCl₃·6H₂O d'une solution 1,01 mM de [LuL1] dans D₂O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

II- Annexes du chapitre III

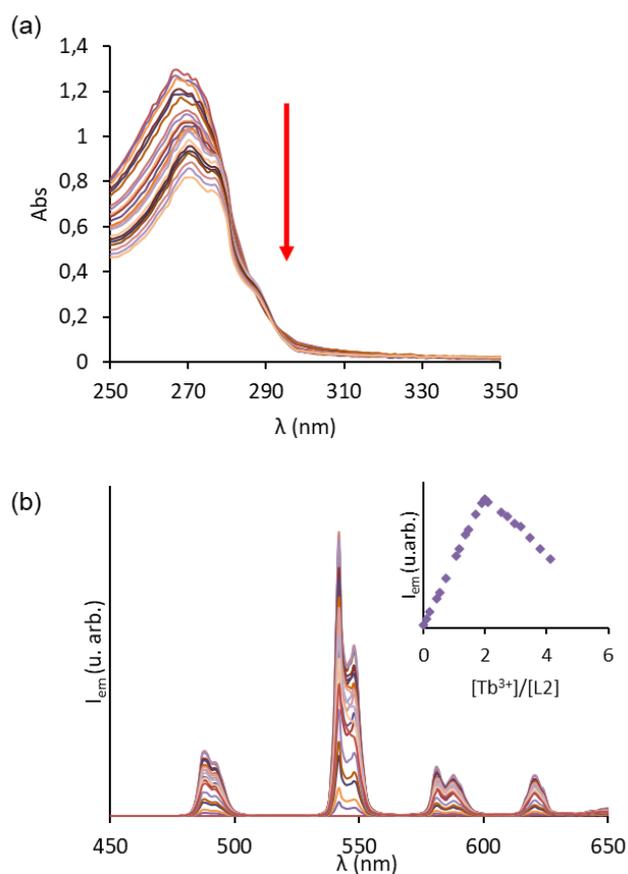


Figure 1. (a) Évolution de l'absorption d'une solution de **L2** ($4,26 \times 10^{-5}$ M) lors du titrage par $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3,51 \times 10^{-4}$ M) dans 10 mM TRIS/HCl, pH = 7,3 ; (b) Évolution de la luminescence au cours du titrage ($\lambda_{\text{exc}} = 270$ nm). Encart : Evolution de l'intensité d'émission en fonction du rapport $[\text{Tb}^{3+}]/[\text{L2}]$.

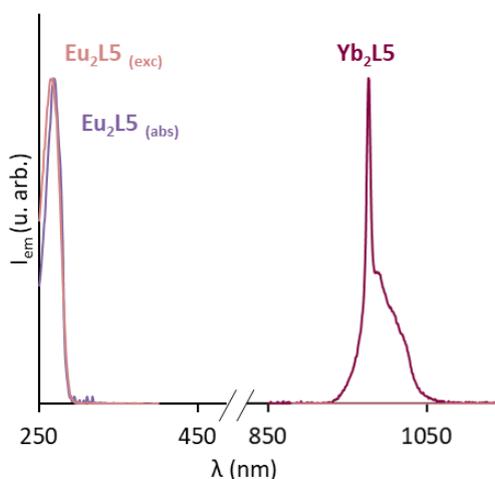


Figure 2. Spectres d'absorption UV/Vis (mauve) et d'excitation (rose) de $[\text{Yb}_2\text{L5}]$ (à gauche) et spectres d'émission normalisés ($\lambda_{\text{exc}} = 270$ nm) d'une solution dans H_2O de $[\text{Yb}_2\text{L5}]$.

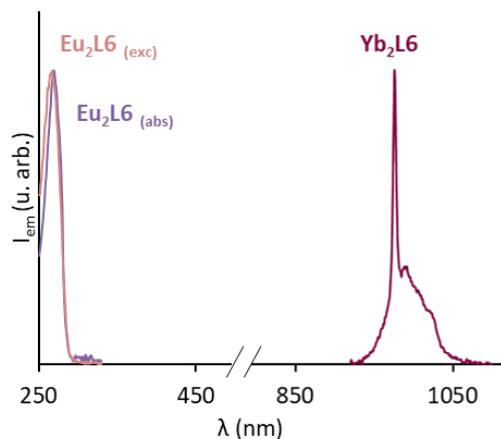


Figure 3. Spectres d'absorption UV/Vis (mauve) et d'excitation (rose) de $[Yb_2L6]$ (à gauche) et spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc} = 270\text{ nm}$) d'une solution dans H_2O de $[Yb_2L6]$.

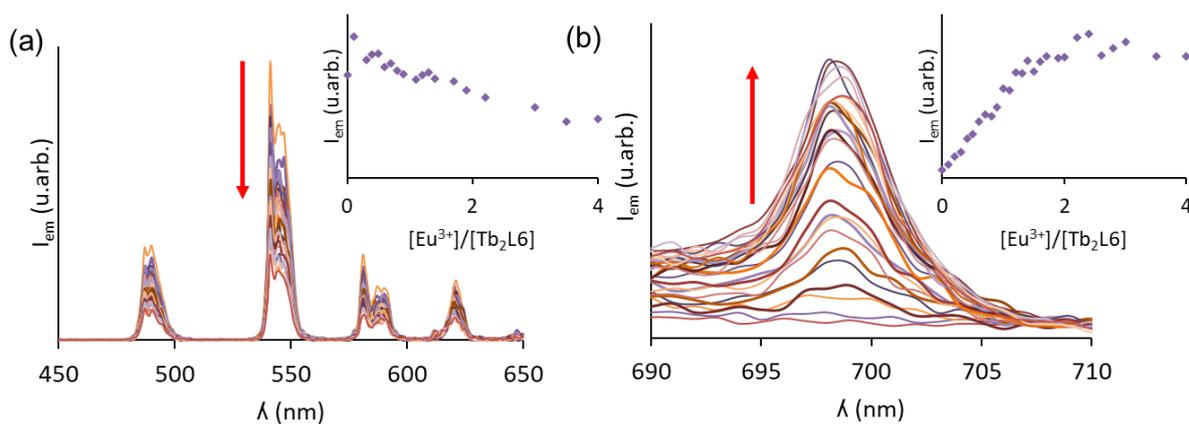


Figure 4. (a) Evolution de l'intensité de la luminescence de Tb(III) lors de l'ajout de quantités croissantes d'une solution de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ à une solution de $[Tb_2L6]$ ($\lambda_{exc} = 270\text{ nm}$).
Encart : Evolution de l'intensité d'émission à 545 nm en fonction du rapport $[Eu^{3+}]/[Tb_2L6]$.
(b) Evolution de l'intensité de la luminescence de Eu(III) lors de l'ajout de quantités croissantes d'une solution de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ à une solution de $[Tb_2L6]$ ($\lambda_{exc} = 270\text{ nm}$).
Encart : Evolution de l'intensité d'émission à 698 nm en fonction du rapport $[Eu^{3+}]/[Tb_2L6]$.

III- Annexes du chapitre IV

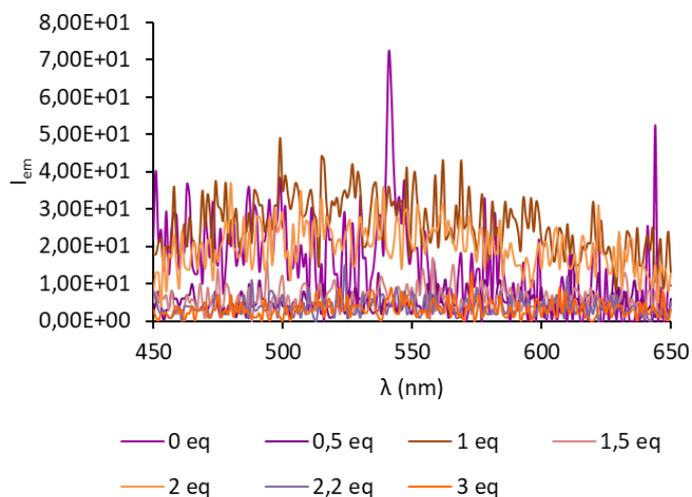
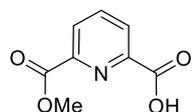


Figure 1. Spectres d'émission mesurés lors du titrage par $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ d'une solution 1,03 mM de $[Lu_2L_2]$ dans D_2O ($\lambda_{exc} = 980$ nm, $P_{980} = 1,08$ W, 10 scans).

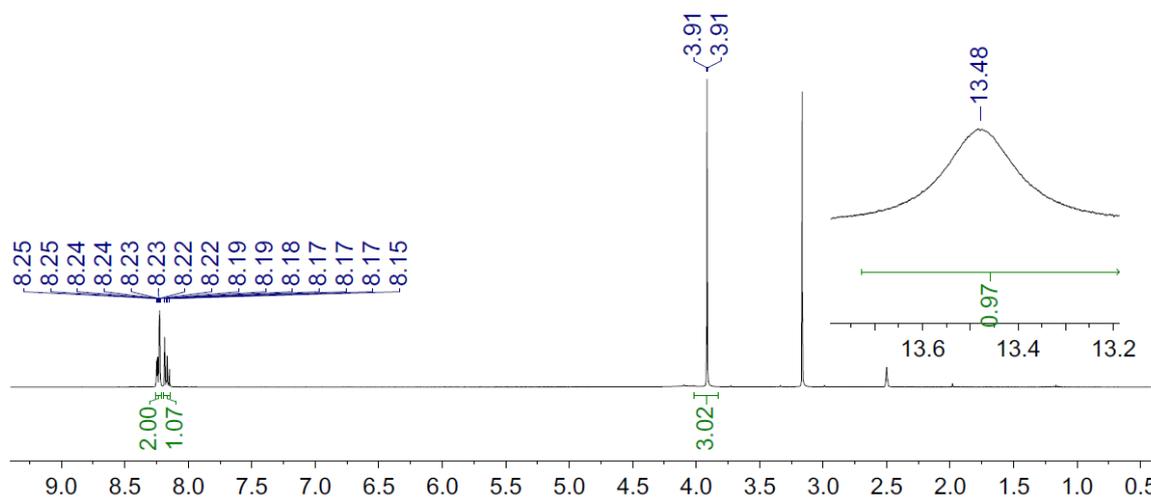
IV- Annexes de la partie expérimentale

Compound 1 (6-(Methoxycarbonyl)picolinic acid)

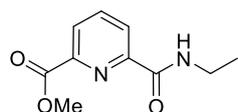


Chemical formula: $C_8H_7NO_4$
Molecular weight: $181.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 93 %

1H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, $(CD_3)_2SO$)

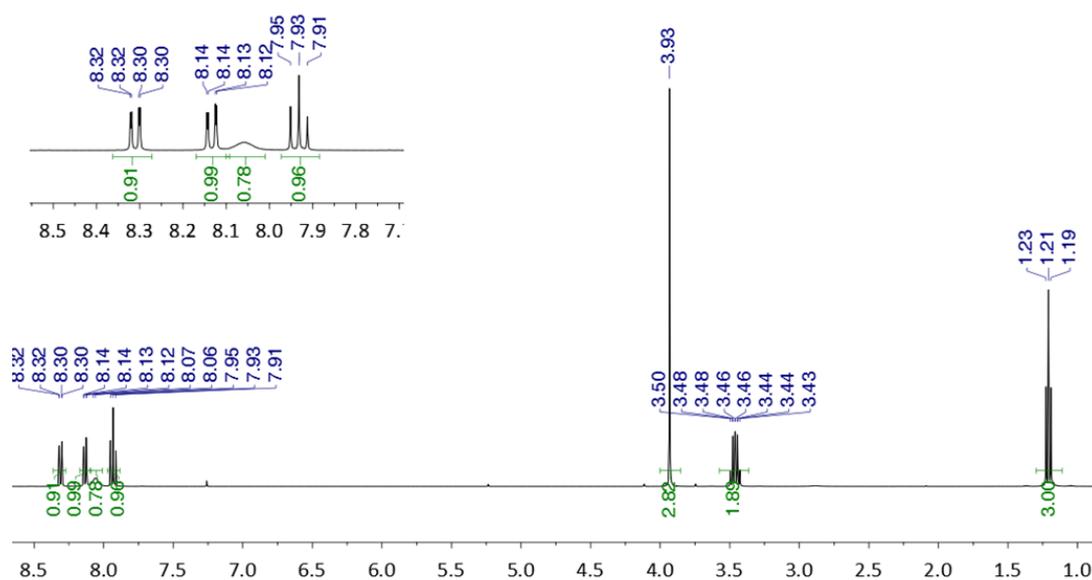


Compound 2 (Ethyl 6-(ethylcarbamoyl)picolinate)

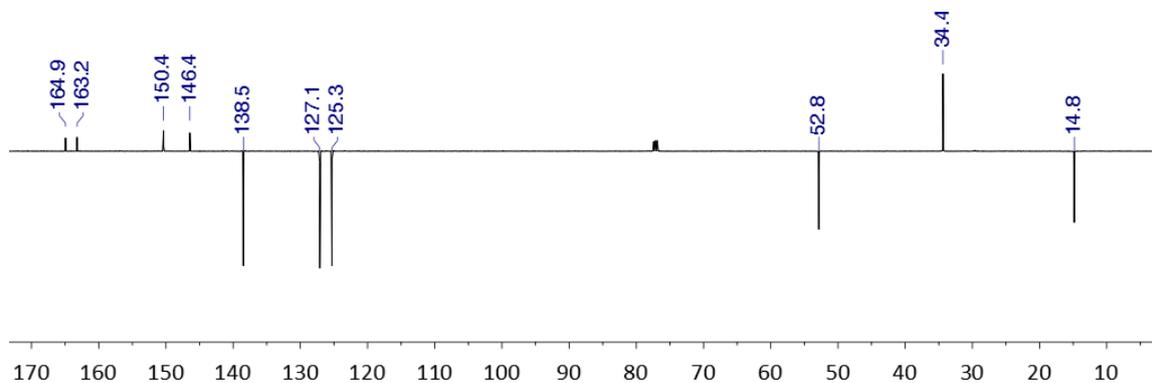


Chemical formula: $C_{10}H_{12}N_2O_3$
Molecular weight: $208.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 56 %

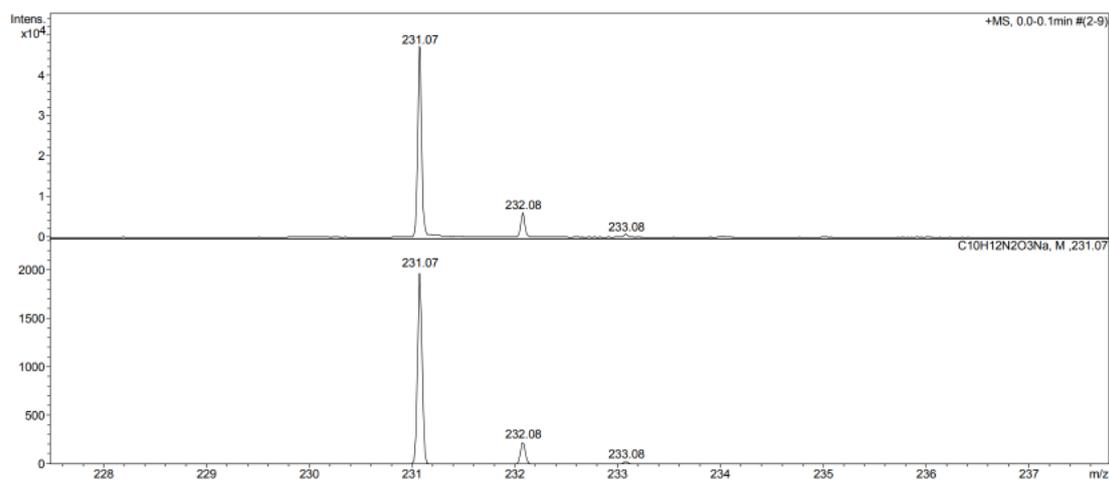
^1H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, CDCl_3)



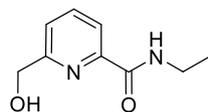
APT ^{13}C NMR spectrum (126 MHz, 298 K, CDCl_3)



ESI-MS spectrum

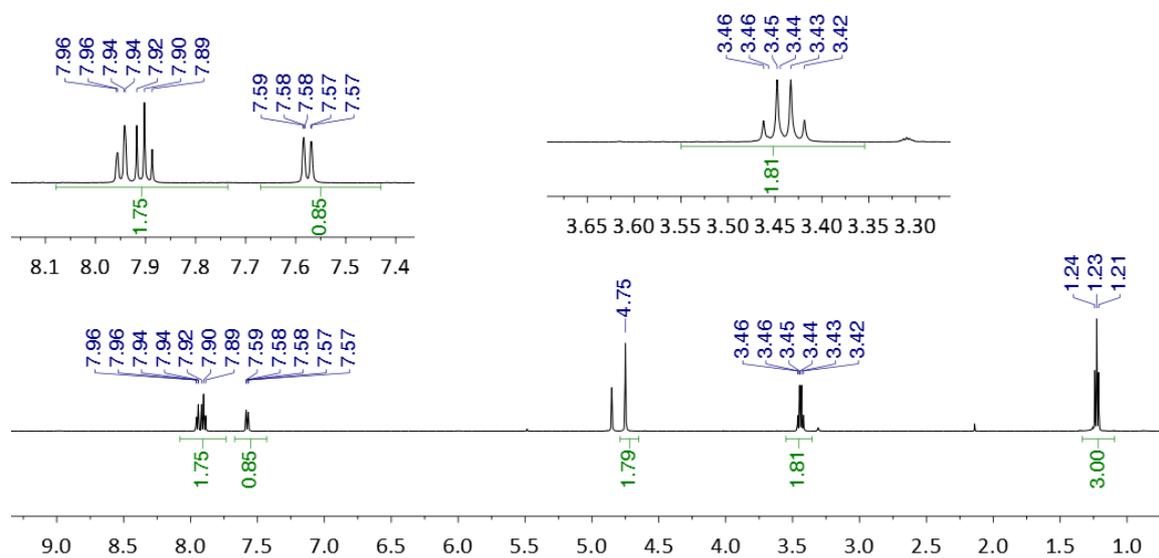


Compound 3 (N-Ethyl-6-(hydroxymethyl)picolinamide)

