AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Ecole Doctorale C2MP (Chimie – Mécanique – Matériaux – Physique)

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : « Chimie »

par Kévin Magra

Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes photo-actifs à base de fer

Le 19 décembre 2019

Membres du jury :

Rapporteurs :	Mme Marine Desage-El Murr	Professeur, Université de Strasbourg, Strasbourg
	M. Gilles Lemercier	Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims
Examinateurs :	M. Stefan Haacke	Professeur, Université de Strasbourg, Strasbourg
	M. Antonio Monari	Maître de conférences, Université de Lorraine, Nancy
	M. Philippe Gros	Directeur de recherche CNRS, Université de Lorraine, Nancy, Directeur de thèse
	Mme Cristina Cebrián Ávila	Maître de conférences, Université de Lorraine, Metz, Co-directrice de thèse

UMR CNRS 7053, L2CM, Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy.

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mes directeurs de thèse, le directeur de recherche-CNRS Philippe Gros et Cristina Cebrián Ávila, pour leur soutien et leur aide inestimable dans ce projet. Leurs grandes expertises dans ce domaine nous ont permis d'avancer ensemble dans ce travail de recherche grâce notamment à de nombreuses et enrichissantes discussions scientifiques.

Je tiens également à remercier particulièrement le professeur émérite Marc Beley pour son aide et son expertise qui m'ont été très précieux.

Je remercie vivement le professeur Marine Desage-El Murr, le professeur Gilles Lemercier, le professeur Stefan Haacke et Antonio Monari pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également les différents partenaires du projet ANR PhotIron : Professeur Stefan Haacke et Edoardo Domenichini pour l'étude des durées de vie des états excités, ainsi le professeur Xavier Assfeld, Mariachiara Pastore, Antonio Monari et Antonio Francés Monerris pour les calculs théoriques réalisés.

Merci au personnel de l'UMR L2CM pour m'avoir permis d'accéder aux divers appareillages de leurs laboratoires.

Un grand merci à tous mes collègues, Stéphanie Hesse, Philippe Pierrat, Ulyses Carrillo et le professeur Gilbert Kirsch, pour leur aide et leur bonne humeur au quotidien.

Je tiens également à remercier les « runners du dimanche » : Sophie Legeai, Oliver Greffier, Julien Comel, Nicolas Stein et Stéphane Dalmaso d'avoir occupé tout mes midis dans la souffrance et la bonne humeur avec diverses activités sportives.

Je remercie également ma famille, mes parents Laurence et Guy, ma sœur Floriane, tout mes cousins, Maxime, Guillaume, Thomas et Théo et mon beau-père Thierry de m'avoir soutenu durant ces trois ans, ainsi que sur mes amis Timothé, Vincent, Florian.

Liste des abréviations

ACN : Acétonitrile

BC : Bande de Conduction

CC : Chauffage Conventionel

DMF : *N,N*-Diméthylformamide

DCM : Dichlorométhane

DRO : Derivatives of Reactive Oxygen (dérivés réactifs de l'oxygène)

DSSC : Dye-Sensitized Solar Cells (cellules solaire à colorant)

ECS : Electrode au Calomel Saturée

ESA : Excited State Absorption (absorption de l'état excité)

Fac : Facial

GS : Ground State (état fondamental)

GSB : Ground State Bleaching (blanchiment de l'état fondamental)

HOMO :Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale la plus haute occupée)

KHMDS : Bis(trimethylsilyl)amide de potassium

LC : Ligand-Centered (centré sur le ligand)

LGO : Ligand Group Orbital (orbitale du ligand)

LLCT : Ligand-to-Ligand Charge Transfer (transfert de charge du ligand vers le ligand)

LMCT : Ligand-to-Metal Charge Transfer (transfert de charge du ligand vers le métal)

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale la plus basse vacante)

MC : Metal-Centered (centré sur le métal)

Mer : Méridional

MLCT : Metal-to-Ligand Charge Transfer (transfert de charge du métal vers le ligand)

NHC : N-Heterocyclic Carbene (carbène N-hétérocyclique)

MO : Micro-Ondes

OMs : Orbitales Moléculaires

PDT : PhotoDynamic Therapy (thérapie photodynamique)

PES : Potential Energy Surface (surface d'énergie potentielle)

PLED : Polymer Light-Emitting Diodes (diodes électroluminescentes polymères)

PS : Photo-Sensibilisateur

Py : Pyridine

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SCO : Spin CrossOver (inversion de spin)

SN : Substitution Nucléophile

SNAr : Substitution Nucléophile Aromatique

THF : Tétrahydrofurane

Tables des matières

I. Introduction générale 9

I.1. La photosensibilisation 9
I.2. Les différents types de colorants utilisés 11
I.2.1. Les composés organiques 11
I.2.2. Les colorants organométalliques 13
I.2.2.1. Complexesde ruthénium(II) 15
I.2.2.2. Complexes à base de fer(II) 18
I.2.2.2.1. Modulations des niveaux énergétiques du fer 21
I.2.2.2.1.1. Déstabilisation des niveaux MC 22
I.2.2.2.1.2. Stabilisation du niveau MLCT. 24
I.2.2.2.1.3. Modulation des deux états 25
I.2.2.2.2. Vers des photosensibilisateurs à base de fer 25
I.2.2.2.2.1. Première exploitation d'un photosensibilisateur à base de fer 26
I.2.2.2.2.2. Introduction des ligandscarbènes N-hétérocycliques 27
I.3. Applications pour les molécules photoactives 36
I.3.1. Les cellules à colorant ou DSSCs 37
I.3.2. Catalysephotoredox 40
I.3.3. Thérapie photodynamique ou PDT 42
I.4. Objectifs de la thèse 44
I.4.1. Etude de la géométrie 45
I.4.2. Modification des carbènes 46
I.4.3. Complexes greffables 46

II. Complexes de fer bidentés et isomérie *fac*/*mer* 49

II.1. Introduction 49
II.2. Synthèse des complexes de fer(II) contenant des ligands bidentés NHC-pyridine 54
II.2.1. Synthèse du précurseur bidenté 56
II.2.2. Synthèse du complexe 57
II.2.3. Etude théorique sur la différence entre les isomères 59

II.2.3.1. Modélisation des propriétés d'absorption 60
II.2.3.2. Relaxation de l'état excité 62
II.3. Vers un complexe bidenté purement facial 65
II.3.1. Les ligands tripodaux 65
II.3.1.1. Synthèse des ligands tripodaux : connexion par l'imidazole 69
II.3.1.2. Synthèse du complexe **C2** 72
II.3.1.3. Étude théorique du complexe **C2** 74
II.3.2. Contrôle de l'isomérisation : effet de la température 75
II.4. Caractérisations physico-chimiques des complexes 81
II.4.1. Spectroscopie UV-visible et électrochimie 81
II.4.2. Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde 88
II.4.2.1. Technique pompe-sonde 88
II.4.2.2. Spectres d'absorptions transitoires 90
II.5. Conclusion 94
II.6. Matériels et méthodes 95
II.6.1. Généralités 95
II.6.2. Synthèses et caractérisations des ligands 97
II.6.3. Synthèses et caractérisations des complexes 98

III. Modulation des propriétés électroniques du noyau carbénique 103

III.1. Introduction 103
III.2. Synthèse des composés 108
III.2.1. Synthèse du précurseur benzimidazolium 108
III.2.2. Synthèse des précurseurs imidazo[1,5-*a*]pyridinium 109
III.2.3. Synthèse de précurseurs imidazo[1,5-*a*]pyridinium fonctionnalisés 113
III.2.3.1. Fonctionnalisation du carbone C-1 113
III.2.3.2. Fonctionnalisation du carbone C-3 115
III.2.4. Synthèse du précurseur 1,2,4-triazolylpyridinium 117
III.3. Synthèse des complexes 117
III.4. Caractérisations physico-chimiques des complexes 119
III.4.1. Spectroscopie UV-visible et électrochimie 119

III.4.2. Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde 127
III.5. Conclusion 129
III.6. Matériels et Méthodes 130
III.6.1. Synthèses et caractérisations des ligands 131
III.6.2. Synthèses et caractérisations des complexes 134

IV. Synthèses de complexes fonctionnalisés pour des applications en cellules DSSCs. 141

IV.1. Introduction 141
IV.2. Synthèse des ligands fonctionnalisés 146
IV.2.1. Synthèse du précurseur d'acide imidazolylisonicotique 146
IV.2.2. Synthèse du précurseur tripodal 149
IV.2.3. Synthèse des précurseurs imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylium 153
IV.3. Synthèse des complexes 154
IV.3.1. Synthèse des complexes à base de précurseur imidazolium 154
IV.3.2. Synthèse du complexe à base de précurseur imidazol[1,5-*a*]pyridinium 156
IV.4. Caractérisation physico-chimique des complexes 158
IV.4.1. Spectroscopie UV-visible et électrochimie 158
IV.4.2. Spectroscopies d'absorption transitoire femtoseconde 162
IV.5. Conclusion 165
IV.6. Matériels et Méthodes 166
IV.6.1. Synthèses et caractérisations des ligands 166
IV.6.2. Synthèses et caractérisations des complexes 168

V. Conclusion 173

Chapitre I

Introduction générale

I. Introduction générale

I.1. La photosensibilisation

La photosensibilisation est un processus par lequel une altération photochimique ou photophysique se produit à l'intérieur d'une molécule suite à l'absorption d'un rayonnement par une autre molécule appelée photo-sensibilisateur.[1] Ce phénomène est étudié depuis plusieurs siècles, et se trouve à l'origine d'applications telles que la conversion d'énergie solaire en électricité, la catalyse photo-redox ou encore la photothérapie. Pour jouer le rôle de photo-sensibilisateurs, ces composés doivent satisfaire à un certain nombre de critères cinétiques, thermodynamiques et photophysiques, et posséder un état excité à longue durée de vie.[2]

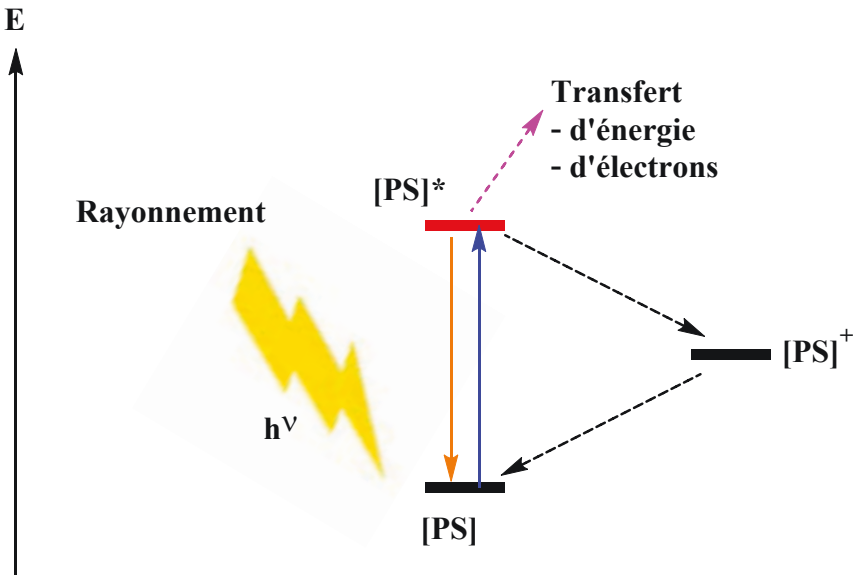


Figure 1 : *Schéma général du principe de la photosensibilisation.*

[1] IUPAC - photosensitization (P04652), https://goldbook.iupac.org/terms/view/P0465, 20/09/2019.
[2] S. A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.

Comment une molécule est-elle capable de transférer une charge ou de l'énergie ? Le photosensibilisateur est stimulé par un rayonnement grâce à l'absorption d'un photon qui conduit à l'excitation de la molécule. Le composé passe d'un état fondamental [PS] à un niveau électronique de plus haute énergie dit « excité » [PS]* (Figure 1, flèche bleue). Dès lors, deux différents processus peuvent être déclenchés. D'une part, la molécule excitée peut revenir à son état fondamental (Figure 1, flèche orange) en cédant de l'énergie par différents processus radiatifs (luminescence) ou non-radiatifs. D'autre part, elle peut également interagir avec un autre système pour lui transférer l'excès d'énergie accumulée, voire échanger des électrons (Figure 1, flèche rose). Une fois le transfert d'énergie effectué, le photosensibilisateur se retrouve directement à son état fondamental. Cependant, il est possible qu'il cède des électrons afin d'atteindre un niveau $[PS]^+$ (Figure 1, flèche noire). Le retour à l'état fondamental nécessite alors un médiateur redox.

En fonction des différentes caractéristiques de chaque photosensibilisateur, différentes applications peuvent être visées. Néanmoins, lors de la conception d'un photosensibilisateur, un certain nombre de critères généraux doivent être respectés.[3]

(1) Des propriétés d'absorption spécifiques seront nécessaires pour le photosensibilisateur. Ainsi, pour une application en cellules solaires à colorants, des intenses et larges absorptions dans le domaine du visible-proche IR seront recherchées pour exploiter au maximum le spectre solaire. En revanche un domaine de longueurs d'onde plus précis et restreint sera nécessaire dans le cas de la thérapie photo-dynamique en raison de la transparence des tissus dans la fenêtre comprise entre 700–1100 nm dite thérapeutique.

(2) Comme la photosensibilisation utilise la réactivité du composé à son état excité, il est nécessaire de posséder un état excité suffisamment long afin d'éviter un retour rapide à l'état électronique fondamental. Généralement, la durée de vie appropriée pour cet état est dépendante de l'application.

(3) Le photosensibilisateur doit pouvoir revenir à son état fondamental sans que le rayonnement utilisé ne le détruise.

[3] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803.

(4) Dans le cas où le photosensibilisateur est impliqué dans un transfert d'électrons, il doit avoir un comportement électrochimique réversible.

(5) Il est fortement souhaitable que les propriétés de l'état excité soient facilement modulables par modification de la structure moléculaire afin de pouvoir les optimiser.

La liste des critères ci-dessus présentée n'est pas exhaustive. En effet, d'autres critères doivent être pris en compte en fonction de l'application visée. Ainsi la combinaison de toutes ces caractéristiques permet de sélectionner et/ou concevoir les photosensibilisateurs les plus appropriés.

I.2. Les différents types de colorants utilisés

Les composés photo-actifs peuvent être classés dans deux catégories : les composés organiques et les complexes organométalliques.

I.2.1. Les composés organiques

Intéressons-nous dans un premier temps aux composés organiques qui sont très utilisés en tant que photosensibilisateurs. Il s'agit typiquement de composés avec systèmes π-conjugués plus ou moins étendus à base de groupements phényles ou d'autres unités (hétéro)aromatiques. L'utilisation de ces systèmes conjugués permet le rapprochement entre les niveaux π–π*, favorisant ainsi la collecte de photons lumineux et l'excitation des molécules.[4,5,6]

Il est possible de moduler les propriétés électroniques et optiques de ces molécules en introduisant des hétéroatomes tels que le soufre, l'azote ou encore l'oxygène qui, de par leurs

[4] J. Delaire, J. Piard, R. Méallet-Renault, G. Clavier, *Photophysique et photochimie: des fondements aux applications*, EDP Sciences, Les Ulis, France, **2016**.
[5] M. K. Riede, R. Schueppel, K. Schulze, D. Wynands, R. Timmreck, C. Uhrich, A. Petrich, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinjold, P. Bäuerle, K. Leo, *Proc. SPIE, Inter. Soc. Opt. Eng.* **2008**, *7002*, 11.
[6] H. Abrahamse, M. R. Hamblin, *Biochem. J.* **2016**, *473*, 347.

électronégativités et polarisabilités différentes modifient les niveaux d'énergie ou la polarisation des OMs. De plus, la rigidité de la molécule est primordiale afin de faciliter une large conjugaison effective des électrons π ainsi que d'améliorer la photostabilité moléculaire. Ces caractéristiques sont particulièrement favorisées dans le cas des systèmes polyfusionnés.

Pour certaines applications, la conception de photosensibilisateurs de type push-pull ou appelés « D–π–A » (Donneur–Système π–Accepteur) constitue une approche très répandue (Figure 2). En effet, la séparation des pôles permet d'obtenir une bonne séparation de charge. Pour ce faire, il est nécessaire de connecter des groupements donneurs et accepteurs par un fragment π-conjugué. Ainsi, la photo-excitation va induire un transfert de charge du groupement donneur vers le pôle accepteur, tout en se propageant le long de la molécule via le système π.

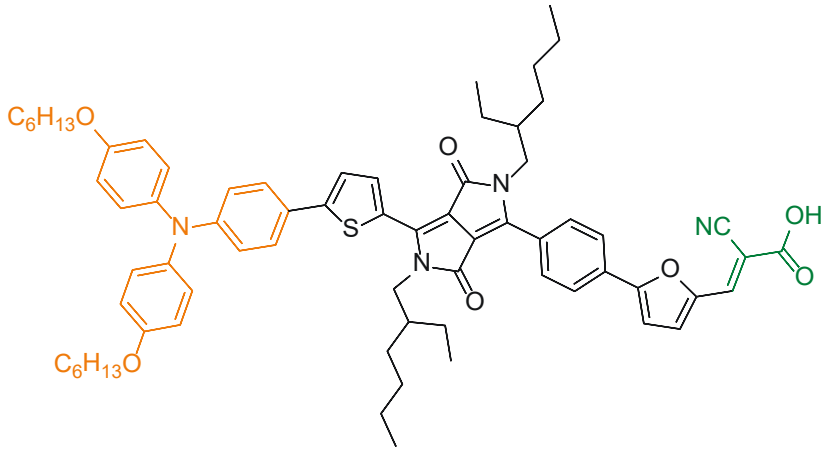
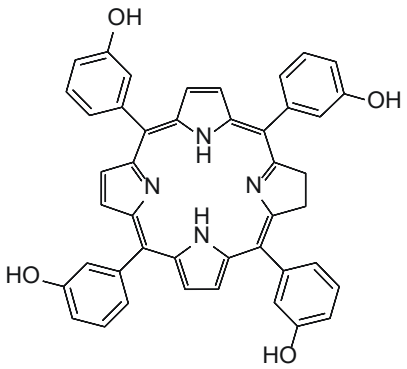


Figure 2 : *Exemple de photosensibilisateur organique de type « D–π–A » pour une cellule à colorant, en orange la partie acceptrice, en noir le système π-conjugué et en vert la partie donneuse.*[7]

Grâce aux nombreuses modulations possibles et à un accès aisé à des structures moléculaires très variées, les photosensibilisateurs organiques peuvent posséder des propriétés très diverses. Malgré des fenêtres d'absorption relativement étroites, ces composés possèdent généralement de forts coefficients d'extinction molaire. La durée de vie de l'état excité est, quant à elle, suffisante pour permettre un transfert de charge ou d'énergie. Par ailleurs, la synthèse de ces photosensibilisateurs est également bien plus économique que celle des

[7] J.-H. Yum, T. W. Holcombe, Y. Kim, K. Rakstys, T. Moehl, J. Teuscher, J. H. Delcamp, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2446.

composés organométalliques à base de métaux nobles. Un exemple de colorant organique est présenté dans la Figure 3.



Temoporfin

Figure 3: *Exemple de photosensibilisateur organique pour une application en thérapie photodynamique : Temoporfin®, lequel est utilisé dans le traitement de cellules cancéreuses de la tête et du cou et a reçu une autorisation de mise sur le marché en Europe en 2001.*[8]

I.2.2.Les colorants organométalliques

Une autre classe de photosensibilisateurs est constituée par les complexes organométalliques. Les composés les plus couramment utilisés sont à base de métaux de transition du bloc d, notamment avec des configurations électroniques de type $4d^6$ ou $5d^6$.[9] Lors de la coordination d'un métal avec des ligands, leurs orbitales sont combinées pour créer des orbitales moléculaires, permettant ainsi l'apparition de nouvelles transitions. Pour illustrer ceci, le diagramme d'orbitales moléculaires simplifié d'un complexe métallique de symétrie octaédrique portant des ligands 2,2'-bipyridines est présentée dans la Figure 4.[10]

[8] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
[9] O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522.
[10] V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*, John Wiley & Sons, **2014**.

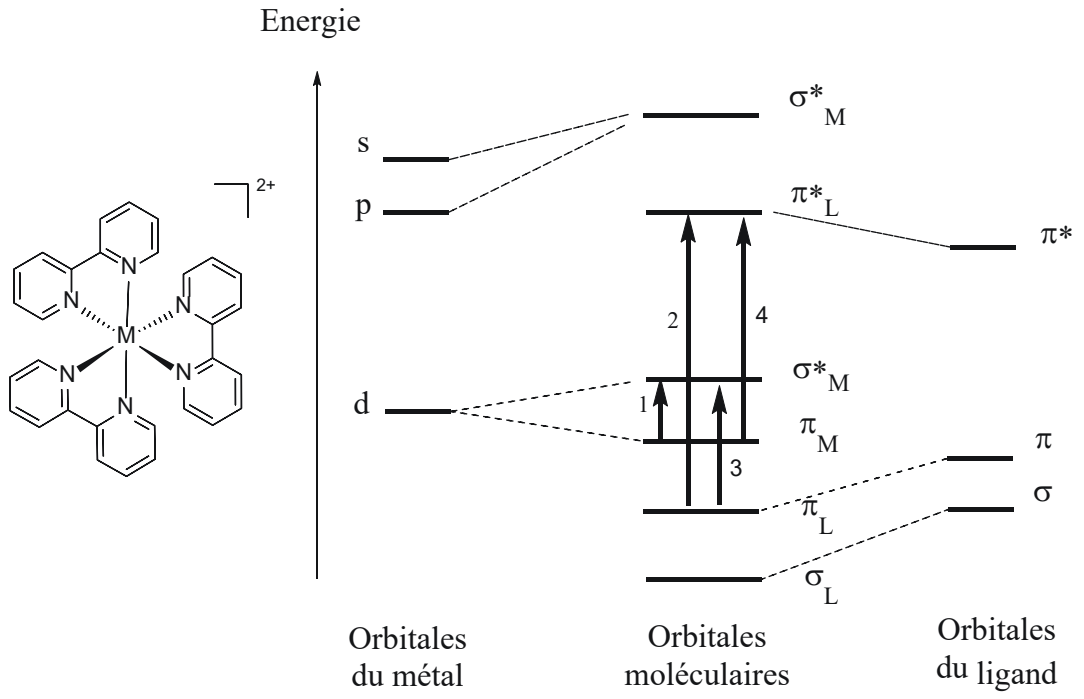


Figure 4 : *Exemple de complexe octaédrique d'un ion métallique M^{2+} avec une configuration électronique d^6 et son diagramme simplifié d'orbitales moléculaires. Les orbitales de type σ_M ou π_M sont des orbitales principalement centrées sur le métal et les orbitales de type σ_L ou π_L sont des principalement centrées sur le ligand.*

Parce que certaines OM sont localisées principalement sur le métal ou sur les ligands, on peut dans un premier temps identifier des transitions ayant lieu au sein de ces deux entités : la transition centrée sur le métal (MC, metal-centered) (Figure 4, transition 1) et la transition centrée plutôt sur le ligand (LC, ligand-centered) (Figure 4, transition 2). Ces transitions possèdent des caractéristiques similaires à celles que le métal et le ligand exhibent lorsqu'ils sont solvatés avant de former le complexe.

Par ailleurs, d'autres transitions vont naître de la mise en commun des orbitales : la transition où l'électron est transféré du métal au ligand (MLCT, metal-to-ligand charge transfer) (Figure 4, transition 3) et celle où l'électron est transféré du ligand au métal (LMCT, ligand-to-metal charge transfer) (Figure 4, transition 4). Ces nouvelles transitions sont des transferts de charge. Il existe également des transitions de type LLCT (ligand-to-ligand charge transfer) où un transfert de charge s'effectue entre les ligands, étant généralement présentes dans les complexes hétéroleptiques. En effet, les complexes hétéroleptiques possèdent des ligands différents avec des niveaux d'énergies non équivalents, ce qui favorise l'apparition de

ces transitions. Les transitions de type transfert de charge sont indispensables pour des complexes devant transférer de l'énergie ou des électrons vers un autre système.

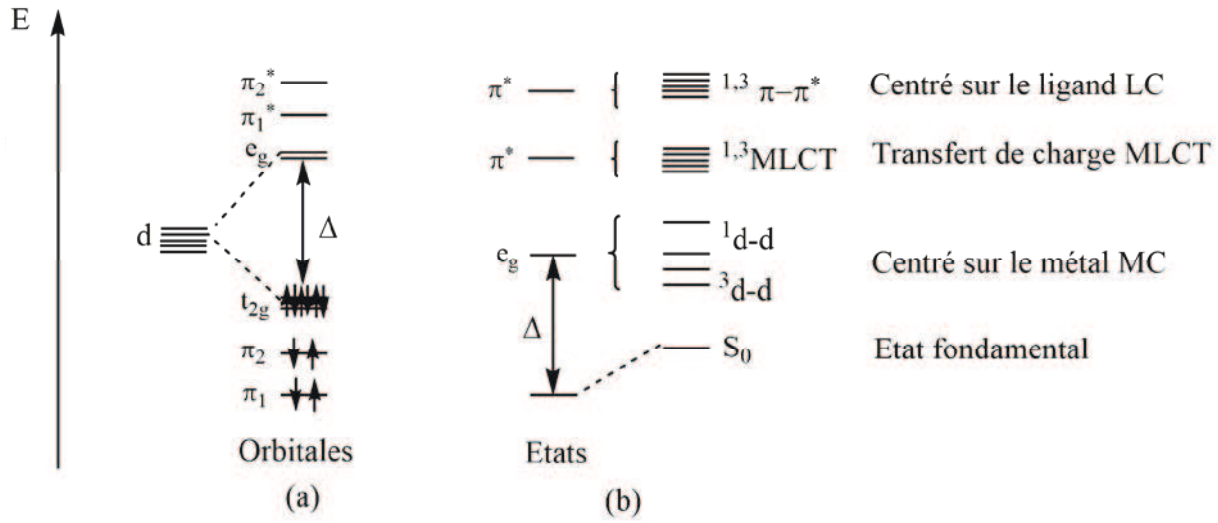


Figure 5 : *Diagramme schématique (a) des OMs et (b) des états électroniques au sein d'un même complexe.*

La représentation de la situation électronique d'un système moléculaire peut aussi se faire grâce aux diagrammes d'énergie des états électroniques (Figure 5b). En effet, ce type de diagramme apporte des informations supplémentaires d'énergie et de multiplicité par rapport à la simple configuration électronique représentée dans les diagrammes d'OMs (Figure 5a).[11]

Afin d'étudier plus en détails les caractéristiques de photosensibilisateurs à base de métaux, nous allons nous pencher sur le cas du complexe **$[Ru(bpy)_3]^{2+}$**.