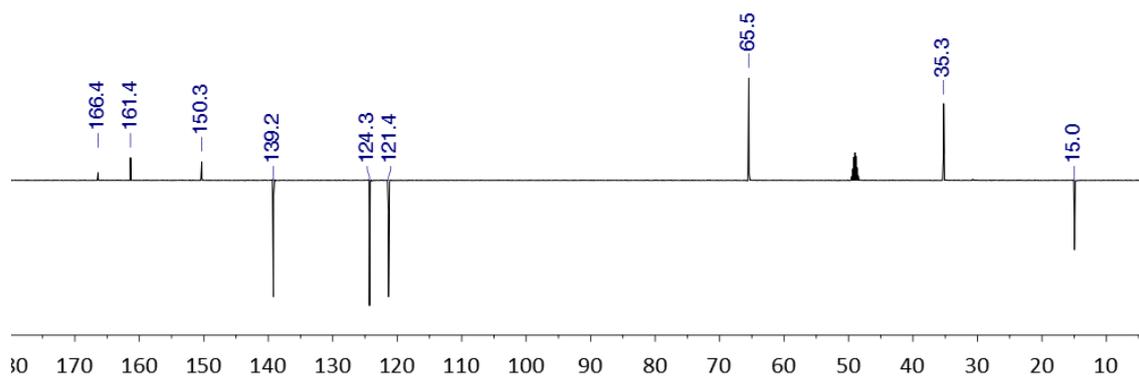


Chemical formula: C₉H₁₂N₂O₂
Molecular weight: 180.21 g.mol⁻¹
Yield : 97 %

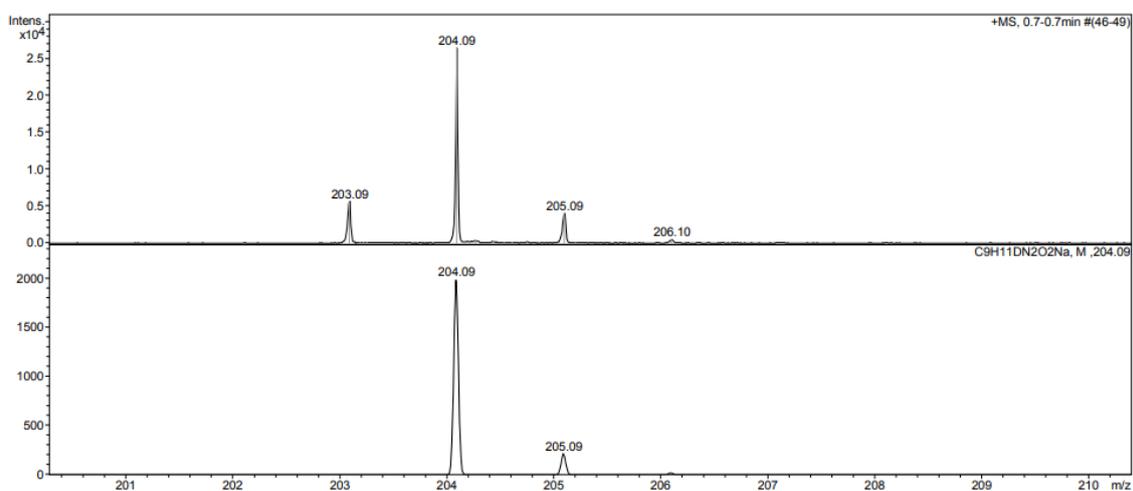
¹H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, MeOD)



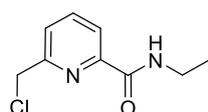
APT ^{13}C NMR spectrum (126 MHz, 298 K, MeOD)



ESI-MS spectrum

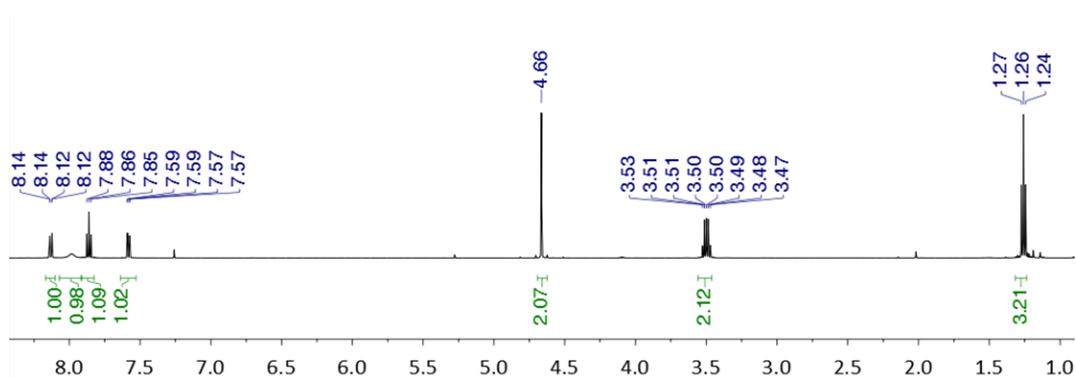


Compound 4 (6-(Chloromethyl)-N-ethylpicolinamide)

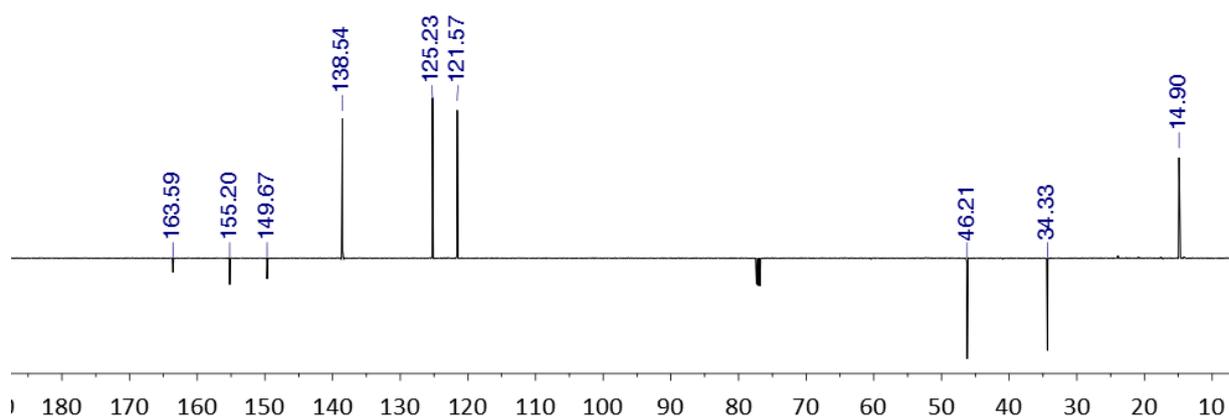


Chemical Formula: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$
Molecular Weight: $198.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 87 %

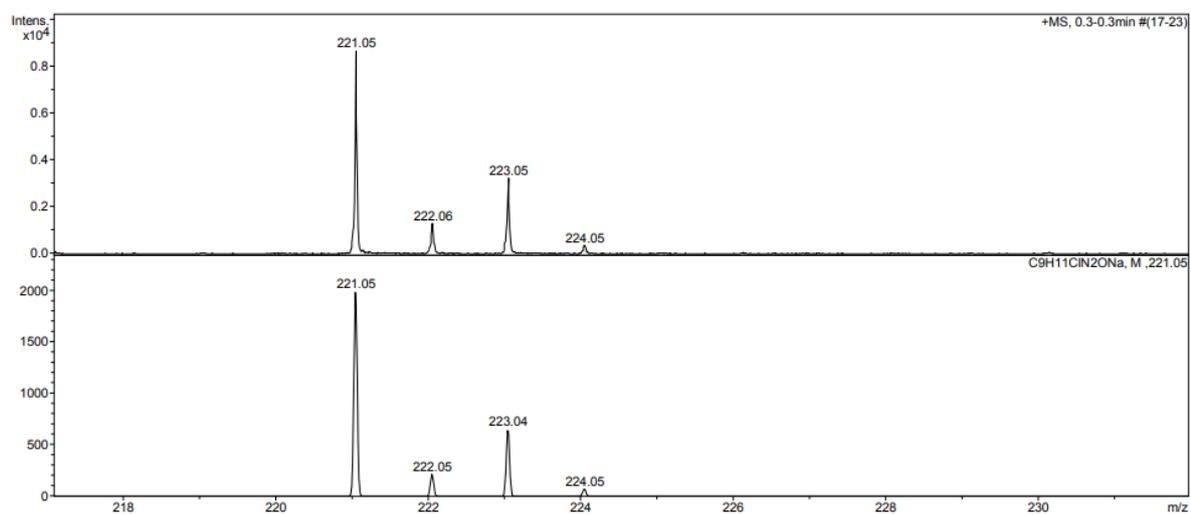
^1H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, CDCl_3)



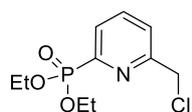
APT ^{13}C NMR spectrum (126 MHz, 298 K, MeOD)



ESI-MS spectrum



Compound 6 (diethyl (6-(chloromethyl)pyridine-2-yl)phosphonate)

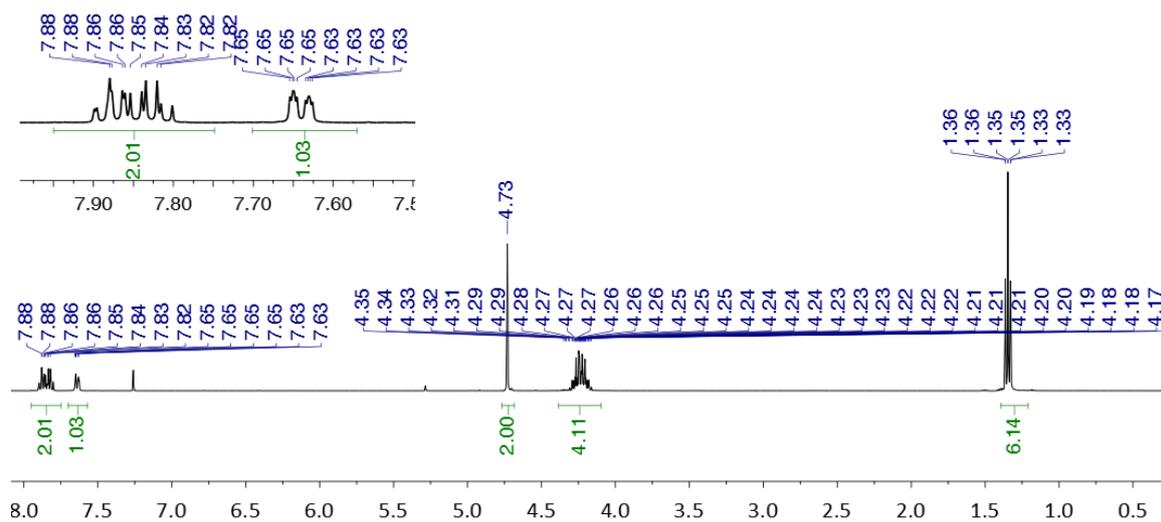


Chemical formula: $C_{10}H_{15}ClNO_3P$

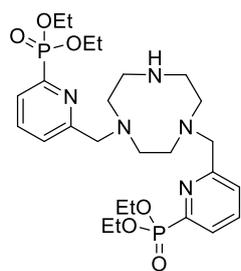
Molecular Weight: $263.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 57 %

^1H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, CDCl_3)



Compound 7

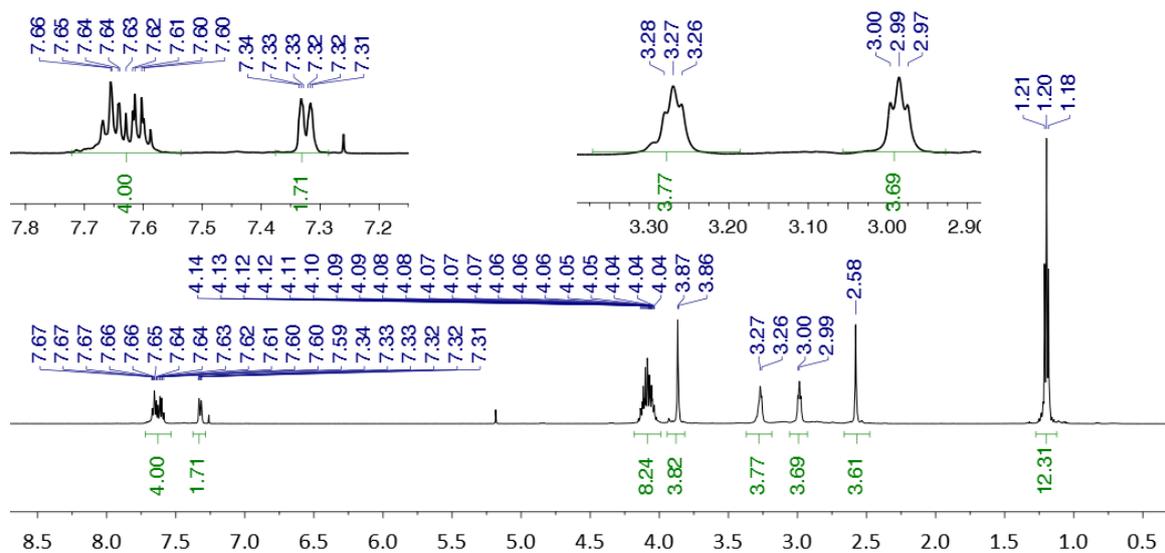


Chemical formula: $C_{26}H_{43}N_5O_6P_2$

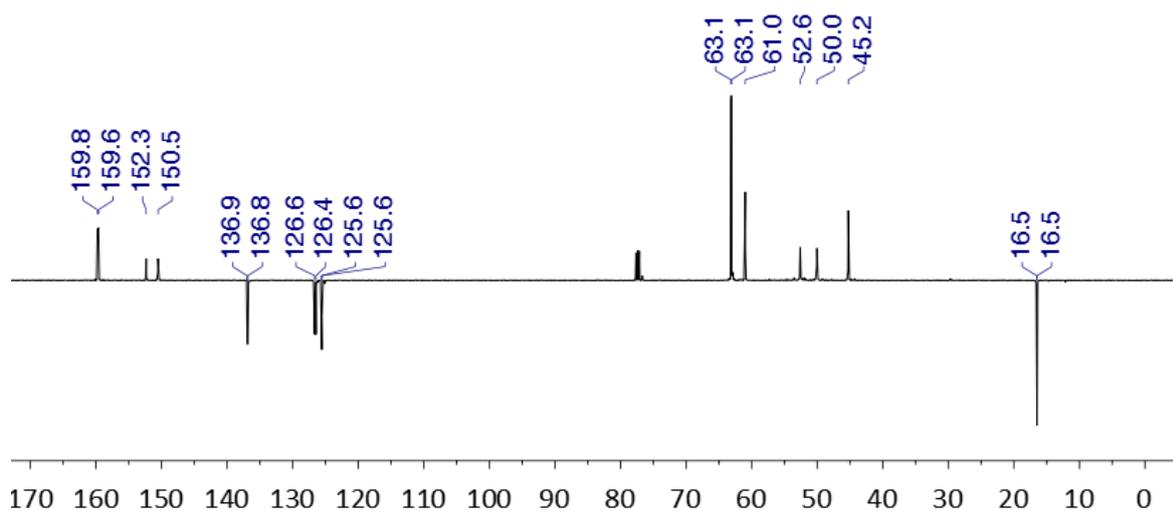
Molecular weight: $583.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 43 %

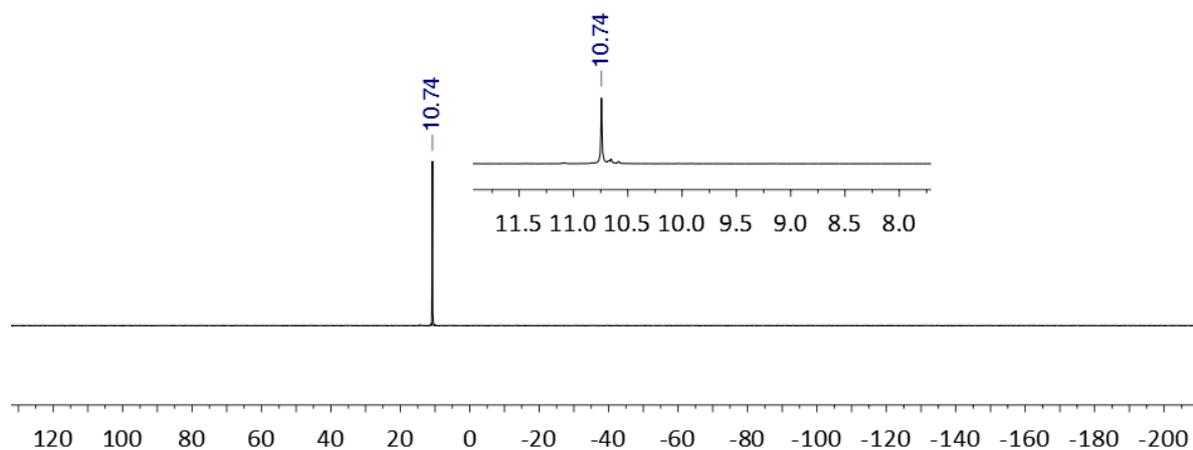
^1H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, CDCl_3)