I.2.2.1. Complexes de ruthénium(II)

Le complexe tris(2,2'-bipyridine)ruthénium(II), **$[Ru(bpy)_3]^{2+}$** est l'un des photo-sensibilisateurs les plus étudiés. Dès 1959, Paris et Brandt ont observé l'émission de ce

[11] G. A. Crosby, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 231.

complexe.[12] Des lors, des nombreuses études ont montré les propriétés photophysiques très intéressantes de celui-ci ainsi que d'autres complexes polyimines analogues.

L'état fondamental de ce composé possède une configuration électronique $4d^6$ de bas-spin. Du point de vue optique, $\mathbf{[Ru(bpy)_3]^{2+}}$ possède une large fenêtre d'absorption couvrant une bonne partie du domaine du visible (Figure 6a). Plusieurs bandes sont observées sur le spectre d'absorption. Une première bande est présente dans l'ultraviolet correspondant à la transition π–π* du ligand. L'absorption dans le domaine du visible est dominée ici par des bandes plutôt faibles s'il est comparé à un colorant organique.[3] Ces bandes représentent les transitions métal-ligand de type MLCT qui résultent des transitions électroniques entre les orbitales t_{2g} et les orbitales π* de basse énergie dues aux ligands polypyridines.[2,3,13]

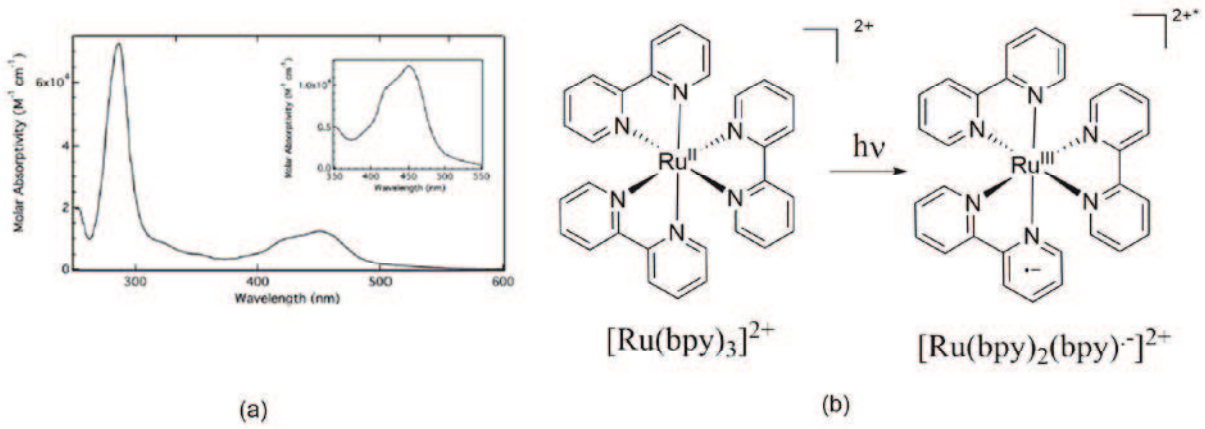


Figure 6 : *(a) Spectre d'absorption UV-visible dans l'acétonitrile, et (b) représentation qualitative de l'état excité de transfert de charge métal-ligand pour le complexe* ***[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$***.

Par ailleurs, cette transition MLCT peut se voir comme l'oxydation du centre métallique et la réduction du ligand (Figure 6b).[3] Ainsi, il est possible d'effectuer une séparation de la charge au sein du complexe. Grâce à la redistribution spatiale de la densité des électrons, cette transition est également responsable d'une réactivité accrue de l'état excité par rapport à l'état fondamental. Compte tenu du fort champ cristallin du Ru(II), l'éclatement des orbitales d est si élevé que le niveau de l'état MLCT devient quasiment similaire au

[12] J. P. Paris, W. W. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5001.
[13] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer US, **2006**.

niveau MC. Dans certains cas, l'état excité de plus basse énergie devient le niveau MLCT comme dans des complexes polypyridine.[14]

Le diagramme simplifié des surfaces d'énergie potentielle (PES) montre différents niveaux d'énergie du complexe (Figure 7). Il est montré ici simplement les niveaux $^1A_1$ (état fondamental), ^{3}MLCT et $^3T_{1g}$ (niveau ^{3}MC). Dans le cas du ruthénium(II), l'état singulet MLCT se relaxe très vite vers son état triplet par croisement intersystème (100 fs). La molécule revient à son état fondamental à partir de ce ^{3}MLCT par relaxation lente (650 ns), le niveau $^3T_{1g}$ étant légèrement plus haut en énergie et donc non peuplé.

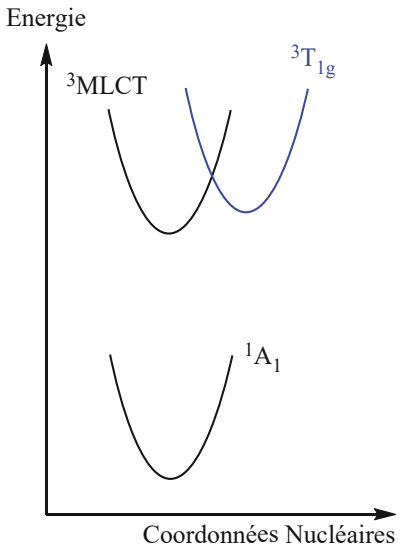


Figure 7: *Diagramme simplifié des surfaces d'énergie potentielle de* ***[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$***.

A côté des complexes polyimines de ruthénium, d'autres complexes hexacoordinés d^6 à base d'Ir(III), d'Os(II) ou de Re(I) ont été étudiés, ainsi que des complexes tetracoordinés d^8 à base de Pt(II) ou Au(III),[15]montrant également des propriétés très intéressantes. Il apparait donc clairement que les complexes photo-actifs les plus étudiés sont conçus à base de métaux de transition précieux, malheureusement de faible abondance.

Ainsi, la communauté scientifique s'intéresse depuis longtemps au développement de nouveaux complexes photo-actifs à base de métaux plus abondants comme le Cu(I) ou le

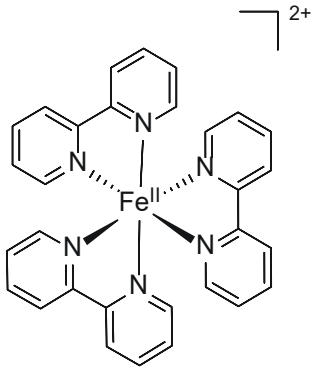
[14] O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6043.
[15] V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11579.

Cr(III). Durant les six dernières années, les complexes de fer connaissent un nouvel essor. En effet, les dernières avancées ont permis à ces composés une nouvelle opportunité en tant que photosensibilisateurs, ce qui avait été toujours considéré comme virtuellement impossible.[16,17]

I.2.2.2. Complexes à base de fer(II)

Le fer est un métal de transition se trouvant dans la même colonne du tableau périodique que l'osmium et le ruthénium dont les complexes présentent des propriétés photophysiques remarquables. Développer des complexes de fer pouvant montrer des propriétés similaires à celles de ceux à base de ces métaux nobles paraît donc envisageable.

Afin d'étudier les complexes polyimine de fer, le composé tris(2,2'-bipyridine)fer(II), **$[Fe(bpy)_3]^{2+}$**, a été synthétisé (Figure 8). Ces complexes possèdent généralement une grande stabilité, une couleur intense et des configurations de bas spin grâce aux propriétés π-acceptrices des ligands.[18] Bien que le complexe **$[Fe(bpy)_3]^{2+}$** possède un spectre d'absorption similaire à son analogue de ruthénium(II), ce complexe conduit plutôt à des phénomènes de croissement de spin ou spin crossover (SCO).[19]



$[Fe(bpy)_3]^{2+}$

Figure 8 : *Structure du complexe tris(2,2'-bipyridine)fer(II).*

[16] T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1193.
[17] S. Ferrere, B. A. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 843.
[18] H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 59.
[19] C. Sousa, C. de Graaf, A. Rudavskyi, R. Broer, J. Tatchen, M. Etinski, C. M. Marian, *Chem.Eur. J.* **2013**, *19,* 17541.

Pour pouvoir expliquer ces différences de comportement, il faut considérer que le fer se situe sur la première ligne des métaux de transition. En effet, il met en jeu des électrons 3d plus proches du centre métallique par rapport aux métaux de la deuxième et la troisième série qui utilisent des électrons 4d et 5d, respectivement, lesquels sont plus éloignés. Par conséquent, le recouvrement des orbitales du fer et des ligands n'est pas maximal, ce qui conduit à des champs cristallins assez faibles. Ainsi, ce type de complexes se caractérise par la présence d'un grand nombre d'états électroniques possédant différentes multiplicités, tous très proches les uns des autres.[20] De cette façon, il est possible de modifier facilement l'ordre de ces états électroniques grâce aux différents ligands qui vont entourer le métal, impactant souvent la nature de l'état fondamental. En particulier, ces complexes sont très utilisés pour leur capacité à changer la configuration de spin *via* le SCO, d'où leurs applications en dispositifs de stockage, interrupteurs ou encore capteurs.[20,21] En conséquence, nous remarquons que des propriétés diamétralement opposées peuvent être obtenues en fonction du design de la sphère de coordination, d'où l'importance d'un design judicieux.

Afin d'expliquer les différences avec le complexe de **$[Ru(bpy)_3]^{2+}$**, les diagrammes de Tanabe-Sugano ainsi que des surfaces d'énergie potentielle sont présentés dans la Figure 9.

[20] J. K. McCusker, *Science* **2019**, *363*, 484.
[21] D. N. Bowman, A. Bondarev, S. Mukherjee, E. Jakubikova, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8786.

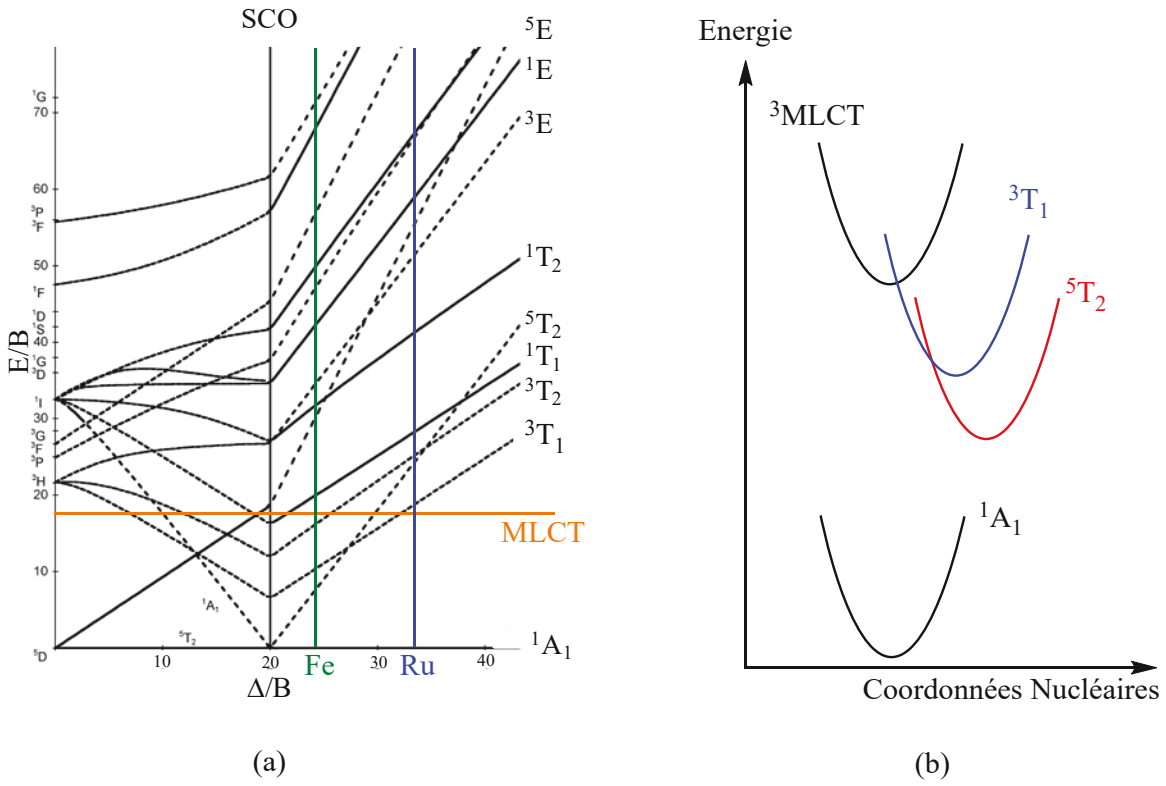


Figure 9 : *Représentation des diagrammes(a) de Tanabe-Sugano pour des ions métalliques de configuration d^6 et (b) des surfaces d'énergie potentielle de* ***[Fe(bpy)$_3$]$^{2+}$***.