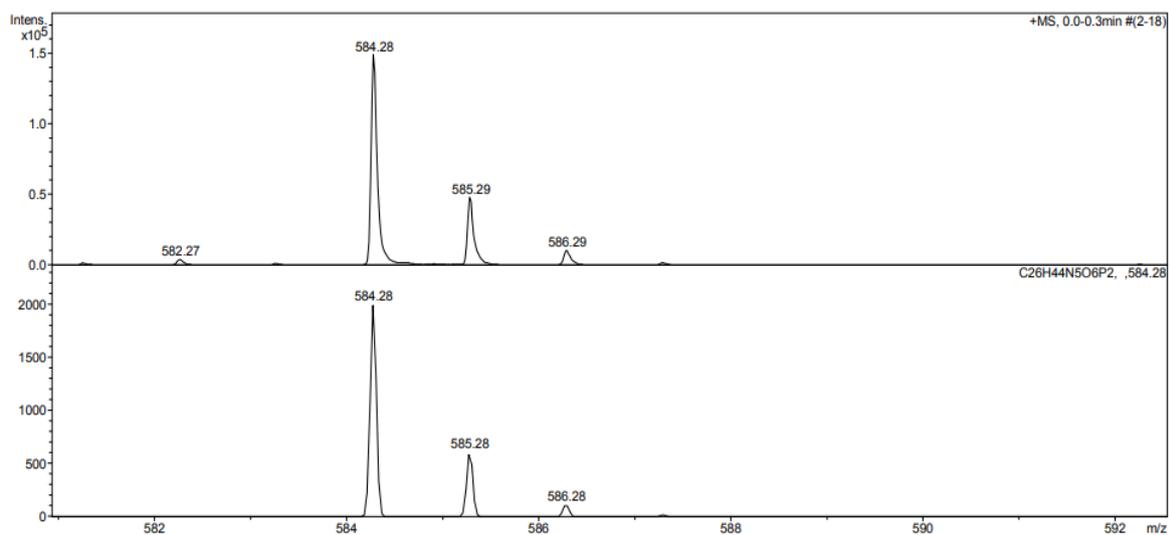
APT ^{13}C NMR spectrum (500 MHz, 298 K, CDCl_3)



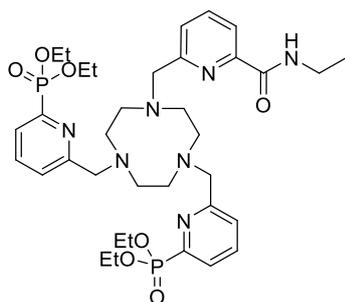
³¹P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, CDCl₃)



ESI-MS spectrum



Compound 8

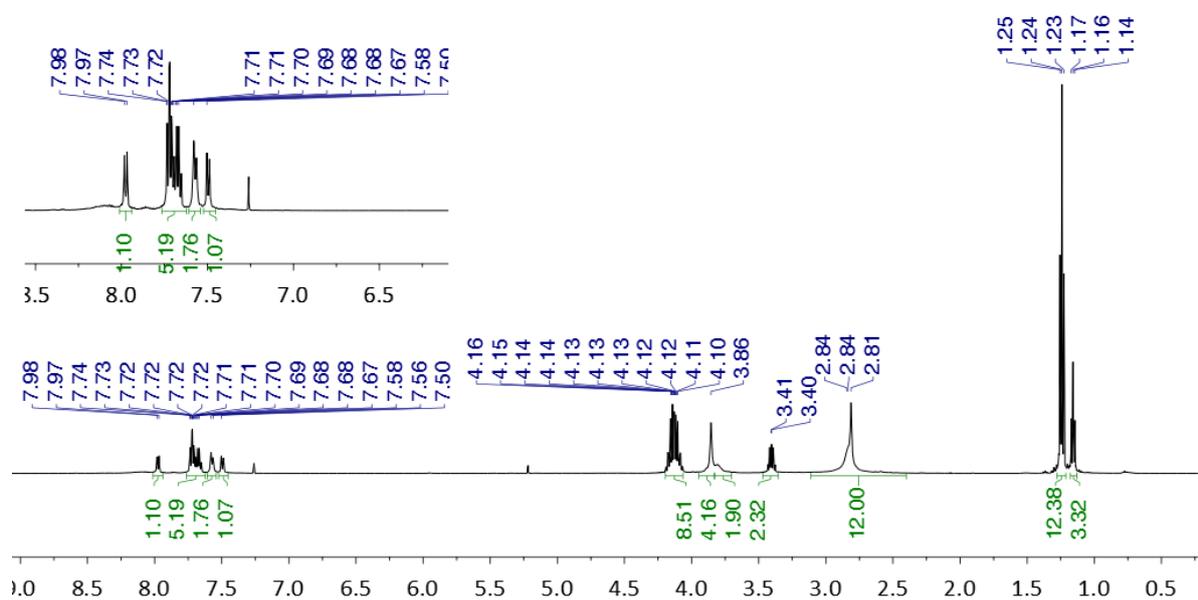


Chemical formula: $C_{35}H_{53}N_7O_7P_2$

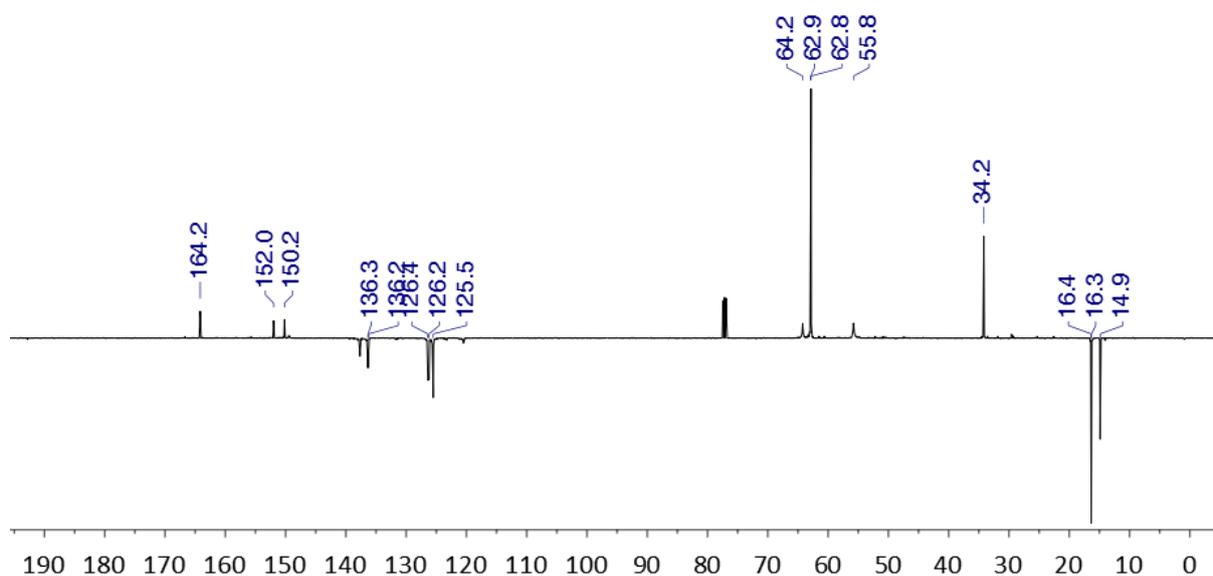
Molecular weight: $745.80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 87 %

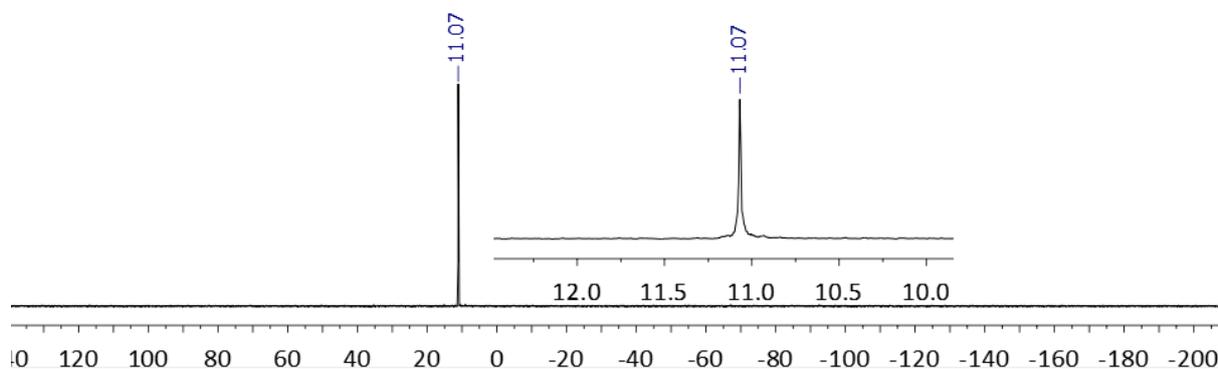
^1H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, CDCl_3)



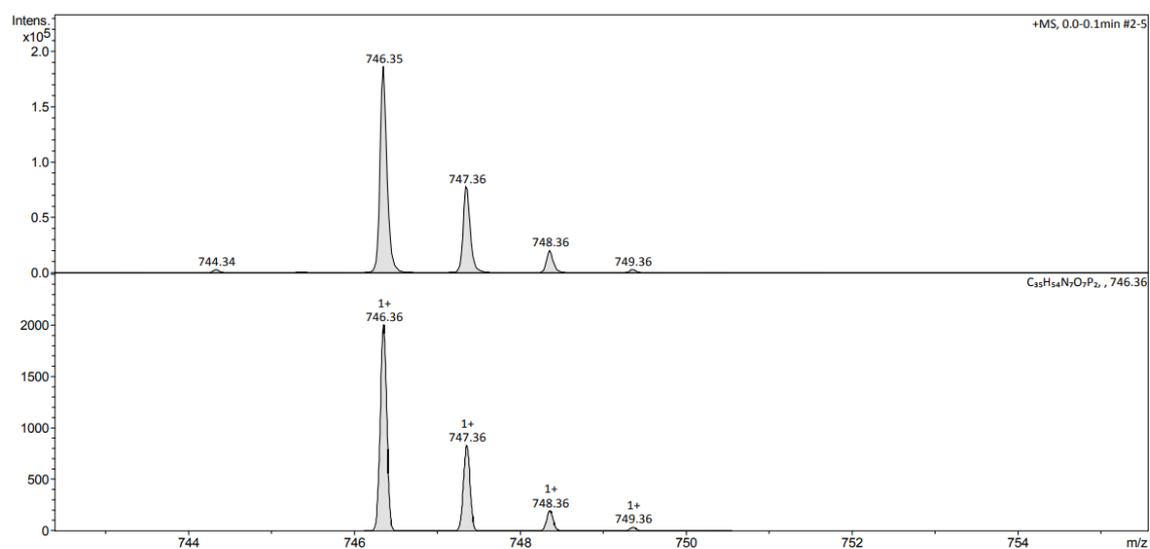
APT ^{13}C NMR spectrum (126 MHz, 298 K, CDCl_3)



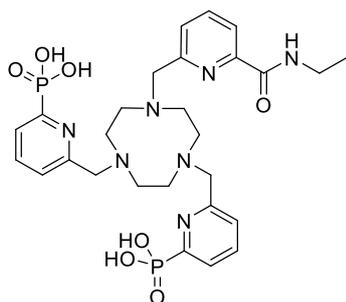
³¹P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, CDCl₃)



ESI-MS spectrum

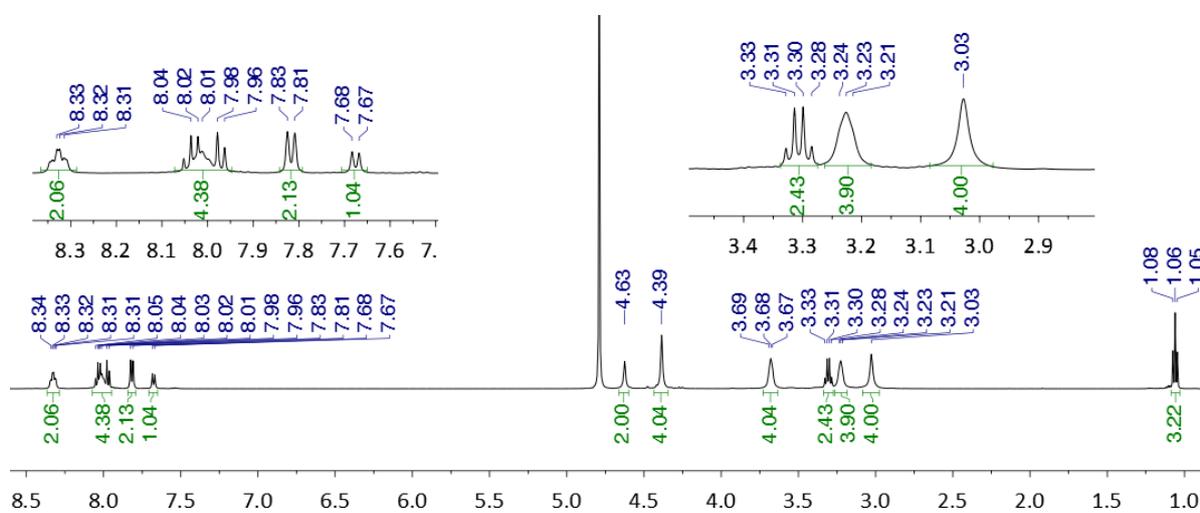


Ligand L1

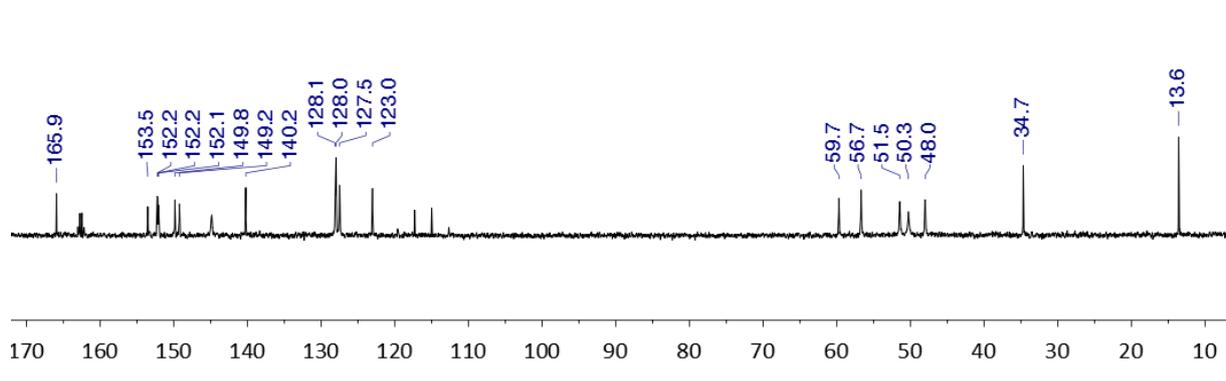


Chemical Formula: $C_{27}H_{37}N_7O_7P_2$
Molecular Weight: $633.58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 87 %

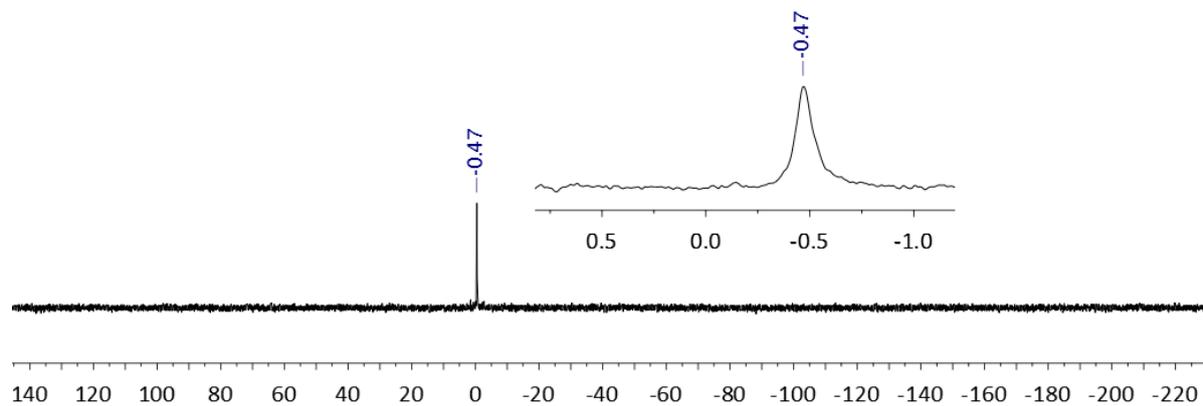
^1H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, D_2O)



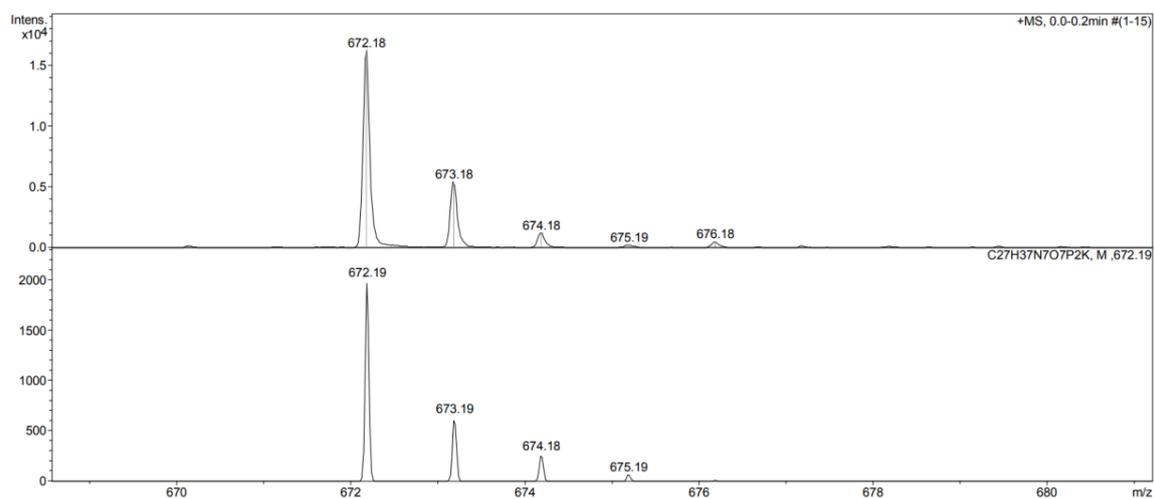
APT ^{13}C NMR spectrum (126 MHz, 298 K, D_2O)



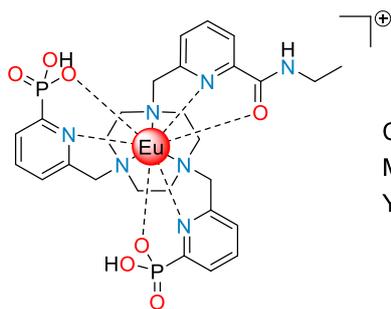
³¹P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, D₂O)



ESI-MS spectrum



Complex [Eu1]

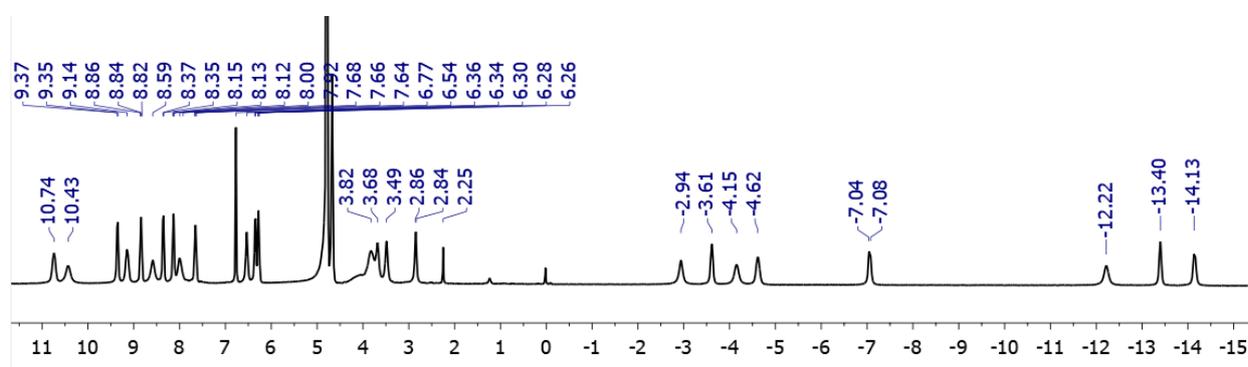


Chemical formula: $C_{27}H_{35}EuN_7O_7P_2$

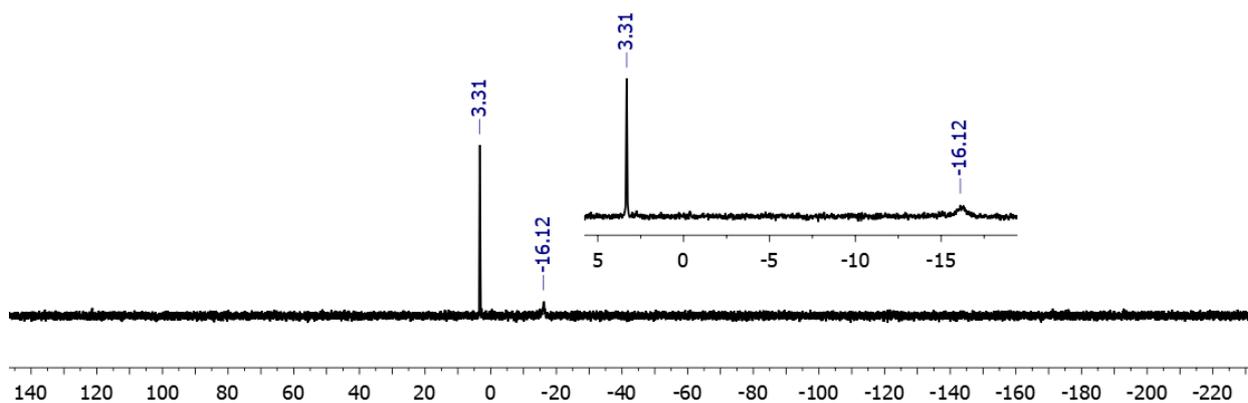
Molecular weight: $783.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 67 %

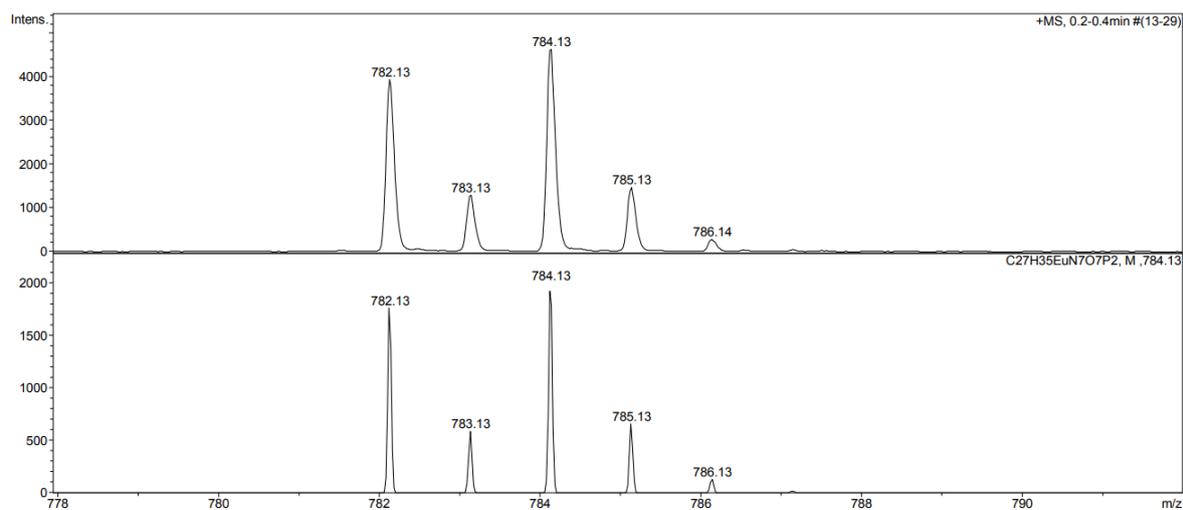
^1H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, D_2O , pD 6.9)



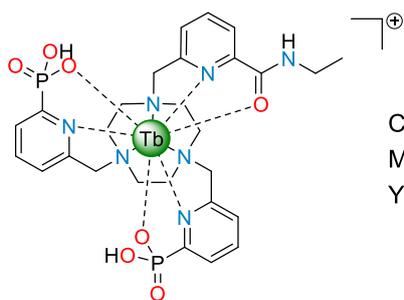
^{31}P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, D_2O , pD 6.9)



ESI-MS spectrum



Complex [TbL1]

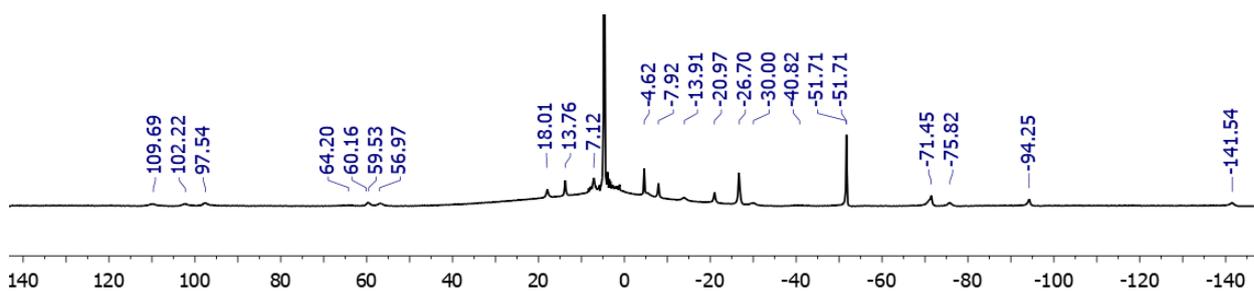


Chemical formula: $C_{27}H_{35}N_7O_7P_2Tb$

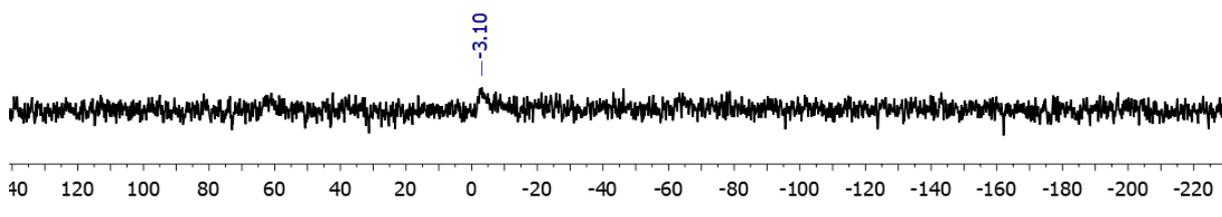
Molecular weight: $790.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 58 %

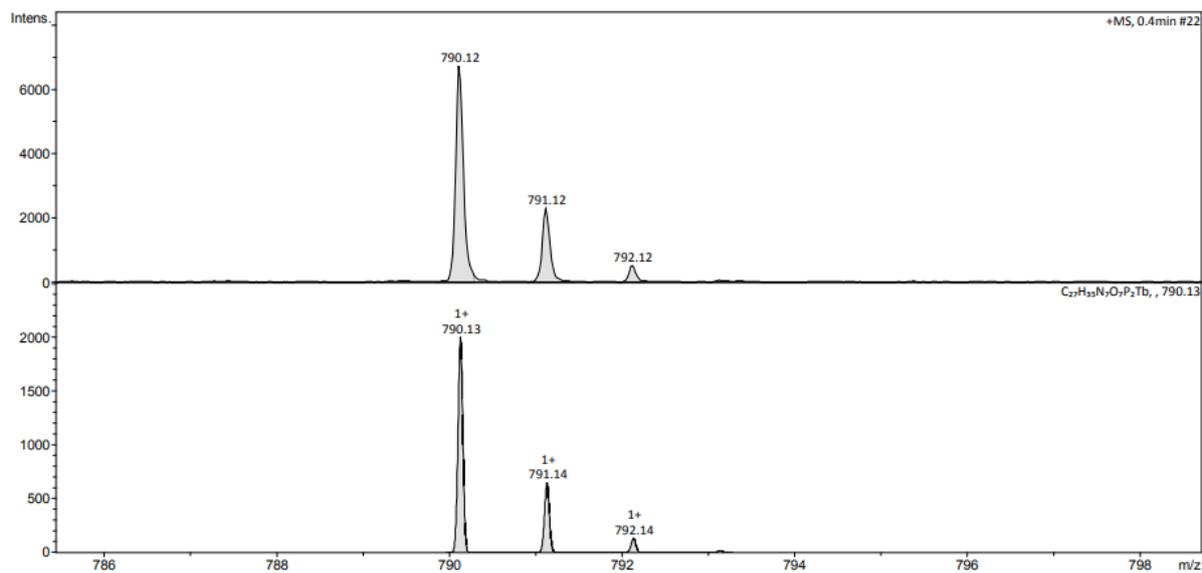
^1H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, D_2O , pD = 7.0)



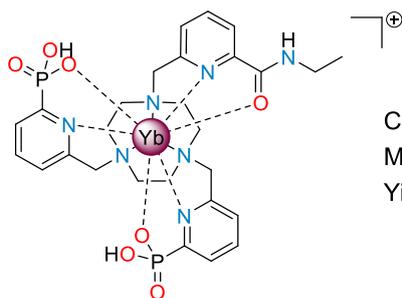
^{31}P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, D_2O , pD = 7.0)



ESI-MS spectrum



Complex [YbL1]

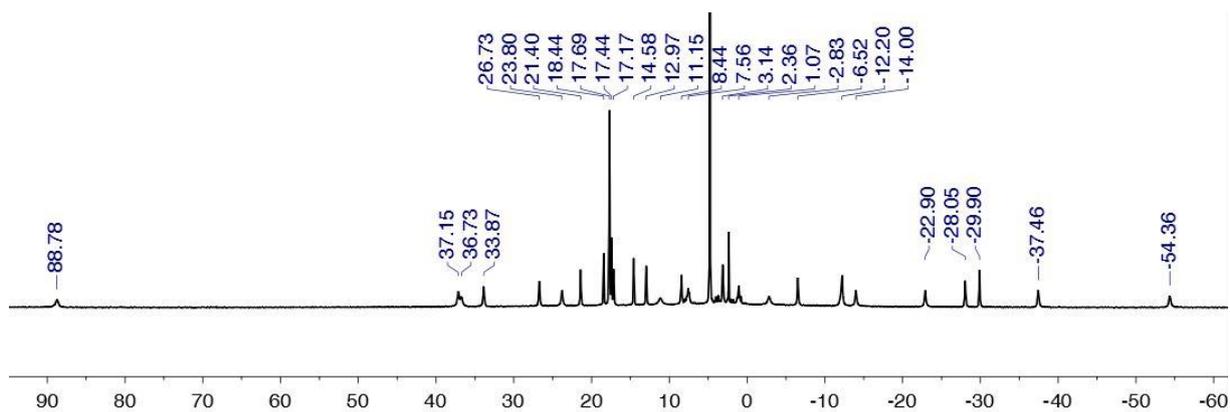


Chemical Formula: $C_{27}H_{35}N_7O_7P_2Yb$

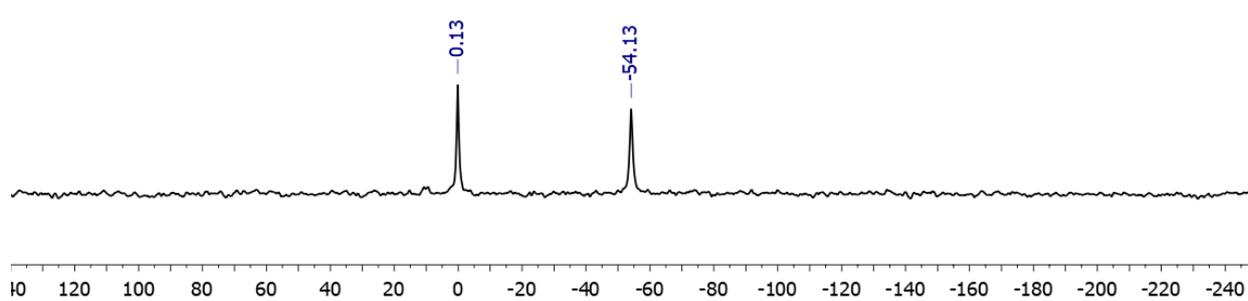
Molecular Weight: $804.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 50 %