Le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure 9a) permet de comprendre les variations énergétiques des niveaux centrés sur le métal en fonction du champ cristallin pour différentes configurations électroniques des ions métalliques.[22] Sur cette représentation est tracé le point d'inversion de spin (Figure 9a, ligne SCO) permettant de voir où se situe la barrière entre une configuration haut spin et bas spin. **[Fe(bpy)$_3$]$^{2+}$** se situe très proche de cette barrière, ce qui met en évidence sa proximité de la région d'inversion de spin.[23]

Le champ relativement faible de ligand pour le **[Fe(bpy)$_3$]$^{2+}$** conduit à la présence de niveaux MC, dont deux niveaux $^3T_{1g}$ et un $^5T_{2g}$, de plus basse énergie que les niveaux MLCT (Figure 9b). L'excitation de la molécule provoque un rapide croisement intersystème entre les niveaux ^{1}MLCT et ^{3}MLCT qui est suivi d'une désactivation ultra rapide de cet état vers un état $^3T_{1g}$. La molécule atteint ensuite un état $^5T_{2g}$ par un second croisement intersystème de

[22] P. Atkins, T. Overton, *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, OUP Oxford, **2010**.
[23] A. Cannizzo, C. J. Milne, C. Consani, W. Gawelda, C. Bressler, F. van Mourik, M. Chergui, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2677.

l'ordre de quelques picosecondes. Le retour vers le niveau fondamental est plus long (650 ps).[24] Ces propriétés ont été vérifiées pour toute la famille de ligands polypyridine.

Ainsi, le principal obstacle à l'utilisation des complexes de Fe(II) comme photo-sensibilisateurs est la très courte durée de vie de l'état MLCT due à la désactivation très rapide par croisement intersystème vers les niveaux centrés sur le métal MC.

I.2.2.2.1. Modulations des niveaux énergétiques du fer

Le diagramme de Tanabe-Sugano a montré l'importance d'incrémenter le champ cristallin du métal afin d'obtenir un état excité suffisamment long pour être exploité comme photosensibilisateur. Pour pouvoir parvenir à notre but et moduler les positions des niveaux MLCT et MC, plusieurs stratégies peuvent être mises en place.

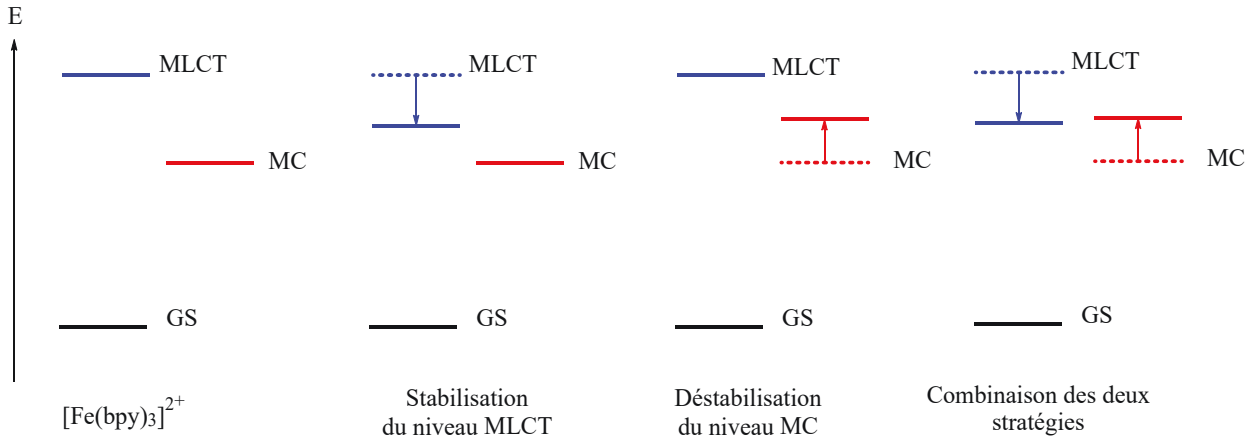


Figure 10 : *Stratégies pour moduler les niveaux énergétiques.*

Deux stratégies sont clairement identifiées : d'une part, la stabilisation des états MLCT et d'autre part, la déstabilisation des états MC (Figure 10). La combinaison des deux

[24] W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, C. Bressler, M. Chollet, A. Galler, W. Gawelda, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Kroll, K. S. Kjær, K. Kubiček, H. T. Lemke, H. W. Liang, D. A. Meyer, M. M. Nielsen, C. Purser, J. S. Robinson, E. I. Solomon, Z. Sun, D. Sokaras, T. B. van Driel, G. Vankó, T.-C. Weng, D. Zhu, K. J. Gaffney, *Nature* **2014**, *509*, 345.

effets permet une variation plus remarquable de la position relative entre les deux états. Il est important de noter que la stabilisation de l'état MLCT ne pourra se faire que jusqu'à une certaine limite. En effet, la loi de l'écart d'énergie indique qu'il est nécessaire d'avoir une différence d'énergie suffisante entre les états ^{3}MLCT et $^1A_{1g}$. En conséquence, un état MLCT trop bas en énergie entrainerait un dépeuplement de cet état vers l'état fondamental.[25]

I.2.2.2.1.1. Déstabilisation des niveaux MC

Comme illustré dans le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure 9a), l'énergie des transitions impliquant des orbitales moléculaires à fort caractère d est fortement dépendant du champ cristallin du métal. Dans le cas d'un complexe octaédrique d^6, les orbitales vont être séparées sur deux niveaux, t_{2g}et e_g. Le niveau t_{2g}, triplement dégénéré (d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}), est totalement occupé par six électrons tandis que le niveau e_g^*, doublement dégénéré (d_{x2-y2}, d_{z2}), va être complètement libre (Figure 11).

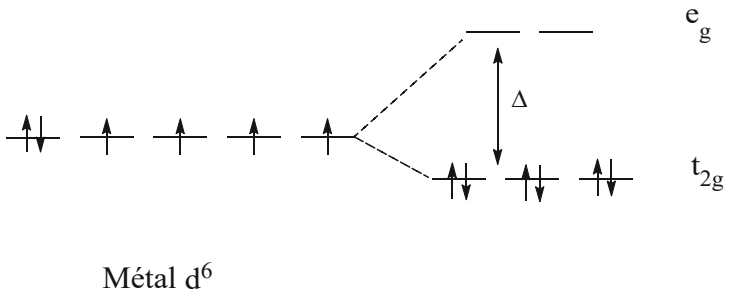


Figure 11 : *Éclatement des orbitales d au sein d'un champ du ligand octaédrique. Exemple donné pour un métal d^6 en configuration de bas spin, avec Δ l'énergie du champ cristallin.*

Ainsi, la levée de la dégénérescence des orbitales d du métal, et donc de la transition MC, peut être interprétée grâce à la théorie des orbitales moléculaires en considérant les différentes interactions entre le métal et les ligands. En effet, dans une configuration de type octaédrique, le système e_g est composé par des orbitales se retrouvant orientées directement vers les ligands, ce qui entraîne des interactions de symétrie σ. Par contre, le système t_{2g}

[25] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583.

possède une symétrie appropriée pour des interactions de nature π, lesquelles ne sont pas toujours présentes dans les complexes. Ainsi, ces interactions σ ou π vont avoir des impacts différents sur les niveaux e_g et t_{2g}.

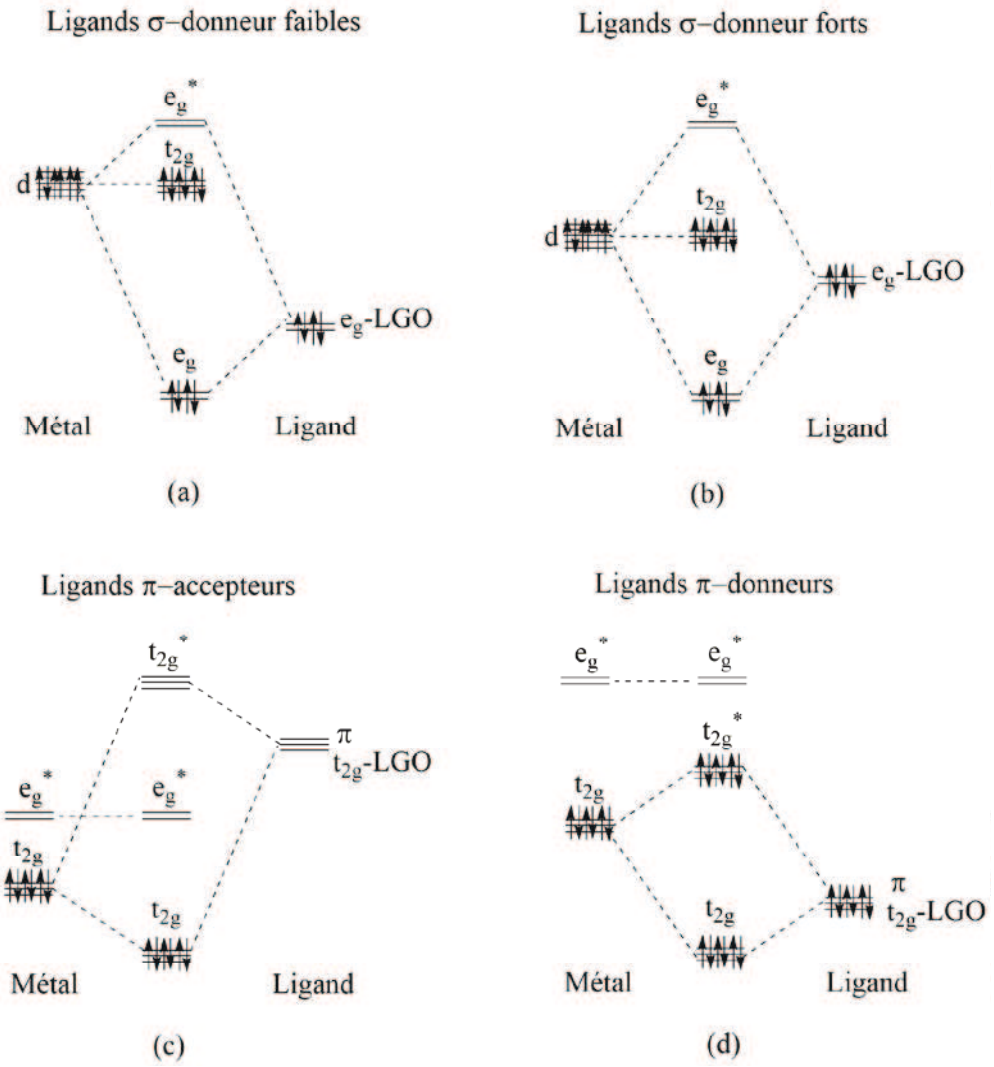


Figure 12 : *Impact des interactions ligand-métal sur le champ cristallin : (a) ligands σ-donneur faibles, (b) ligands σ-donneur forts, (c) ligands π-accepteurs et (d) ligands π-donneurs (LGO = groupe d'orbitales du ligand). Il convient de noter qu'une interaction σ a été également considérée dans les diagrammes d'OM sur les interactions π.*

Les interactions de type σ-donneur vont avoir un impact sur la déstabilisation des niveaux e_g^* du complexe et donc sur l'énergie du champ cristallin (Figure 12a et b). La force de cette liaison est primordiale afin d'obtenir une déstabilisation importante et ainsi augmenter le gap énergétique des transitions MC. En ce qui concerne les interactions de type

π, la position des niveaux t_{2g} variera fortement en fonction du caractère exclusivement σ-donneur (Figure 12a et b), π-accepteur (Figure 12c) ou π-donneur (Figure 12d) des ligands. Dans le but de synthétiser des photosensibilisateurs ferreux, les groupements π-accepteurs sont les plus intéressants à étudier puisqu'ils vont fortement stabiliser le niveau t_{2g} et vont donc mener à des champs cristallins élevés. Ainsi, la combinaison des deux interactions σ-donneur et π-accepteur conduit à une forte déstabilisation des niveaux MC grâce à l'augmentation du gap énergétique entre les niveaux e_g et t_{2g}.

I.2.2.2.1.2. Stabilisation du niveau MLCT

Il est également possible de moduler les niveaux MLCT. Pour ce faire, il est nécessaire de modifier les énergies des orbitales du métal (t_{2g}) et/ou des ligands (π*). Par rapport aux premières, il faudrait augmenter le niveau t_{2g} du métal pour stabiliser le niveau MLCT, ce qui pourrait se faire à l'aide des ligands π-donneurs (Figure 12d). Cependant, cette stratégie n'est pas compatible avec la déstabilisation des niveaux MC. En conséquence, il faut se concentrer sur les propriétés du ligand. Pour modifier les orbitales π*, il est possible, d'une part, d'incrémenter la conjugaison au sein du ligand qui aura comme impact une stabilisation de l'énergie de l'orbitale π* (Figure 13).

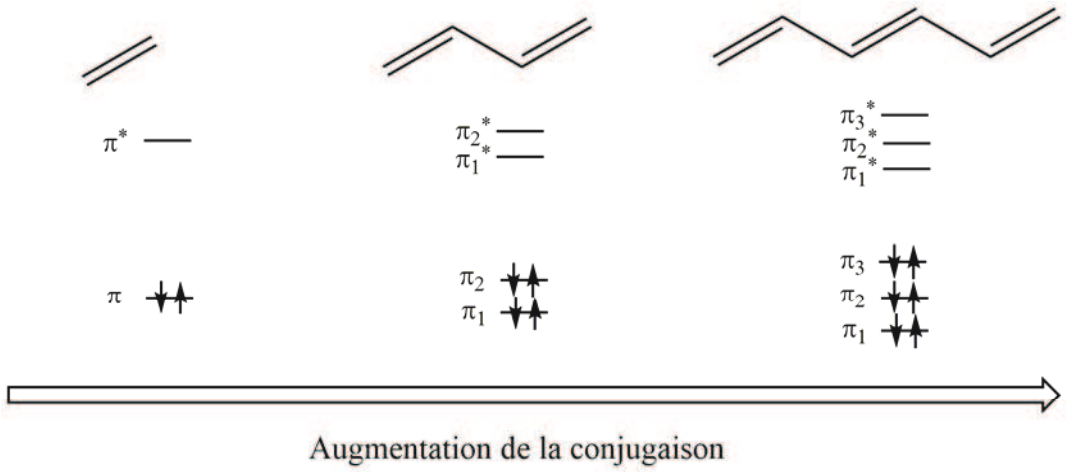


Figure 13 : *Effet de l'incrément de la conjugaison sur les niveaux d'énergie π. Cas des polyènes.*

D’autre part, les propriétés électroniques de ces ligands conjugués peuvent être aussi modifiées grâce à l’introduction de différents groupements ou par la présence de différents hétéroatomes. Ainsi, l’utilisation d’azines comme la pyridine ou l’introduction des groupements électro-attracteurs comme les acides carboxyliques permettent de stabiliser davantage les orbitales π* et, en conséquence, l’état MLCT.

La variation des propriétés électroniques des ligands va également affecter les niveaux du métal. En effet, l’introduction d’autres groupements au sein du ligand va modifier l’interaction σ avec le métal. Cependant, l’effet reste plus prononcé pour les niveaux des ligands.

I.2.2.2.1.3. Modulation des deux états

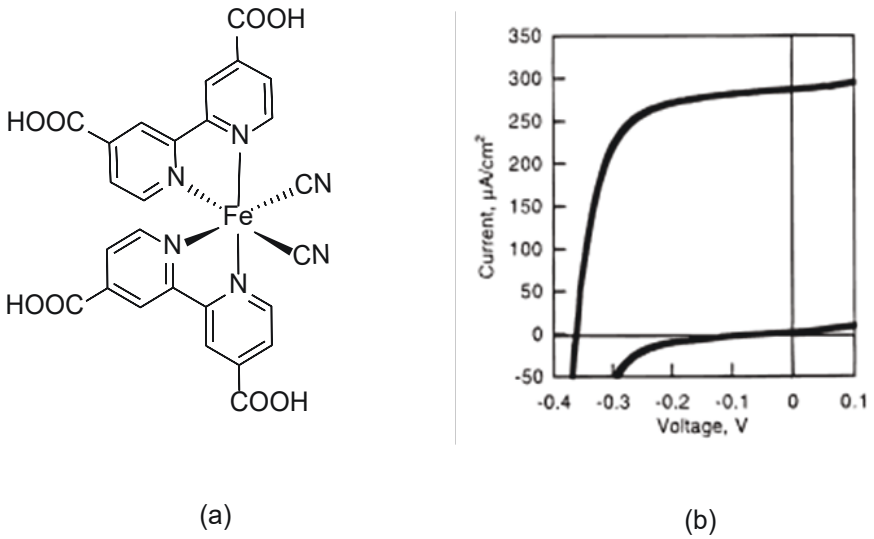
Les deux stratégies précédemment évoquées jouent sur différents paramètres, soit en changeant la nature de la liaison métal–ligand et les aspects structuraux qui vont déstabiliser l’état MC, soit en modifiant la structure électronique du ligand afin de stabiliser l’état MLCT. La meilleure stratégie est cependant la combinaison des deux précédentes afin d’obtenir une séparation optimale entre les deux états et pouvoir de réduire, voire empêcher, la désactivation de l’état MLCT par les états MC. En tout cas, il est difficile de dissocier les deux modulations, puisque les groupements introduits auront une influence sur les deux états.

I.2.2.2.2. Vers des photosensibilisateurs à base de fer

Durant plusieurs années, la communauté scientifique s’attache à modifier les ligands autour du fer dans le but de pouvoir en exploiter les niveaux excités. Ces modulations ont permis d’obtenir des durées de vie suffisamment élevées pour être utilisées.

I.2.2.2.2.1. Première exploitation d'un photosensibilisateur à base de fer

Les photosensibilisateurs ferreux étaient considérés comme inexploitables en 1986. D'après Meyer, le niveau MC du fer était toujours de plus basse énergie que le niveau MLCT, résultant en une désactivation ultra-rapide de ce dernier et le rendant inexploitable. Cependant, en 1996, il a été démontré que l'injection électronique se fait très rapidement au sein d'une cellule solaire à colorant.[26] Motivés par cette découverte, Ferrere et Gregg ont étudié l'utilisation d'un complexe de fer dans un dispositif. Pour développer ce photosensibilisateur, ils se sont basés sur un complexe déjà connu, le dicyano-bis(2,2'-bipyridine)fer(II) **[Fe(2,2′-bipyridine)$_2$(CN)$_2$]**,[27] et l'ont adapté afin de pouvoir le chimisorber sur le dioxyde de titane (TiO_2) grâce à des fonctions acides carboxyliques (Figure 14a).



(a) (b)

Figure 14: *(a) Structure du complexe* ***[Fe(dcbpy)$_2$(CN)$_2$]*** *et (b)courbe courant–tension sous illumination avec de la lumière blanche (courbe du dessus) et dans le noir (courbe du dessous) du complexe* ***[Fe(dcbpy)$_2$(CN)$_2$]*** *sur TiO_2 avec une contre anode de platine et une solution de 0,5M LiI, 0,2 M 4-tert-butylpyridine dans 9/1 (V/V) acétonitrile/3-méthyl-2-oxazolidinone comme électrolyte.*

[26] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20056.
[27] A. A. Schilt, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3000.

Une fois le colorant synthétisé, le complexe (dicyano-bis(2,2′-bipyridine-4,4′-dicarboxylique)fer(II), **$[Fe^{II}(dcbpy)_2(CN)_2]$**, a été utilisé pour la sensibilisation d'un film de TiO_2, puis une cellule a été fabriquée. Bien que le colorant ait été fixé avec succès sur le semi-conducteur, la performance de la cellule était très faible avec une efficacité de l'ordre de 0,1% sous irradiation par une lumière blanche (Figure 14b). Cependant, ceci constitue le premier exemple de photosensibilisateur à base de fer générant un photocourant. Malheureusement, les auteurs n'ont pas pu donner des explications plus approfondies sur les phénomènes entrant en jeu au niveau du colorant au sein de la cellule.

Ainsi, même si ce travail a entrouvert une porte sur l'exploitation des états excités des complexes de fer, des améliorations notables des propriétés de ces complexes restaient à apporter. A ce stade, il est important de noter le grand avantage économique des photosensibilisateurs de fer. Il a été montré qu'une efficacité de 1% en cellule solaire avec un complexe de fer équivaut en termes de coût à une efficacité de 7% avec un complexe de ruthénium.[28]

I.2.2.2.2.2. Introduction des ligands carbènes N-hétérocycliques

Cependant, il faudra attendre jusqu'à 2013 pour observer un avancement majeur dans les modulations des propriétés du fer. Wärnmark et son équipe, se basant sur des travaux démontrant une déstabilisation des niveaux ^{3}MC par rapport aux ^{3}MLCT dans des complexes de ruthénium en utilisant de ligands carbènes N-hétérocycliques (NHC), [29] lesquels sont des ligands σ-donneurs à champ fort, proposent de les appliquer aux complexes de fer.[30] Ils postulent ainsi qu'un effet similaire pourrait être observé sur les complexes de fer avec une déstabilisation des niveaux ^{5}MC. Même s'il ne s'agit pas du premier exemple de complexe de fer possédant des NHC,[31] leur caractérisation photophysique n'avait pas été étudiée, étant principalement utilisés en tant que catalyseurs.[32]

---

[28] G. Smestad, C. Bignozzi, R. Argazzi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, 32, 259.
[29] S. U. Son, K. H. Park, Y.-S. Lee, B. Y. Kim, C. H. Choi, M. S. Lah, Y. H. Jang, D.-J. Jang, Y. K. Chung, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6896.
[30] Y. Liu, T. Harlang, S. E. Canton, P. Chábera, K. Suárez-Alcántara, A. Fleckhaus, D. A. Vithanage, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth, V. Sundström, K. Wärnmark, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 6412.
[31] K. Riener, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Högerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5215.
[32] S. Meyer, C. M. Orben, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 6692.

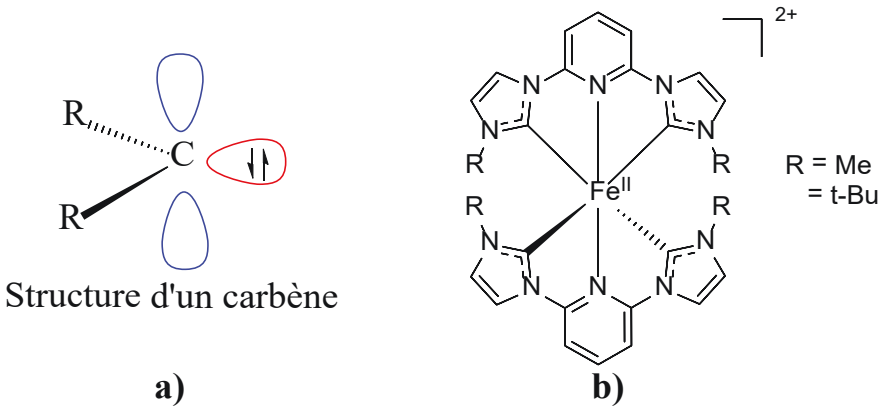


Figure 15 : *(a) Structure d'un carbène singulet selon Fischer et (b) structure du complexe* ***[Fe(ipy)$_2$]$^{2+}$*** *(ipy = 2,6-bis(imidazol-2-ylidène)pyridine).*

Un carbène est une espèce où le carbone, neutre, est lié à deux groupes monovalents ou un groupe divalent et porte deux électrons non liés, qui peuvent être dans un état singulet (par paires de spin) (Figure 15a) ou dans un état triplet (non apparié).[33] Le carbone est hybridé sp^2 et possède une orbitale vide p perpendiculaire au plan des orbitales sp^2. Les NHCs sont des carbènes singulets (type Fischer) signifiant qu'un carbone divalent possède une orbitale p vide et une orbitale σ remplie.[34] Cette configuration est possible grâce aux groupements α-imino de caractère σ-donneurs et π-accepteurs.[35] Généralement, les NHCs sont des bases et des nucléophiles forts très utilisés en chimie de coordination.[36,37] Ces ligands sont très fortement donneurs avec peu ou pas de rétro-donation π vers le centre métallique. Ces caractéristiques sont similaires à celles des ligands phosphines très présents également dans la chimie de coordination. La plupart des complexes NHCs sont stables à l'air et à l'humidité lorsque les NHC sont coordinés avec un métal dans son degré d'oxydation stable.[38] Ce type de ligands a une affinité remarquable pour les métaux, formant une liaison carbone–métal dative et covalente, qui est très stable par rapport à d'autres groupements de même nature et supprime ou limite les voies de désactivation/décomposition du composé (ΔE_{diss} NHC ~ 42.2 kcal/mol *vs* ΔE_{diss} PMe_3 ~ 25.8 kcal/mol).