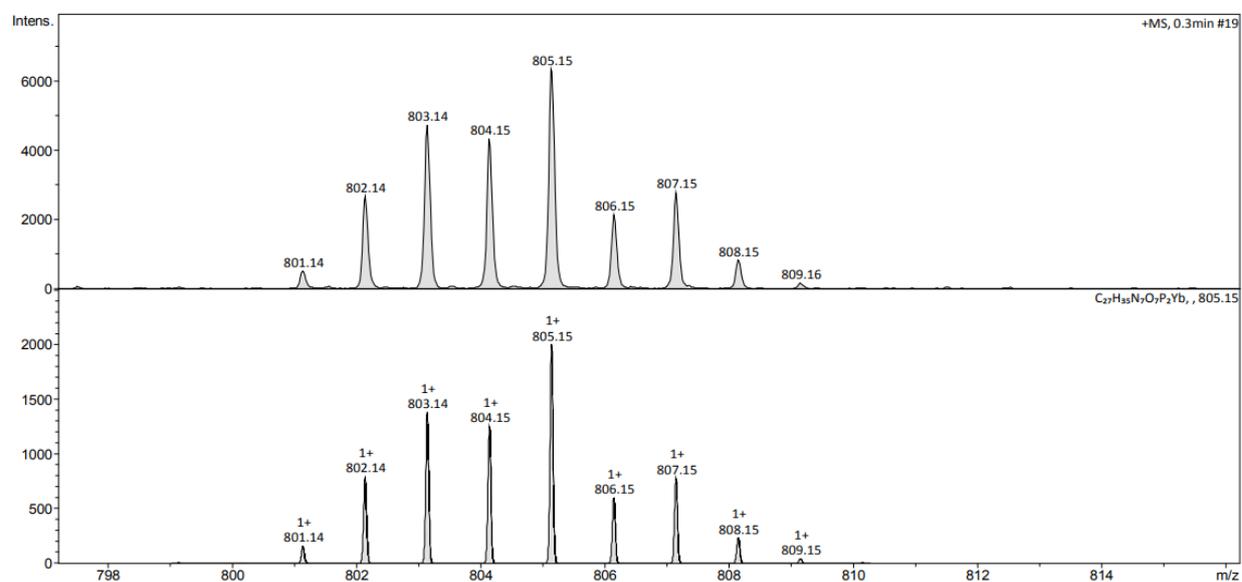
^1H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, D_2O , pD = 7.0)



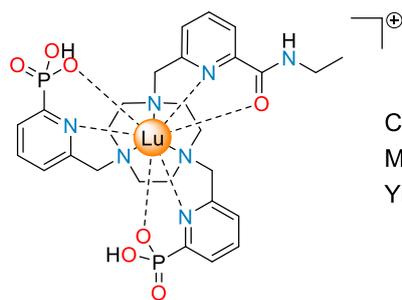
^{31}P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, D_2O , pD = 7.0)



ESI-MS spectrum



Complex [LuL1]

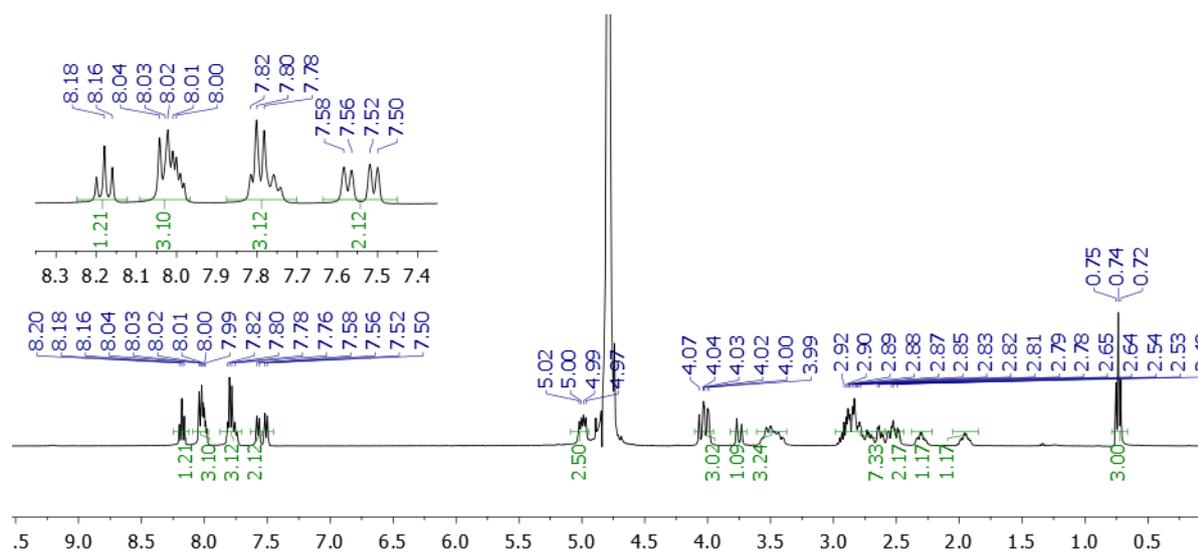


Chemical formula: $C_{27}H_{35}LuN_7O_7P_2$

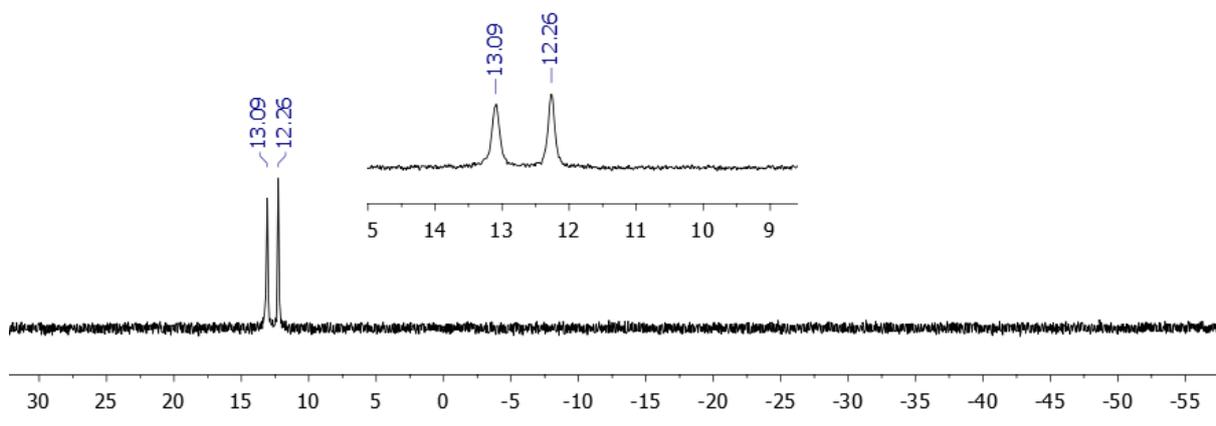
Molecular weight: $806.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 92 %

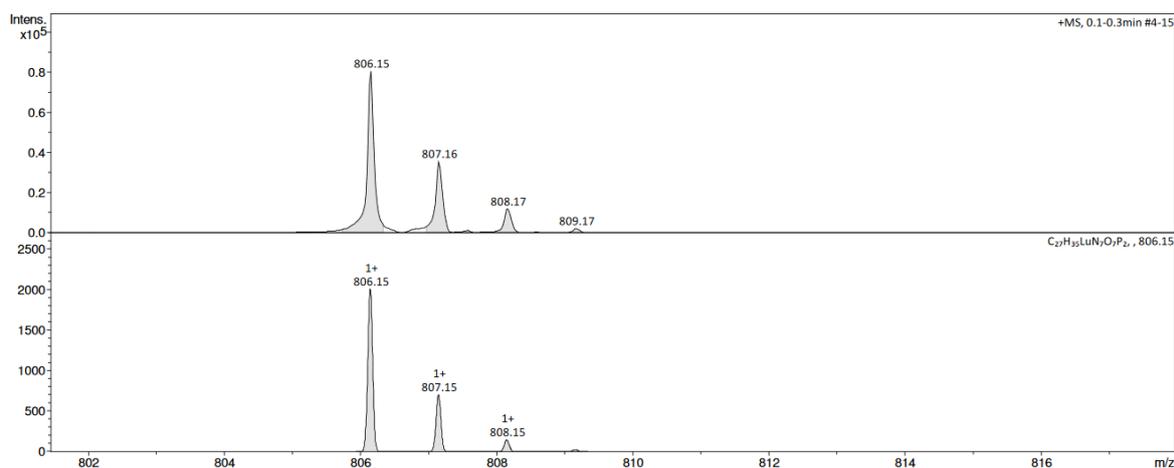
^1H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, D_2O , pD = 7.0)



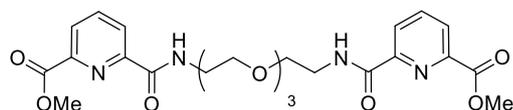
^{31}P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, D_2O , pD = 7.0)



ESI-MS spectrum



Compound 21 (dimethyl-6,6'-(5,8,11-trioxo-2,14-diazapentadecanedioyl)dipicolinate)

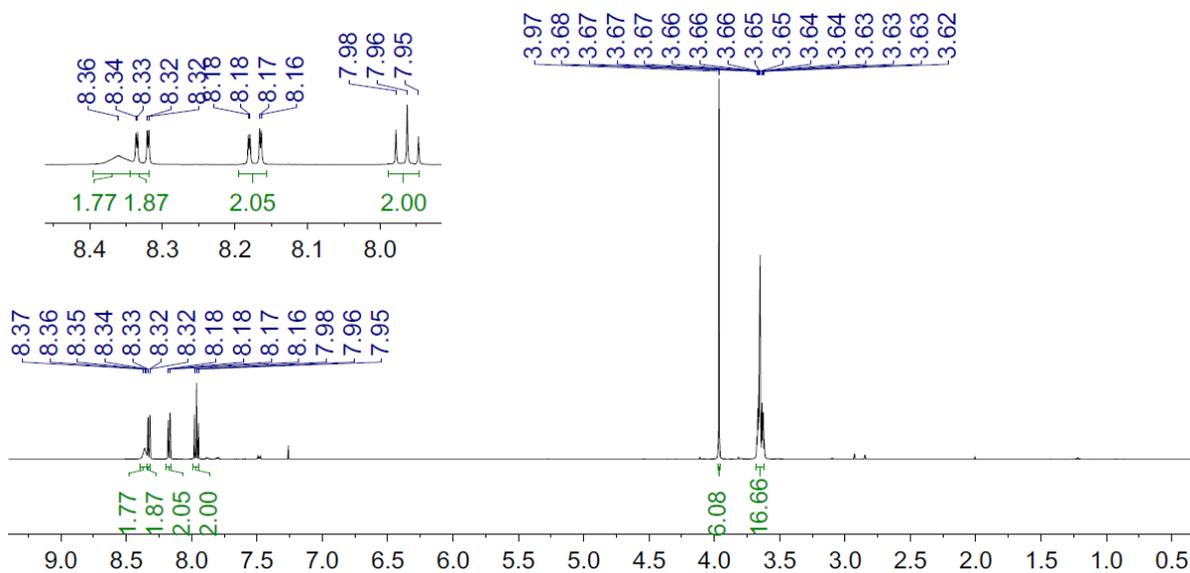


Chemical Formula: $C_{24}H_{30}N_4O_9$

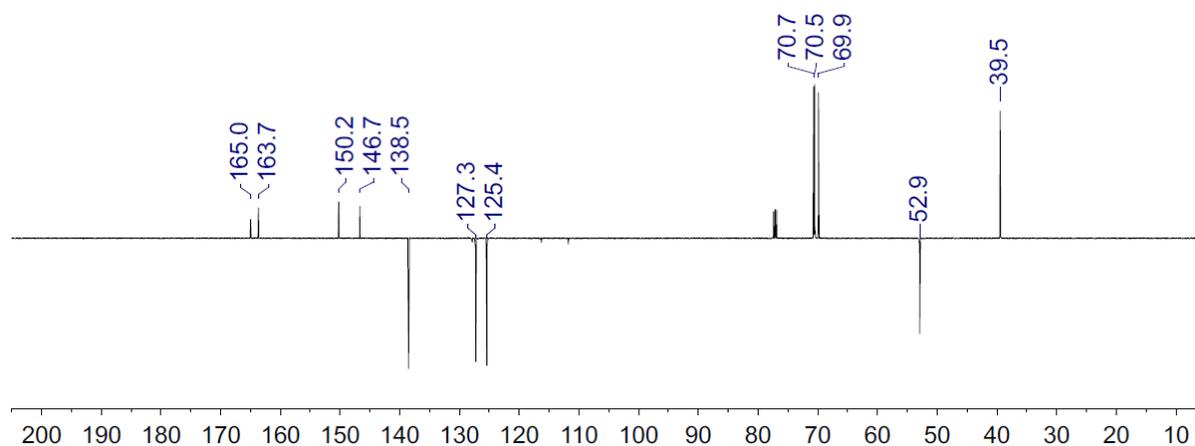
Molecular Weight: $518.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 81 %

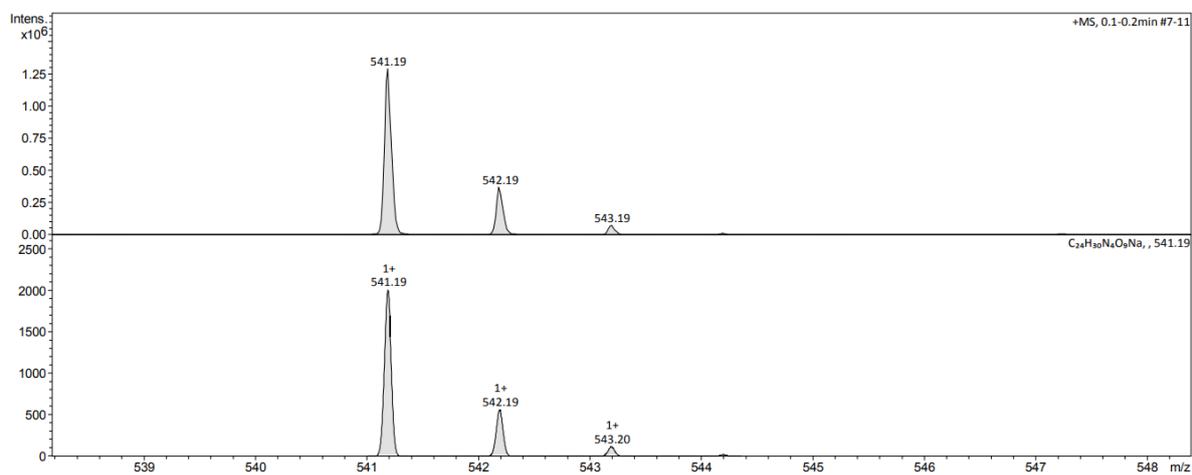
^1H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, CDCl_3)



APT ^{13}C NMR spectrum (126 MHz, 298 K, CDCl_3)

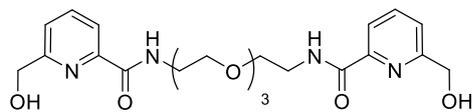


ESI-MS spectrum



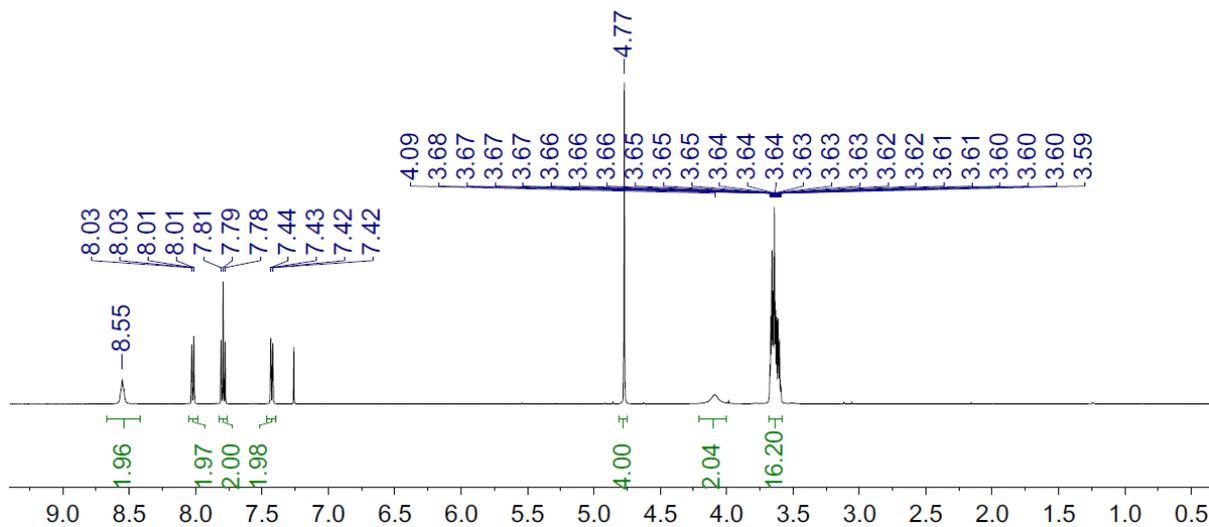
Compound 22

(*N,N'*-(((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(6-(hydroxymethyl)picolinamide))

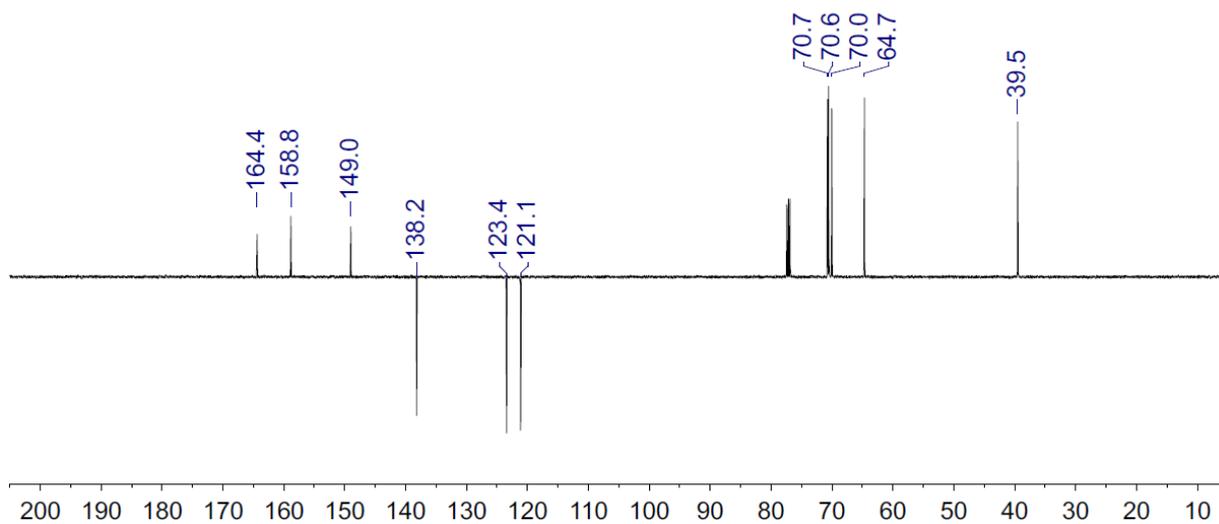


Chemical Formula: C₂₂H₃₀N₄O₇
Molecular Weight: 462.50 g.mol⁻¹
Yield : 73 %

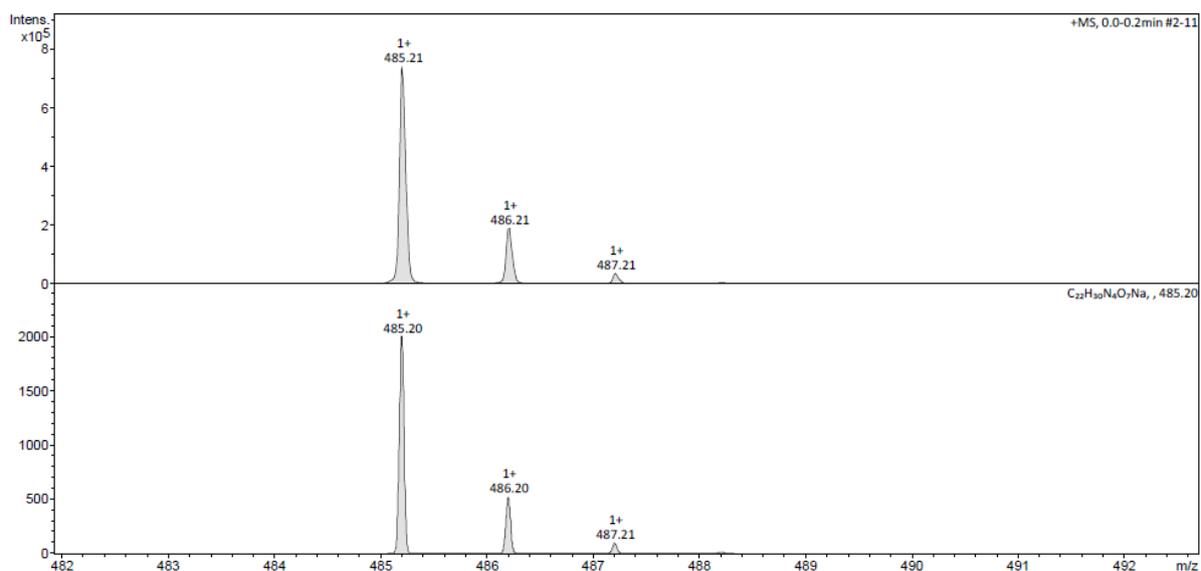
¹H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, CDCl₃)



APT ¹³C NMR spectrum (126 MHz, 298 K, CDCl₃)

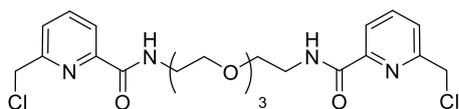


ESI-MS spectrum



Compound 23

(*N,N'*-(((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(6-(chloromethyl)picolinamide))

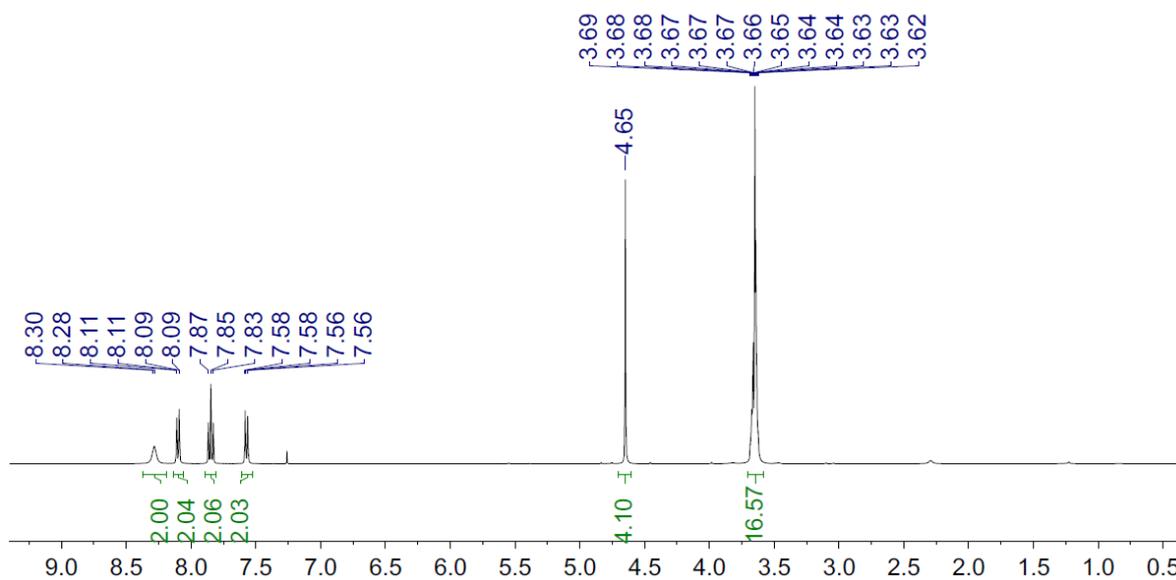


Chemical Formula: C₂₂H₂₈Cl₂N₄O₅

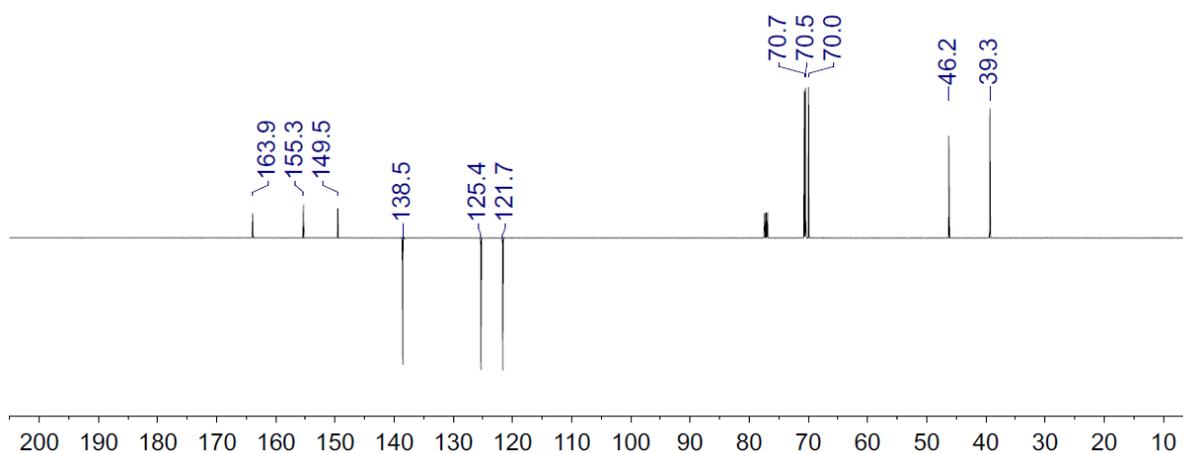
Molecular Weight: 499.39 g.mol⁻¹

Yield : >99 %

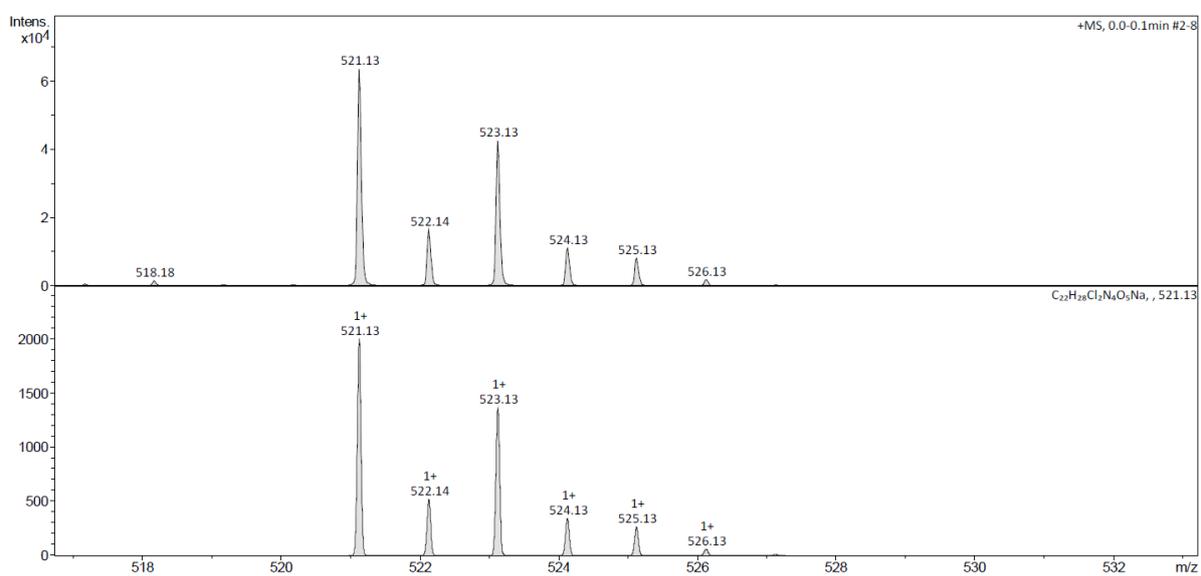
¹H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, CDCl₃)



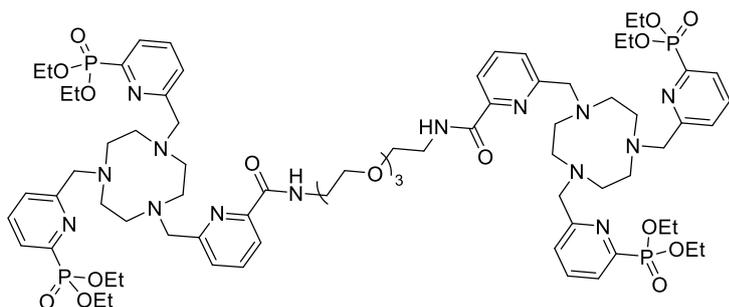
APT ^{13}C NMR spectrum (126 MHz, 298 K, CDCl_3)



ESI-MS spectrum



Compound 24

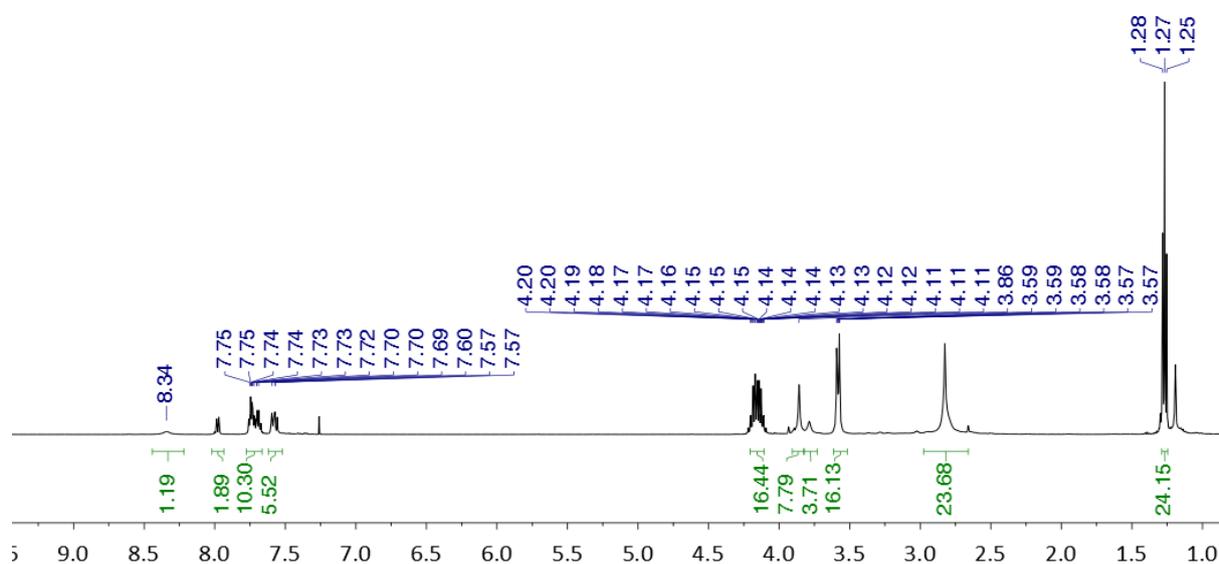


Chemical formula: $C_{74}H_{112}N_{14}O_{17}P_4$

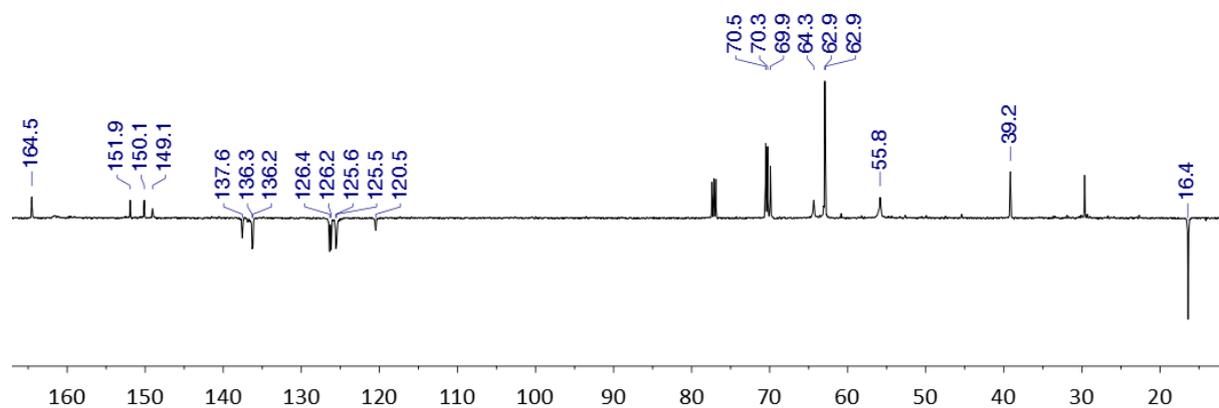
Molecular weight: $1593.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 97 %

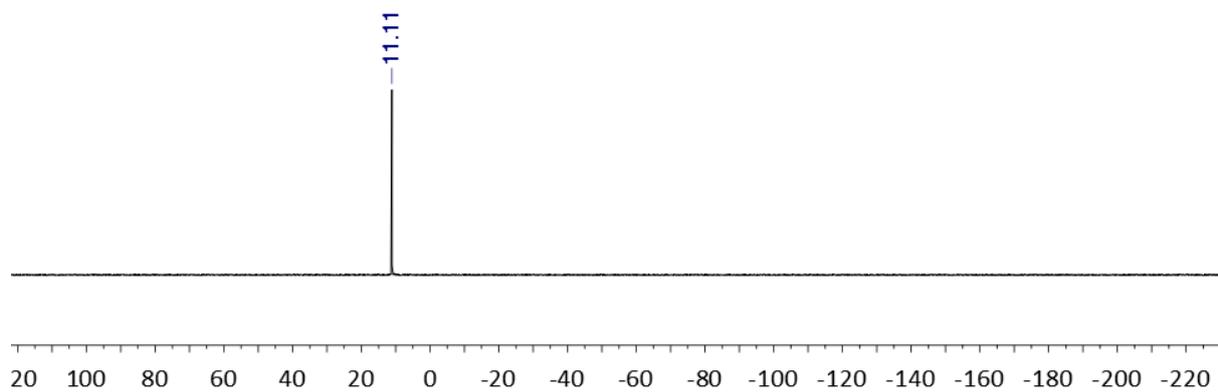
^1H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, CDCl_3)