[33] IUPAC - carbenes (C00806), https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00806, accès le 05/09/2019
[34] V. Charra, P. de Frémont, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *341*, 53.
[35] A. J. Arduengo, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3209.
[36] R. H. Crabtree, carbene complexes, American Cancer Society, **2011**.
[37] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.
[38] A. A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3730.

Wärnmark et son équipe ont synthétisé des complexes ferreux à base de deux ligands tridentés de type C(NHC)^N(py)^C(NHC) : 2,6-bis(imidazol-2-ylidène)pyridine (Figure 15b). Afin de pouvoir former facilement un carbène, il est nécessaire de fonctionnaliser l'imine terminale. Ces auteurs ont choisi deux groupements : un méthyle, peu encombrant, et un *tert*-butyle, très encombrant.

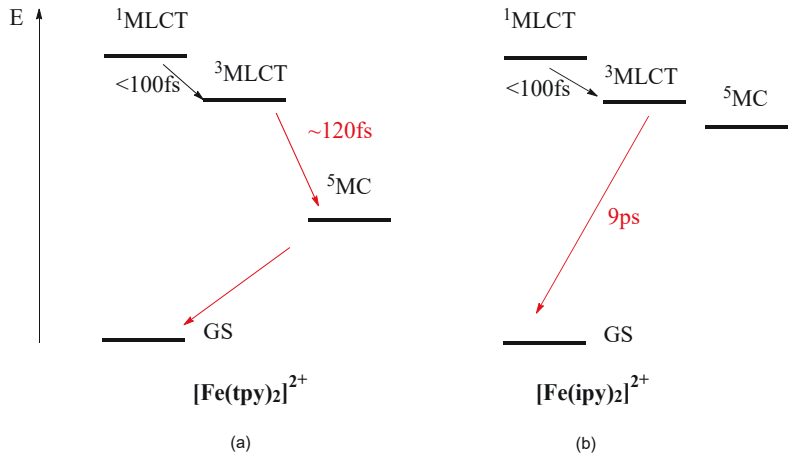


Figure 16 : *Comparaison des diagrammes d'états (a) pour le complexe* ***[Fe(bpy)$_3$]$^{2+}$*** *et (b) pour le complexe* ***[Fe(impy)$_2$]$^{2+}$***.

Comme nous l'avons déjà vu, **[Fe(tpy)$_2$]$^{2+}$** possède un niveau ^{5}MC de basse énergie désactivant très rapidement (avant 120fs) le niveau MLCT (Figure 16a).[24] L'introduction de ligands NHC déstabilise fortement le niveau MC du métal. Après excitation de la molécule, le niveau^1 MLCT, puis le ^{3}MLCT, sont rapidement peuplés. Bien que le niveau ^{5}MC soit de plus basse énergie, l'état ^{3}MLCT se relaxe directement vers son état fondamental, qui s'effectue de manière plus lente, environ 9 ps (Figure 16b). Ce résultat remarquable peut s'expliquer grâce, d'une part, au champ cristallin intense créé par les liaisons σ-donneuses des groupements NHC, lesquelles déstabilisent fortement le niveau e_g^* du métal augmentant ainsi le gap énergétique entre les niveaux t_{2g} et e_g^*. D'autre part, ces fortes liaisons ne permettent qu'une faible déformation du complexe, empêchant l'accès au niveau ^{5}MC.

La fonctionnalisation de l'imine joue également un rôle sur la relaxation de l'état excité. En effet, la substitution des groupements méthyles par des groupements plus volumineux comme les *tert*-butyles conduit à une diminution de la durée de vie de l'état

excité à 300 fs en raison d'une géométrie plus déformée, ce qui facilite dans ce cas la population du niveau ^{5}MC et la réduction de la durée de vie du niveau ^{3}MLCT.

Les chercheurs de notre groupe et ceux du groupe de Bauer se sont inspirés de ces récentes découvertes afin de moduler et d'accroitre d'avantage la durée de vie de l'état excité ou bien d'exploiter cette durée de vie dans diverses applications.

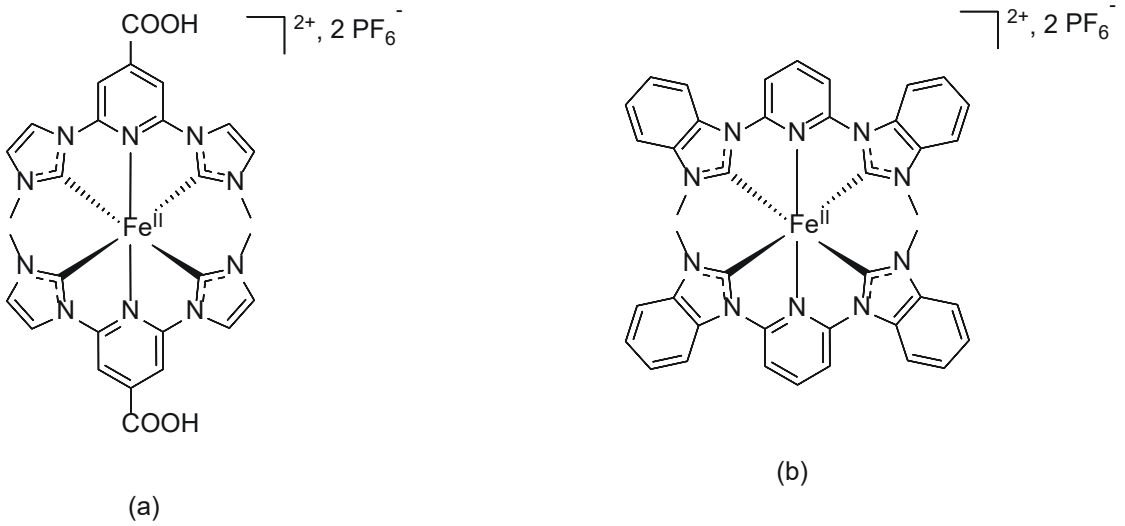
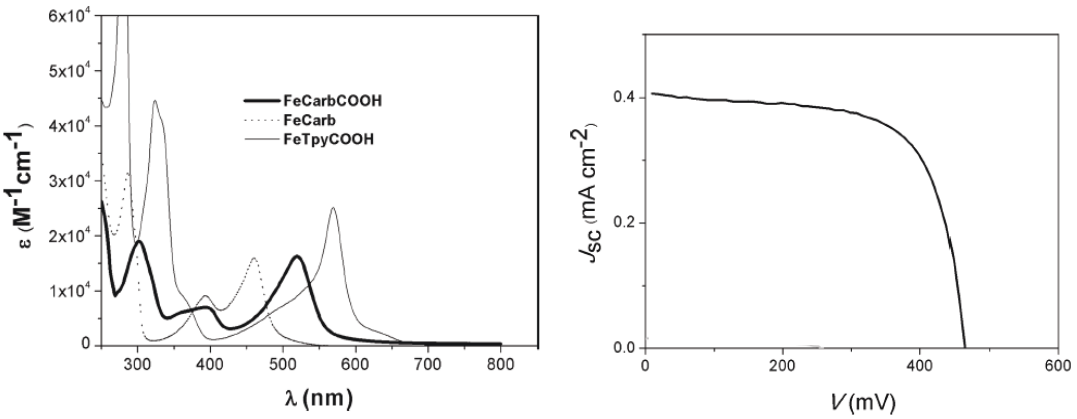


Figure 17 : *Exemple de structures moléculaires : (a)* ***[Fe(imcpy)$_2$]$^{2+}$****(imcpy = 2,6-bis(imidazol-2-ylidène)4-carboxypyridine)et (b)* ***[Fe(bimbpy)$_2$]$^{2+}$*** *(bimbpy = 2,6-bis(benzimidazol-2-ylidène)pyridine).*

Au vu des résultats prometteurs de la durée de l'état ^{3}MLCT, notre équipe s'intéresse au développement d'un complexe pouvant être introduit dans une cellule DSSC. Les fonctions permettant le dépôt du colorant sur le TiO_2 sont introduites sur le complexe **[Fe(impy)$_2$]$^{2+}$** conduisant au complexe **[Fe(imcpy)$_2$]$^{2+}$** (Figure 17a).[39]

[39] T. Duchanois, T. Etienne, C. Cebrián, L. Liu, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2469.



(a) (b)

Figure 18 : *(a) Spectre d'absorbance (courbe noire : **[Fe(imcpy)$_2$]$^{2+}$**, courbe pointillée : **[Fe(impy)$_2$]$^{2+}$**) et (b) courbe courant–tension du photosensibilisateur **[Fe(imcpy)$_2$]$^{2+}$** sur TiO_2 avec une contre anode de platine et une solution de AN50 comme électrolyte.*

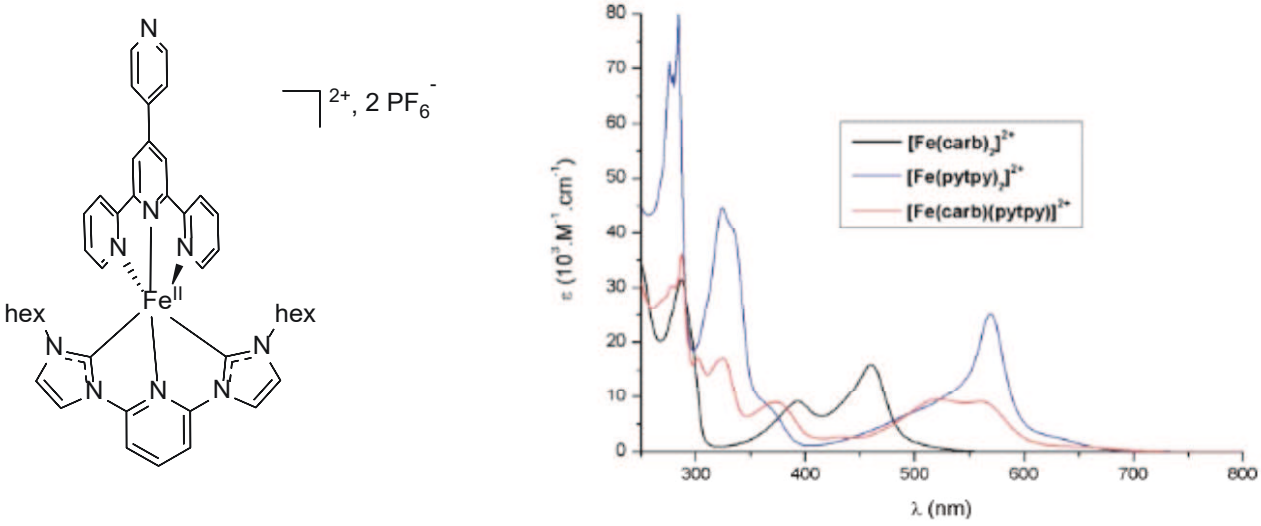
Comme dans le cas du complexe décrit par Wärnmark et ses collaborateurs, la présence des ligands carbéniques dans la sphère de coordination du fer(II) empêche la relaxation ^{3}MLCT–$^5T_2$. D'un point de vue électronique, les groupements carboxyliques, par leur caractère électro-attracteur, stabilisent les orbitales moléculaires localisées sur la pyridine. L'effet de cette modification peut se voir facilement par le biais du spectre UV-visible ayant un important décalage du spectre vers le rouge (Figure 18a, courbe noire) par rapport à **[Fe(impy)$_2$]$^{2+}$** (Figure 18a, courbe pointillée). Par ailleurs, le potentiel de réduction et d'oxydation de la molécule sont modifiés et la durée de vie de l'état MLCT est augmentée à 16–18ps.

Une cellule DSSC a été élaborée en utilisant le complexe **[Fe(imcpy)$_2$]$^{2+}$** comme sensibilisateur. La courbe courant–tension (Figure 18b) a permis d'évaluer l'efficacité de ce dispositif DSSCs. Même si la performance restait néanmoins faible avec un rendement de l'ordre de 0,13%, elle était néanmoins encourageante puisqu'il s'agit ici du premier exemple de génération d'un photocourant impliquant un sensibilisateur Fe-NHC.

Afin d'accroitre la durée de vie de l'état excité MLCT, nous avons également cherché à moduler les propriétés des complexes de fer en modifiant la nature du carbène. Pour ce faire, un noyau benzénique, fragment π-accepteur, est introduit sur l'imidazolylidène

conduisant ainsi à un benzimidazolylidène (Figure 17b).[40] Comme cela a déjà été montré, l'augmentation des propriétés π-acceptrices au sein du ligand favorise la stabilisation du niveau t_{2g}. De plus, la combinaison, avec ici l'effet σ-donneur fort du carbène, a mené à une nette amélioration de la durée de vie de l'état ^{3}MLCT à 16ps.

D'autres travaux ont permis la synthèse de complexes hétéroleptiques. Par exemple, nous avons synthétisé au sein de notre équipe un complexe hétéroleptique associant une 2,6-bis(imidazol-2-ylidène)pyridine et une terpyridine (**Figure 19**a).[41] Les complexes à base de polyimine possèdent un spectre d'absorption UV-visible large vers les longueurs d'ondes de basses énergie en raison d'un système π très étendu, tandis qu'un déplacement hypsochrome est observé pour ceux possédant des ligands NHC. En combinant les deux ligands, le spectre a évolué vers les longueurs d'ondes de basse énergie et les potentiels redox ont été également impactés (**Figure 19**b). Ainsi, il est possible de tirer bénéfice des liaisons σ-donneuses fortes apportées par des ligands NHC et également de la bonne couverture spectrale des ligands de types polyimine.



(a) (b)

Figure 19 : *Exemple de (a) complexe hétéroleptique de Fe(II) et (b) son spectre d'absorbance.*

[40] L. Liu, T. Duchanois, T. Etienne, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 12550.
[41] T. Duchanois, T. Etienne, M. Beley, X. Assfeld, E. A. Perpète, A. Monari, P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3747.

Par ailleurs, Bauer et son équipe ont utilisé le complexe hétéroleptique du Schéma 1 afin de catalyser la réduction des protons lors de la photodissociation de l'eau (*water-splitting*).[42] Dans un premier temps, un couplage entre un ligand NHC et le fer est effectué. Un ligand NHC possédant des substituants volumineux (diisopropylphényles) est utilisé afin d'éviter la formation de complexes homoleptiques. La terpyridine est ensuite coordinée au complexe. L'activité catalytique observée pour ce composé était, néanmoins, très faible par rapport au complexe d'iridium utilisé comme référence pour l'étude. Cependant, les avantages liés à l'utilisation des complexes de fer comme un faible coût du fer ainsi qu'une très bonne stabilité du complexe, peuvent compenser cette différence d'efficacité.

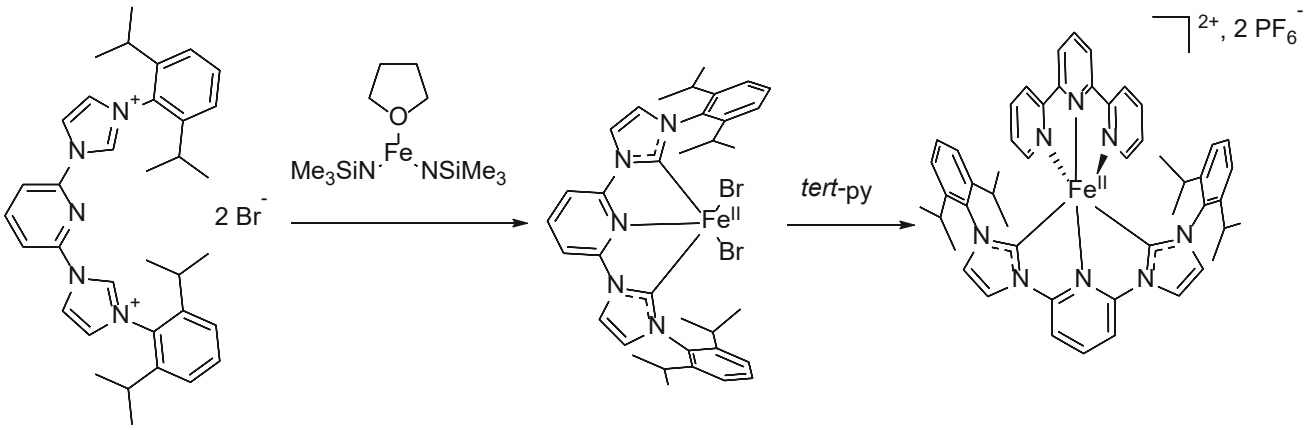


Schéma 1 : *Synthèse d'un complexe hétéroleptique utilisé en catalyse.*

L'équipe de Wärnmark a très récemment fait des avancées importantes dans le but d'obtenir des complexes de fer à longue durée de vie de l'état excité. Son équipe a décrit un complexe portant des ligands bidentés contenant deux 1,2,3-triazolylidènes. Les ligands bidentés sont intéressants à étudier puisque, lors de la complexation, la géométrie globale est améliorée, se rapprochant de l'octaèdre,[21,43] ce qui a été démontré pour des complexes de ruthénium en comparant $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et $[Ru(tpy)_2]^{2+}$. En effet, les angles de morsure sont plus favorable, les liaisons plus courtes dans les complexes bidentés améliorant ainsi

[42]P. Zimmer, P. Müller, L. Burkhardt, R. Schepper, A. Neuba, J. Steube, F. Dietrich, U. Flörke, S. Mangold, M. Gerhards, M. Bauer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1504.
[43] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Top. Curr. Chem*. **2007**, *280*, 117.

l'interaction entre le centre métallique et le ligand. La nature mésoionique des ligands 1,2,3-triazolylidènes doit augmenter son caractère σ-donneur. De plus, l'augmentation du nombre d'azotes peut entrainer également une diminution du niveau π* par rapport aux ligands 2,6-bis(imidazolilydène)pyridine. Ainsi, le niveau π* pourrait avoir la même énergie que les complexes de type polypyridines. Dans ce contexte, son équipe a synthétisé un complexe hétéroleptique à base de deux ligands bis(1,2,3-triazolylidènes) et d'un ligand bipyridinique, obtenant une durée de vie de 13 ps $\mathbf{[Fe(impy)_2]^{2+}}$. (Figure 20a).[44]

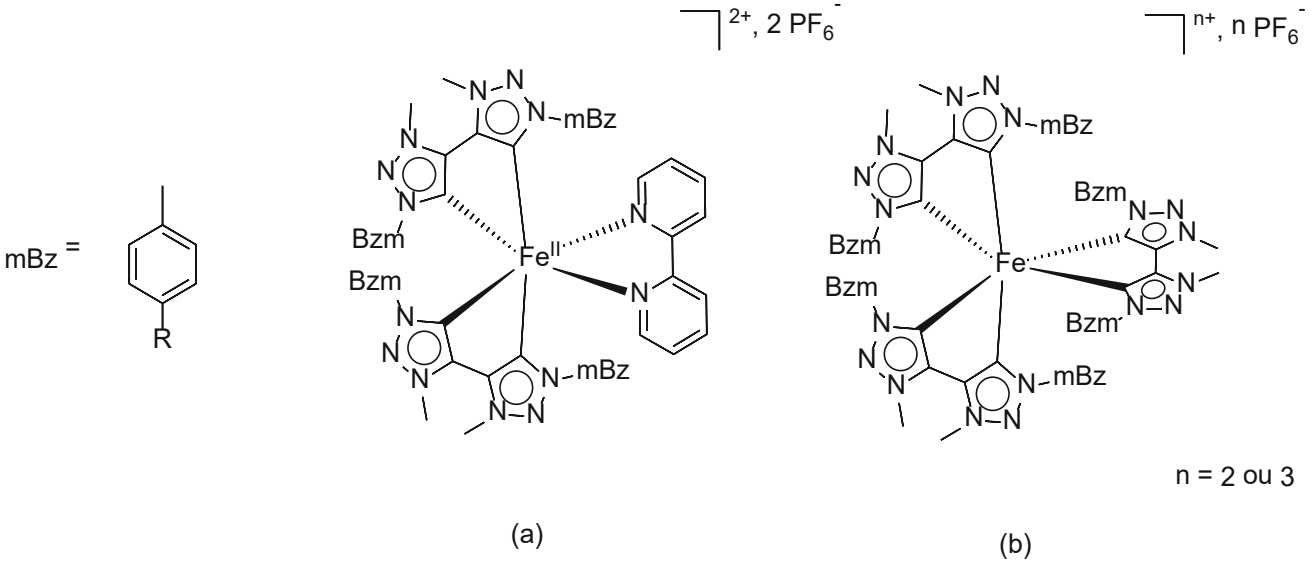


Figure 20 : *Exemples de structures moléculaires à base de ligands 1,2,3-triazolylidènes : (a)* ***[Fe(btz)$_2$(bpy)]$^{2+}$*** *et (b)* ***[Fe(btz)$_3$]$^{2+}$****(btz = bis(1-p-tolyl-3-méthyl-1,2,3-triazol-5-ylidène))*

Son équipe arrive également à introduire trois ligands bistriazolylidènes, $\mathbf{[Fe(btz)_3]^{2+}}$, autour d'un noyau de fer (Figure 20b).[45] L'introduction de ces ligands permet un enrichissement très important du centre métallique conduisant à une forte déstabilisation du niveau MC grâce à l'augmentation du niveau e_g^* du métal. Cet enrichissement est tellement important que le centre métallique est oxydé en Fe(III). Ainsi, la transition principale prend

[44] Y. Liu, K. S. Kjær, L. A. Fredin, P. Chábera, T. Harlang, S. E. Canton, S. Lidin, J. Zhang, R. Lomoth, K.-E. Bergquist, P. Persson, K. Wärnmark, V. Sundström, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3628.
[45] P. Chábera, Y. Liu, O. Prakash, E. Thyrhaug, A. E. Nahhas, A. Honarfar, S. Essén, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, K. S. Kjær, K. Handrup, F. Ericson, H. Tatsuno, K. Morgan, J. Schnadt, L. Häggström, T. Ericsson, A. Sobkowiak, S. Lidin, P. Huang, S. Styring, J. Uhlig, J. Bendix, R. Lomoth, V. Sundström, P. Persson, K. Wärnmark, *Nature* **2017**, *543*, 695.

un caractère LMCT. Cette transition possède une durée de vie de l'ordre de la centaine de picosecondes, un record à l'époque. Encore plus remarquable, le complexe obtenu est photoluminescent. Le processus de relaxation de l'état ^{2}LMCT vers l'état fondamental est permis par les règles de spin, contrairement à la transition $^1A_{1g} \leftarrow {}^3$MLCT des complexes de Fe(II). Ainsi, la relaxation radiative est plus efficace que la désexcitation non-radiative.

Grâce à la réduction du centre métallique, ces mêmes auteurs ont réussi à obtenir le complexe analogue avec le Fe(II). Dans ce cas, les transitions observées sont associées à un niveau ^{3}MLCT, avec une durée de vie très longue de 528 ps.[46] Ce complexe a un niveau MLCT à fort caractère photoréducteur (potentiel d'oxydation : -1,6V par rapport à -1,2 pour le complexe **$[Fe(btz)_3]^{2+}$**), permettant de futures applications en catalyse photorédox.

Nous venons de voir qu'il était possible d'exploiter les transitions LMCT quand le degré d'oxydation du fer passe de +II à +III. Une année plus tard, Wärnmark a exploité une nouvelle fois cette transition avec un nouveau complexe, le phényl[tris(3-méthylimidazol-1-ylidène)]boratefer(III) **($[Fe(phtmeimb)_2]^+$**) (Figure 21).[47] Ce composé possède deux ligands anioniques tris(carbène) de type scorpionate bien connus en chimie organométallique.

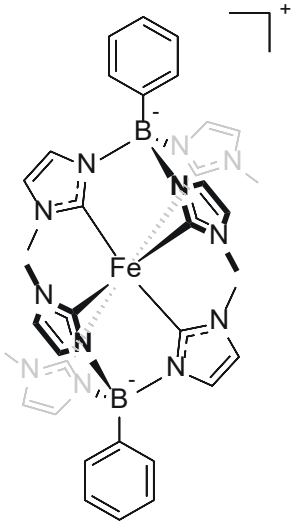


Figure 21 : *Structure du complexe* ***$[Fe(phtmeimb)_2]^+$***.

[46] P. Chábera, K. S. Kjaer, O. Prakash, A. Honarfar, Y. Liu, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, S. Lidin, J. Uhlig, V. Sundström, R. Lomoth, P. Persson, K. Wärnmark, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 459.
[47] K. S. Kjær, N. Kaul, O. Prakash, P. Chábera, N. W. Rosemann, A. Honarfar, O. Gordivska, L. A. Fredin, K.-E. Bergquist, L. Häggström, T. Ericsson, L. Lindh, A. Yartsev, S. Styring, P. Huang, J. Uhlig, J. Bendix, D. Strand, V. Sundström, P. Persson, R. Lomoth, K. Wärnmark, *Science* **2019**, *363*, 249.