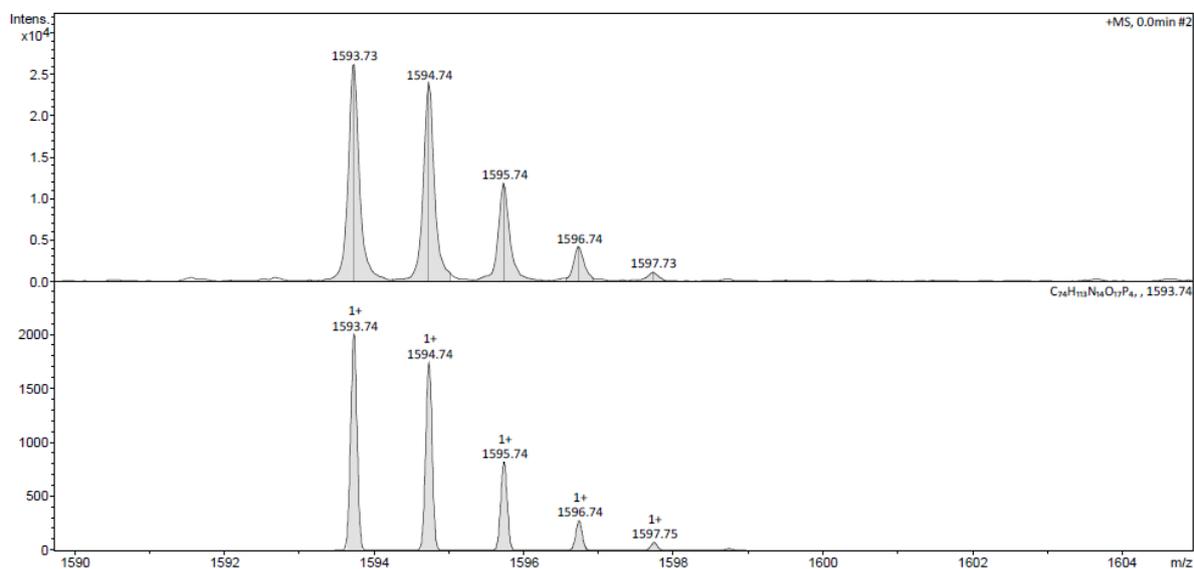
APT ^{13}C NMR spectrum (126 MHz, 298 K, CDCl_3)



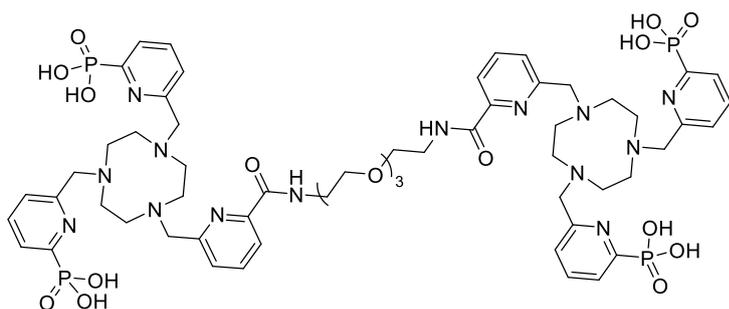
³¹P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, CDCl₃)



ESI-MS spectrum

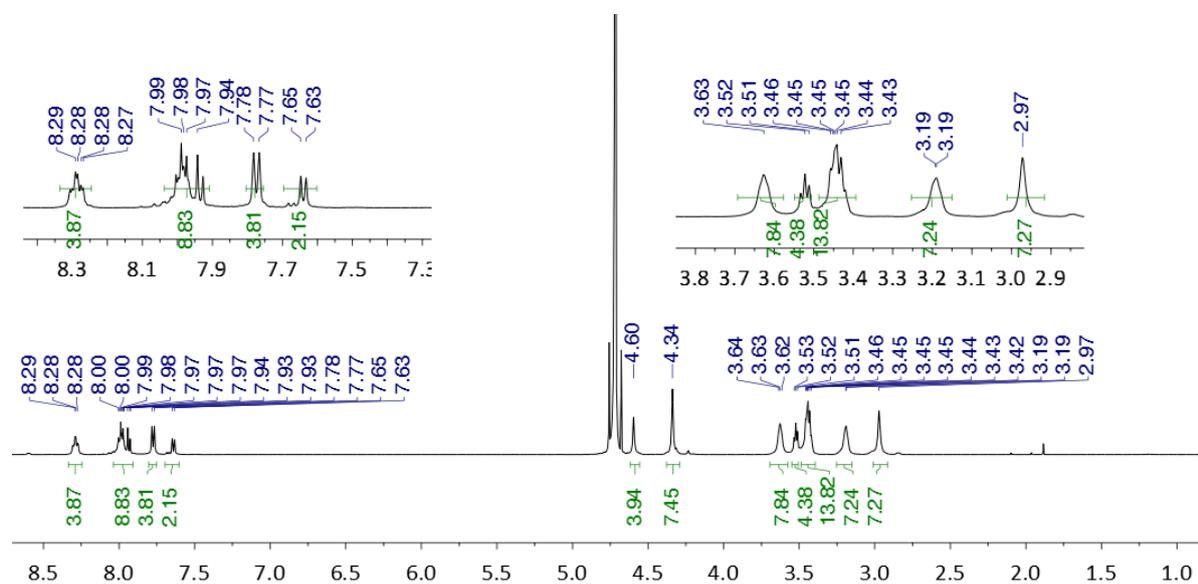


Ligand L2

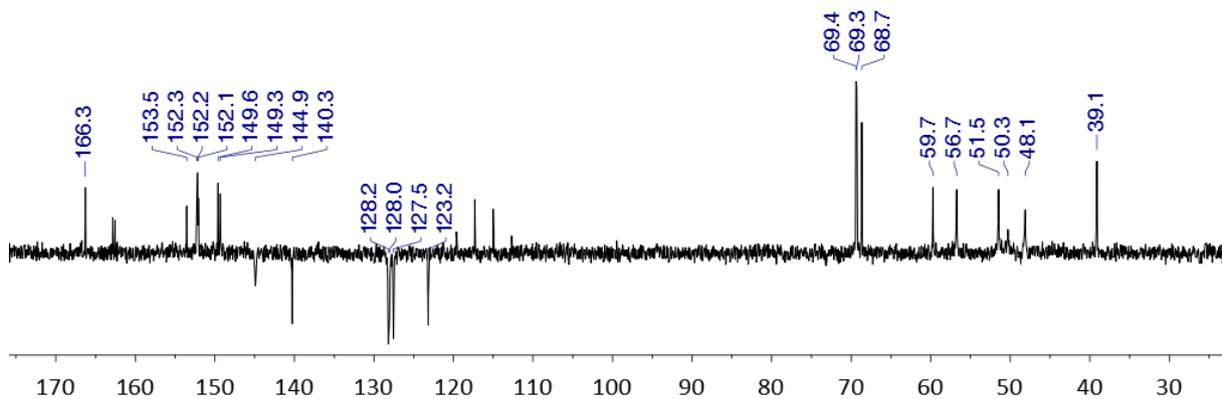


Chemical Formula: C₅₈H₈₀N₁₄O₁₇P₄
Molecular Weight: 1369.23 g.mol⁻¹
Yield : 86 %

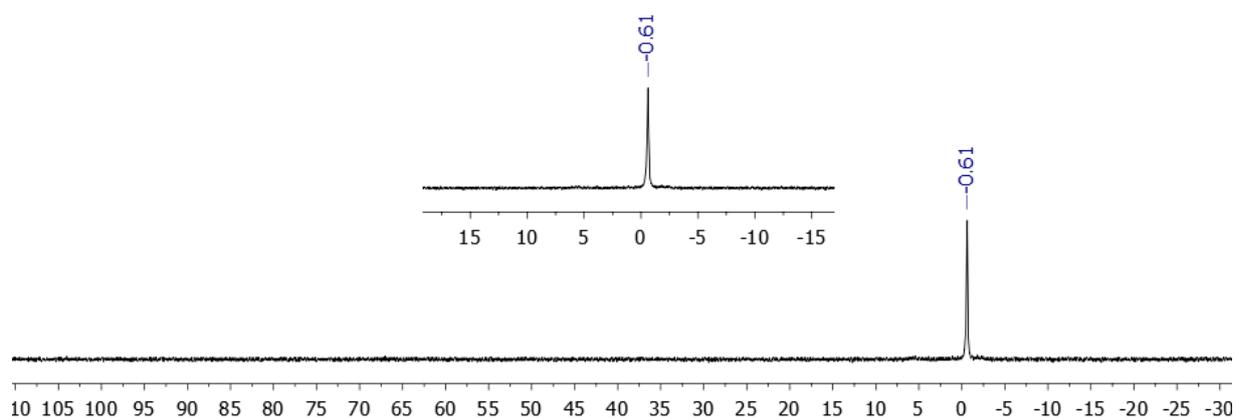
¹H NMR spectrum (500 MHz, 298 K, D₂O)



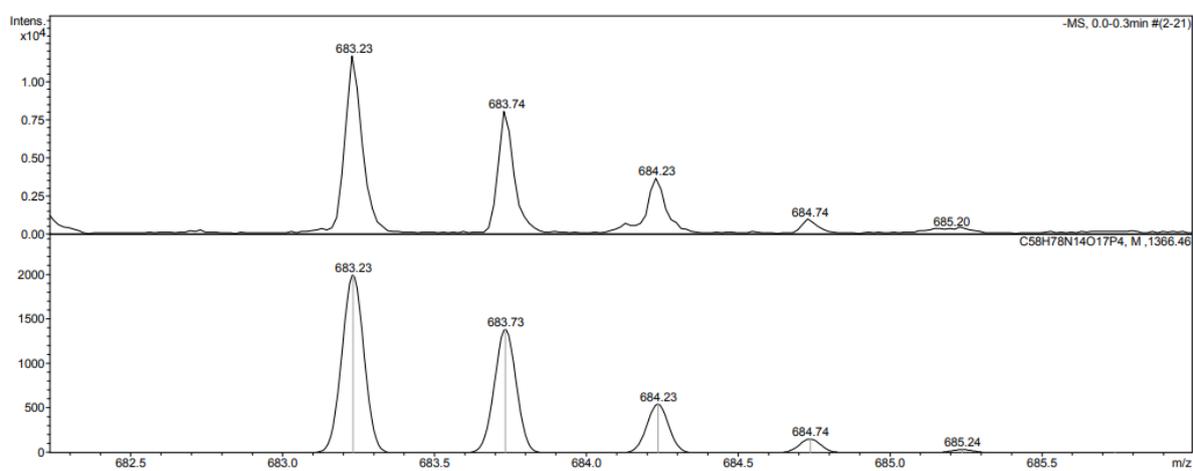
APT ¹³C NMR spectrum (126 MHz, 298 K, D₂O)



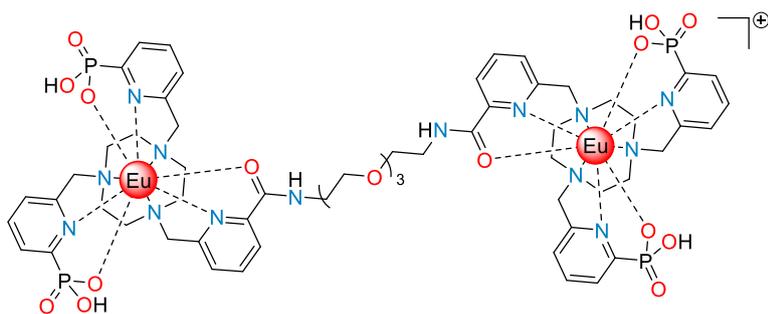
³¹P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, D₂O)



ESI-MS spectrum



Complex [Eu₂L₂]

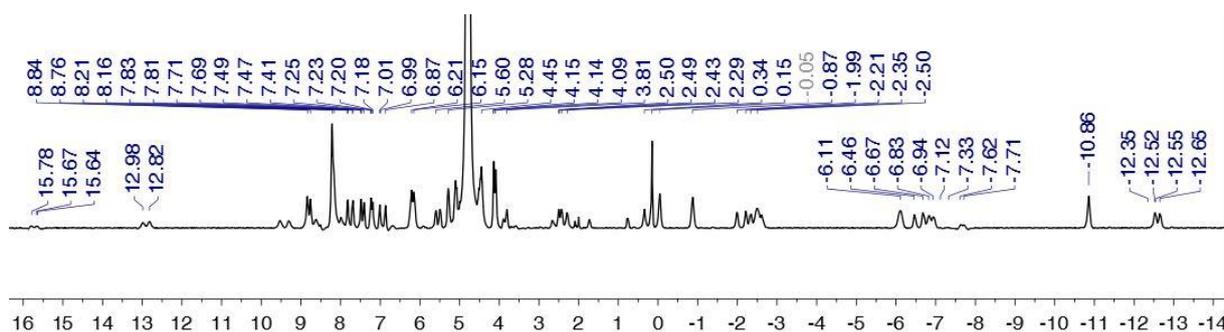


Chemical formula: C₅₈H₇₆Eu₂N₁₄O₁₇P₄

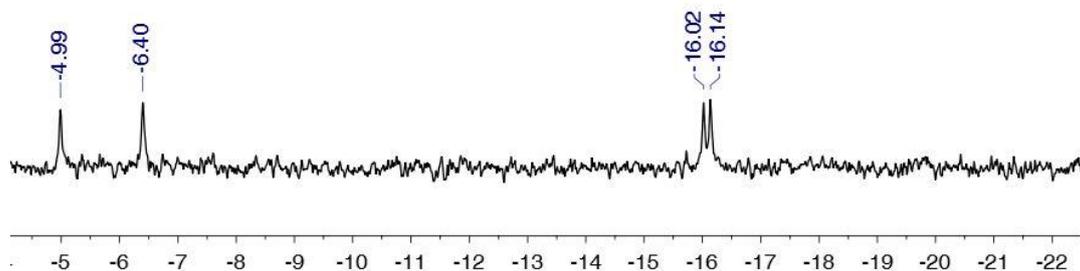
Molecular weight: 1669.15 g.mol⁻¹

Yield : 80 %

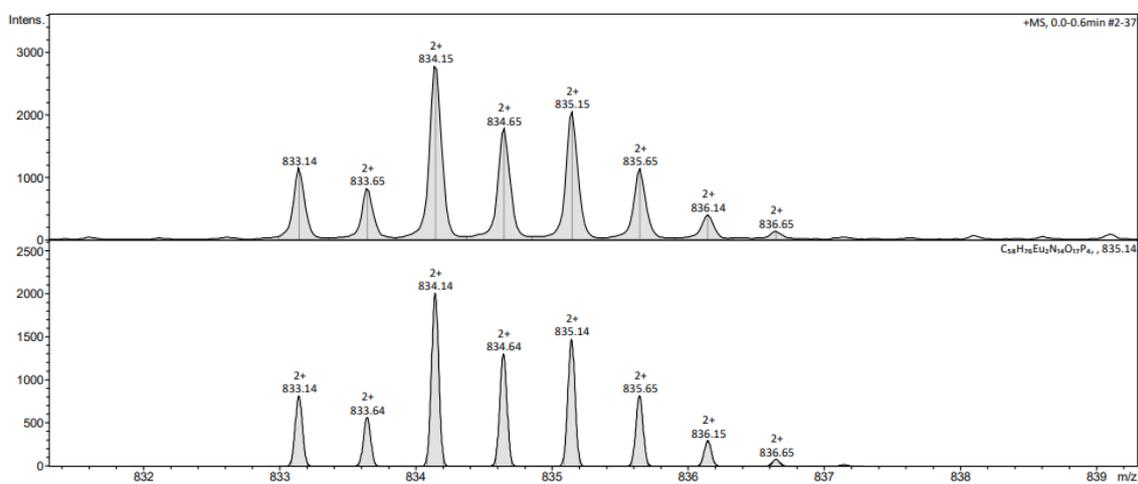
¹H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, D₂O, pD = 2)



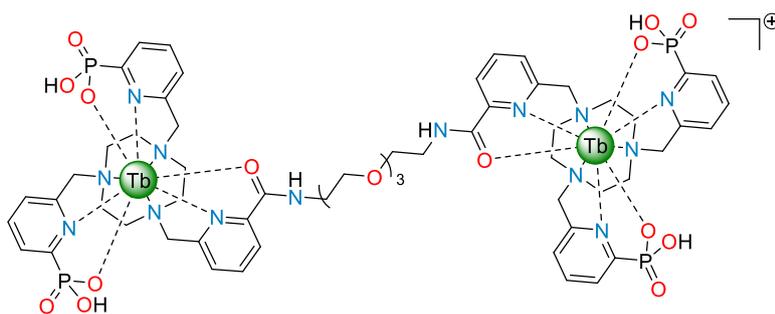
³¹P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, D₂O, pD = 2)



ESI-MS spectrum



Complex [Tb₂L2]

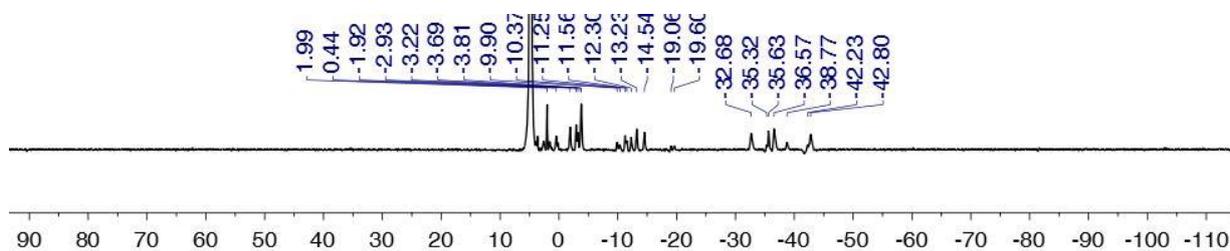


Chemical formula: C₅₈H₇₆N₁₄O₁₇P₄Tb₂

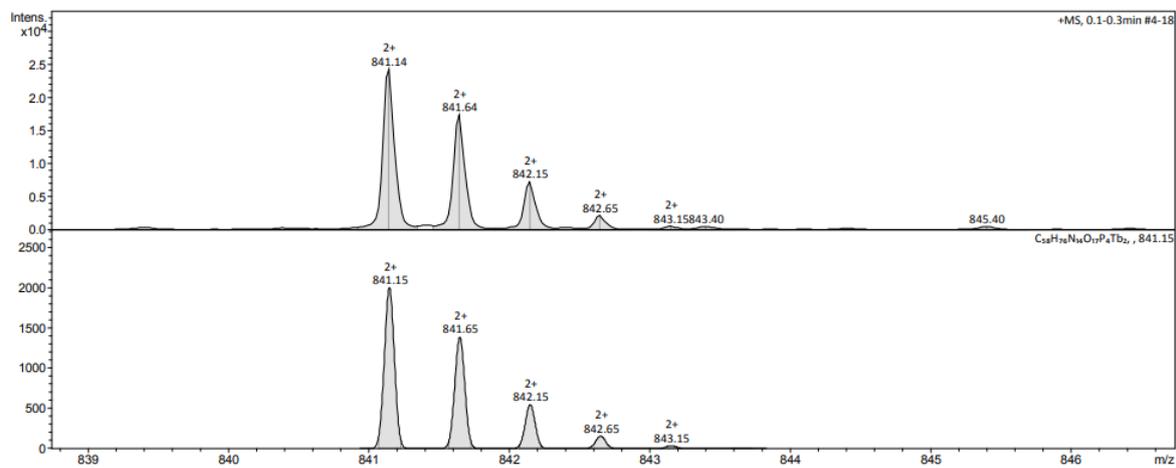
Molecular weight: 1683.07 g.mol⁻¹

Yield : 93 %

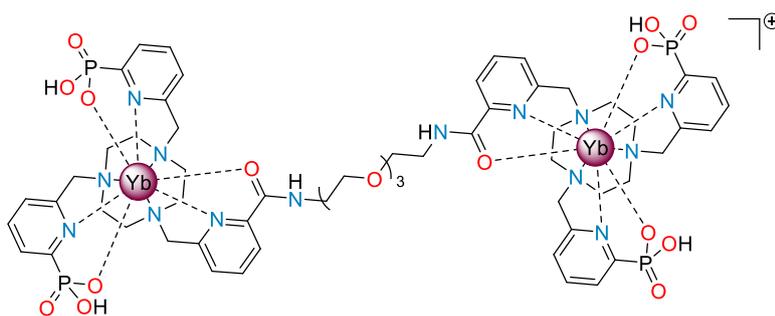
¹H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, D₂O, pD = 2)



ESI-MS spectrum



Complex [Yb₂L2]

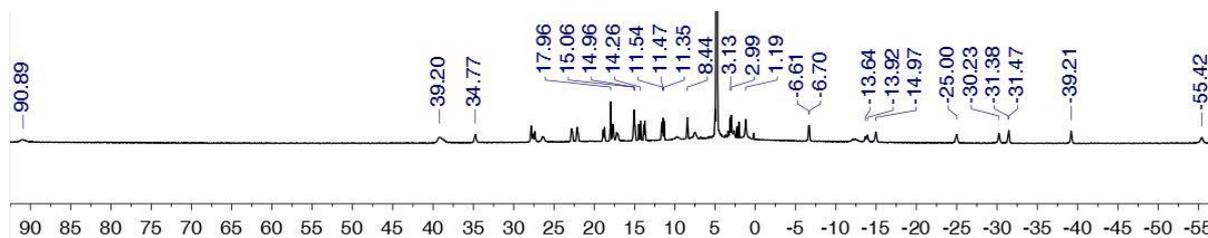


Chemical formula: C₅₈H₇₆N₁₄O₁₇P₄Yb₂

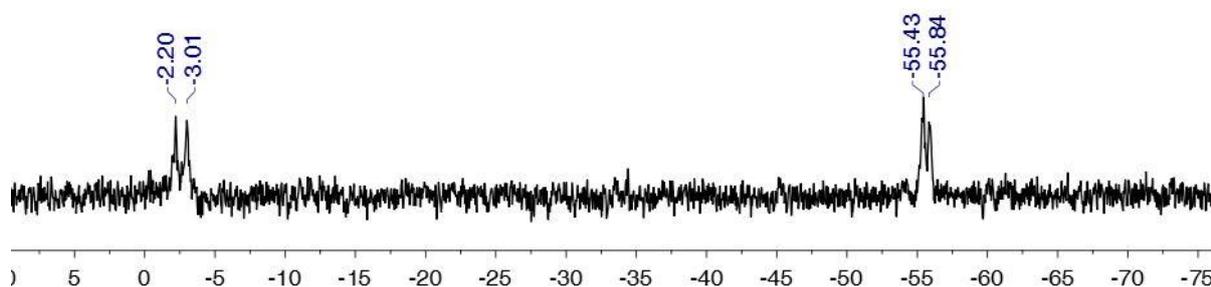
Molecular weight: 1711.33 g.mol⁻¹

Yield : 94 %

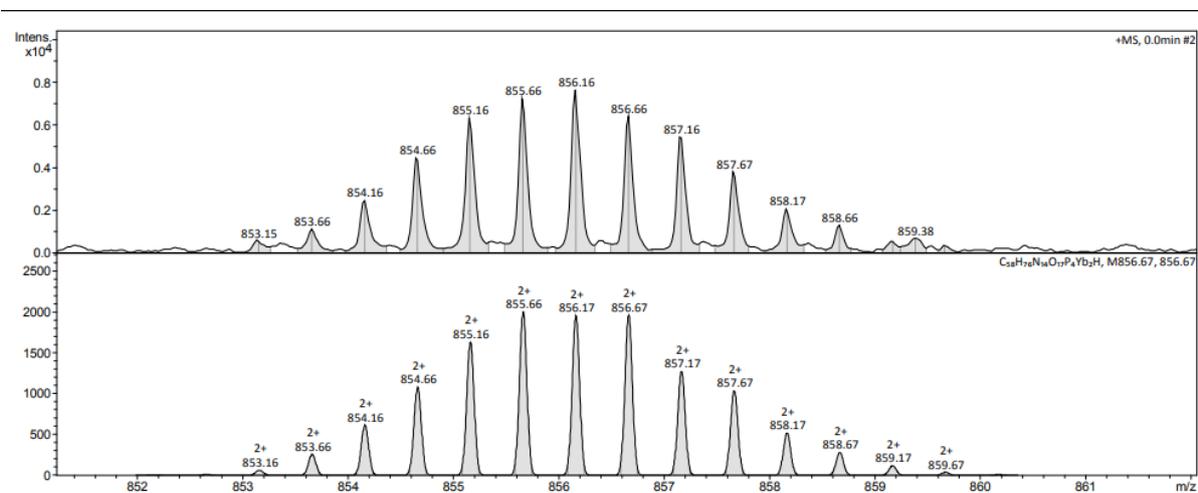
¹H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, D₂O, pD = 7)



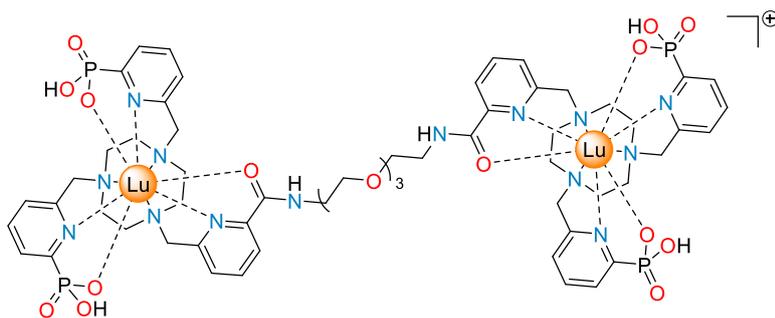
³¹P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, D₂O, pD = 7)



ESI-MS spectrum



Complex [Lu₂L2]

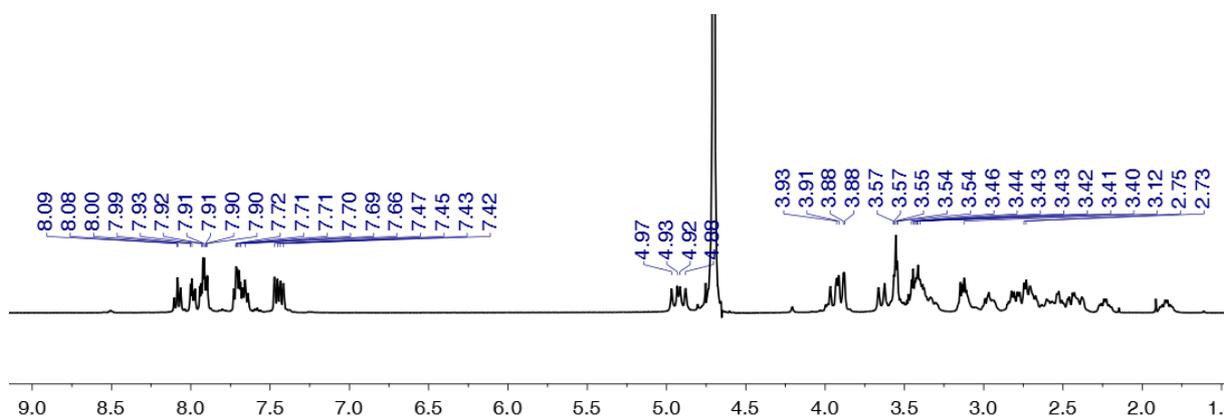


Chemical formula: C₅₈H₇₆Lu₂N₁₄O₁₇P₄

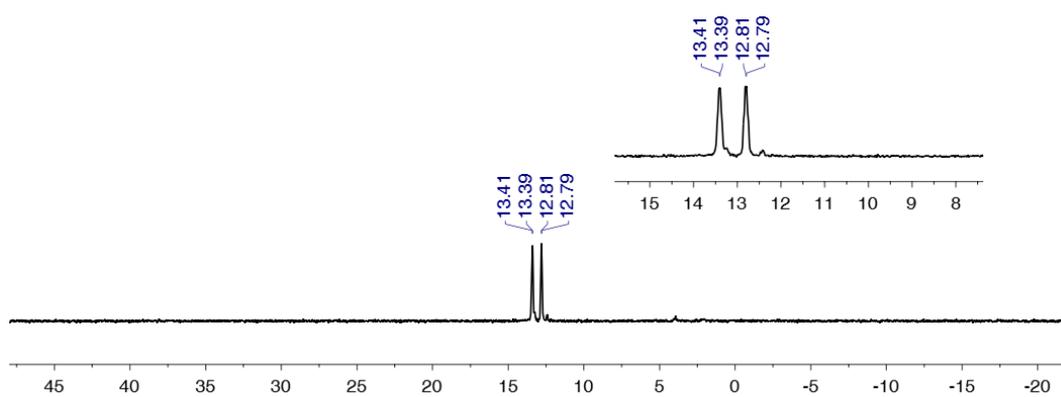
Molecular weight: 1715.16 g.mol⁻¹

Yield : 92 %

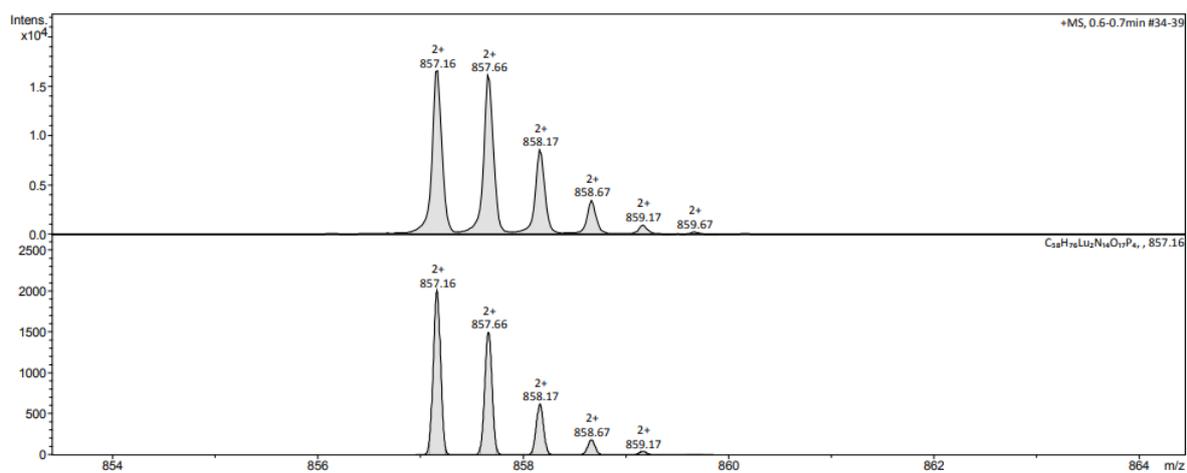
¹H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, D₂O, pD = 7)



³¹P NMR spectrum (162 MHz, 298 K, D₂O, pD = 7)



ESI-MS spectrum



Liste des communications et **des publications**

I- LISTE DES COMMUNICATIONS

Communications orales :

Towards Molecular Light Upconverting Assemblies for Bioimaging.

Léna Godec, Richard C. Knighton, Loïc J. Charbonnière

3^{èmes} Journées "Agents d'imagerie moléculaire" 3-5 octobre 2022, **Orléans** (France)

Prix de la meilleure présentation

Molecular and Supramolecular Lanthanide Assemblies for Upconversion.

Léna Godec, Nadège Hamon, Richard C. Knighton, Raphaël Tripier, Loïc J. Charbonnière

Congrès international sur les éléments f – ICFE-11 22-26 Août 2023, **Strasbourg** (France)

Posters :

Molecular and Supramolecular Lanthanide Assemblies for Upconversion.

Léna Godec, Richard C. Knighton, Loïc J. Charbonnière

Conférence Terrae Rarae 2021, 22-24 septembre 2021, **Montpellier** (France)

Prix du meilleur poster

Towards Molecular Light Upconverting Assemblies for Bioimaging.

Léna Godec, Nadège Hamon, Richard C. Knighton, Raphaël Tripier, Loïc J. Charbonnière.

Congrès European Molecular Imaging Meeting 2023, 14-17 mars 2023, **Salzburg** (Autriche)

II- LISTE DES PUBLICATIONS

Effect of Magnetic Anisotropy on the ¹H NMR Paramagnetic Shifts and Relaxation Rates of Small Dysprosium(III) Complexes.

Charlene Harriswangler, Fátima Lucio-Martínez, Léna Godec, Lohona Kevin Soro, Sandra Fernández-Fariña, Laura Valencia, Aurora Rodríguez-Rodríguez, David Esteban-Gómez, Loïc J. Charbonnière, and Carlos Platas-Iglesias.

Inorg. Chem. **2023**, 62, 35, 14326–14338

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01959>

Synthesis and photophysical properties of lanthanide pyridinylphosphonic tacn and cyclen derivatives: from mononuclear complexes to supramolecular heteronuclear assemblies.

Nadège Hamon,¹Léna Godec,¹ Elsa Jourdain, Fátima Lucio-Martínez, Carlos Platas-Iglesias, Maryline Beyler, Loïc J. Charbonnière and Raphaël Tripier.

En cours de soumission (Inorganic chemistry)

Assemblages moléculaires et supramoléculaires pour la conversion ascendante de photons

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet LUCAS, financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). L'objectif repose sur le développement de nouveaux dispositifs moléculaires et supramoléculaires pour la conversion ascendante de photons en solution aqueuse. Ils sont basés sur des assemblages contrôlés d'ions lanthanides, formés à partir de ligands macrocycliques tacn et pyclen, afin de favoriser des distances suffisamment courtes entre les ions impliqués.

En premier lieu, des assemblages constitués d'une seule unité macrocyclique ont été étudiés et ont permis d'observer le phénomène d'upconversion dans l'eau à température ambiante notamment à partir de la paire d'ions Yb(III)/Tb(III).

Puis d'autres systèmes ont été considérés, constitués cette fois de deux unités macrocycliques reliées par un espaceur afin de réunir deux ions sensibilisateurs et un ion accepteur. Il a de nouveau été possible d'observer l'upconversion à partir de la paire d'ions Yb(III)/Tb(III) mais également d'autres combinaisons comme la paire Yb(III)/Ho(III) ce qui a permis d'étoffer les rares exemples d'upconversion à l'échelle moléculaire en solution.

Mots clés : conversion ascendante de photons, lanthanides, assemblages supramoléculaires, complexes, transfert d'énergie.

Résumé en anglais

This thesis is part of the LUCAS project, funded by the French National Research Agency (ANR). The objective is to develop new molecular and supramolecular devices for upconversion in aqueous solution. They are based on controlled assemblies of lanthanide ions, formed from the macrocyclic ligands tacn and pyclen, in order to favour sufficiently short distances between the ions involved.

Firstly, assemblies consisting of a single macrocyclic unit were studied and used to observe the upconversion phenomenon in water at room temperature, in particular with the Yb(III)/Tb(III) ion pair.

Other systems were then considered, this time consisting of two macrocyclic units linked by a spacer to bring together two sensitizer ions and an acceptor ion. Once again, it was possible to observe upconversion using the Yb(III)/Tb(III) ion pair, as well as other combinations such as the Yb(III)/Ho(III) pair, adding to the rare examples of upconversion at the molecular scale in solution.

Key words: photon upconversion, lanthanides, supramolecular assemblies, complexes, energy transfer.