Ils ont obtenu le deuxième complexe de fer fluorescent avec, pour la première fois, une durée de vie de l'état LCMT de l'ordre de la nanoseconde (2,2 ns) avec un rendement quantique de 2%. Cette durée de vie est très supérieure à celle obtenue généralement avec des complexes polyimines et du même ordre de grandeur que d'autres colorants comme le N3 qui possède une durée de vie de l'ordre de la centaine de nanosecondes.[48] L'utilisation des scorpionates anioniques combinés avec une structure très proche de l'octaèdre et des unités coordinantes carbéniques permet d'obtenir un champ de ligand particulièrement fort. Ainsi, des calculs théoriques ont montré que les niveaux centrés sur le métal sont fortement déstabilisés (entre 10 et 25 % par rapport à **$[Fe(btz)_3]^{2+}$**en fonction de la multiplicité de l'état MC). L'état excité ^{2}LMCT est un réducteur fort (E_{ox} = -1,9 V *vs* ferrocène) et un bon oxydant (E_{red} = 1,0 V), lui conférant ainsi de très bonnes propriétés en tant que photocatalyseur.

Comme nous venons de le voir précédemment, il a été démontré que l'utilisation de ligands NHC est un point clé lors du design de ces complexes de fer. Bien que les complexes Fe-NHC aient été déjà utilisés en catalyse, leurs surprenantes propriétés photophysiques n'ont été étudiées que très récemment. En effet, ces ligands forts favorisent une configuration électronique de l'état fondamental de bas spin $^1A_1$ avec une déstabilisation concomitante des états MC par rapport aux états MLCT, ce qui a ouvert la voie pour des applications utilisant des complexes Fe-NHC en tant que photosensibilisateurs. Ainsi, nous arrivons maintenant à un moment des plus passionnants pour la chimie du fer avec pour le but de découvrir si, vraiment, le fer pourrait devenir le nouveau ruthénium.

I.3. Applications pour les molécules photoactives

Les molécules photoactives possédant des états excités à longues durées de vie permettent, selon les cas, d'utiliser l'énergie stockée suite à l'absorption de photons pour induire une transformation physico-chimique. La conversion photovoltaïque a déjà été évoquée comme une possible application de ce type de système. D'autres domaines

[48] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.

d'application peuvent être envisagés comme la photocatalyse chimique ou bien la photothérapie. Une description de ces applications sera faite par la suite.

I.3.1. Les cellules à colorant ou DSSCs

Les cellules solaires à colorant ou DSSCs ont été développées pour la première fois par Michael Grätzel en 1985 grâce à un complexe de ruthénium contenant trois ligands 4,4'-carboxy-2,2'-bipyridine.[49] Depuis, de nombreuses modulations et modifications ont été étudiées afin d'augmenter l'efficacité de ces cellules.

Pour imaginer cette cellule, Grätzel s'est basé sur le phénomène de transfert d'électrons photo-induit grâce à un photosensibilisateur. En effet, le composé photoactif est capable d'effectuer au sein de la molécule une séparation de charge, laquelle se trouve à l'origine de l'injection d'un électron s'il est couplé avec un semi-conducteur, souvent le dioxide de titane (TiO_2). Il est nécessaire que les niveaux d'énergie du complexe et du TiO_2 soient bien positionnés. Une fine couche de TiO_2 est déposée sur un verre conducteur. Cette partie constitue la photoanode du dispositif. Le colorant doit au préalable être chimisorbé sur le TiO_2. Le colorant doit alors posséder des fonctions d'accroche pour se fixer à la surface. Le dispositif est scellé avec la cathode, ici couramment une électrode de platine. Afin de pouvoir régénérer le colorant oxydé suite à l'injection électronique, un médiateur est introduit pour faire le lien entre les deux électrodes.[50]

[49] J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2988.
[50] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.

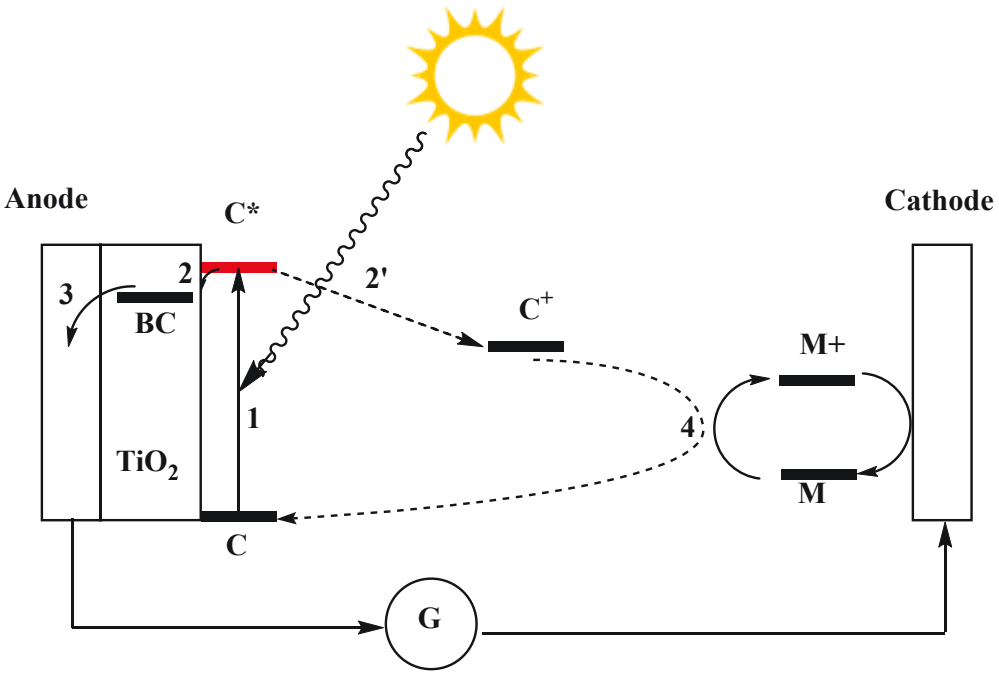


Figure 22 : *Schéma d'une cellule solaire à colorant. Les principaux processus de transfert d'électrons sont indiqués avec des numéros (1–4) (C = Colorant, BC = Bande de Conduction, M = Médiateur).*

Dans la Figure 22 est présenté le fonctionnement de ce type de cellule. Le colorant, dans son état fondamental (C), va passer à un état excité (C*) après l'absorption du rayonnement solaire (Figure 22, voie 1).Un électron est transféré dans la bande de conduction du semi-conducteur, conduisant au colorant oxydé (C^+) (Figure 22, voies 2 et 2'). Pour que le transfert s'effectue, il faut que le niveau énergétique de la bande de conduction du semi-conducteur soit légèrement plus bas que le niveau excité du colorant (C*). L'électron est injecté dans le circuit pour arriver à la cathode (Figure 22, voie 3). Un nouveau couple redox entre en jeu ici : le médiateur (M) qui sert à réduire le colorant (C^+) et lui permet de revenir à son état fondamental (C) afin de fermer le cycle (Figure 22, voie 4). Le médiateur passe d'un niveau M à un niveau M^+, et est réduit finalement à son tour par les électrons collectés par la cathode.

Il est cependant possible d'observer des processus indésirables qui perturbent fonctionnement de la cellule. Ainsi, des transferts électroniques entre les différentes parties constituantes de la cellule peuvent avoir lieu.

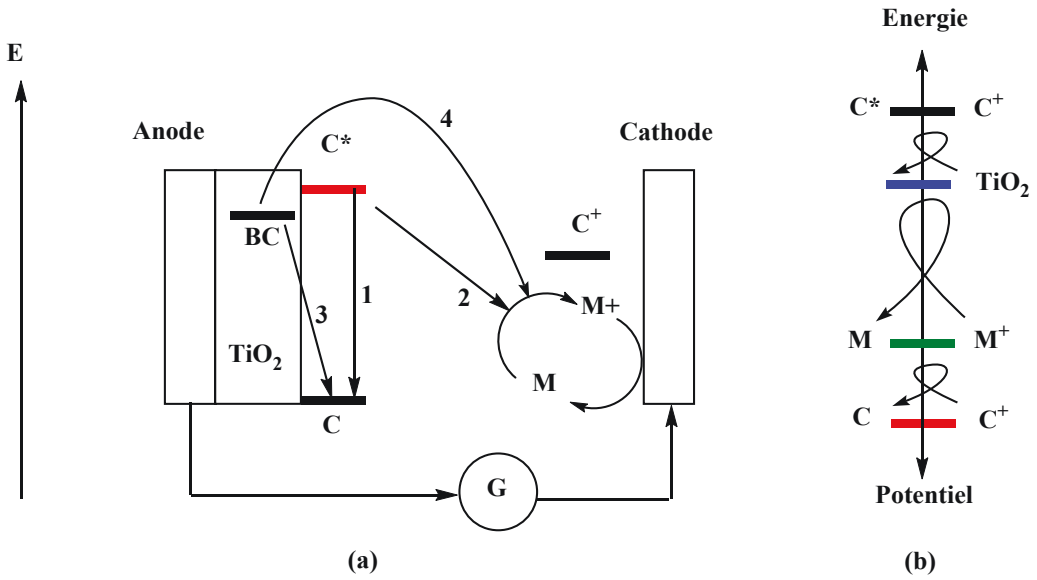


Figure 23 : *(a) Schéma d'une cellule solaire à colorant. Les principales réactions secondaires sont indiquées avec des numéros (1–4) et (b) diagramme d'énergie des couples redox présents dans la cellule.*

Il existe quatre types de processus indésirables. L'état excité (C*) peut simplement se désactiver pour revenir à l'état fondamental (C) sans s'engager dans une réaction de transfert électronique (Figure 23a, voie 1). Alternativement, l'état excité peut aussi réagir avec l'électrolyte oxydé (Figure 23a, voie 2). En effet, comme l'électrolyte a besoin d'un électron pour être régénéré, il peut capter directement un électron de l'état excité du photo-sensibilisateur. Par ailleurs, une fois l'injection électronique faite, le semi-conducteur réduit peut interagir à nouveau avec le colorant oxydé lui permettant de revenir à l'état fondamental (Figure 23a, voie 3), ou bien avec le médiateur (Figure 23a, voie 4).

Afin de limiter ces phénomènes indésirables, il faut prendre en considération les potentiels électrochimiques des différents couples (Figure 23b). Le potentiel du couple médiateur, par exemple, doit être inférieur à celui du colorant pour privilégier une injection de l'électron dans le semi-conducteur. D'autre part, il y a des stratégies pour réduire les contacts entre certains composants.

Jusqu'à présent, les complexes de ruthénium(II) sont les colorants les plus étudiés ayant permis d'atteindre des performances très élevées jusqu'à 11%. Des exemples de ce type de colorants sont présentés dans la Figure 24.

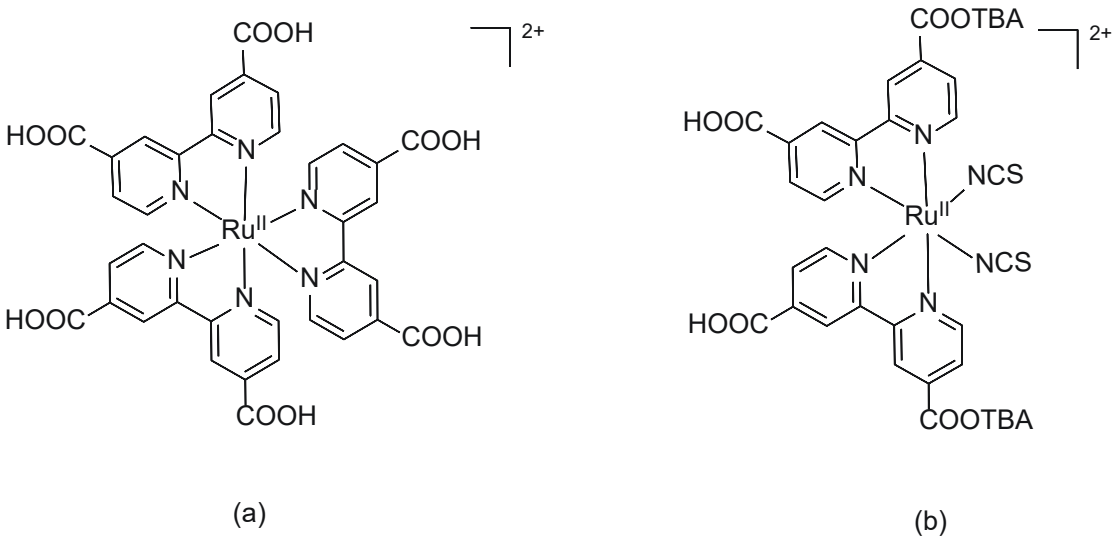


Figure 24 : *Exemples de colorants de ruthénium(II) : (a)* ***[Ru(dcbpy)$_3$]$^{2+}$*** *(dcbpy = 4,4'-carboxy-2,2'-bipyridine) et (b)* ***N719*** *(TBA = tétrabutylammonium).*

Par analogie avec le complexe de **[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$**, **[Ru(dcbpy)$_3$]$^{2+}$**a été synthétisé afin d'être introduit au sein d'un dispositif. Ainsi, toutes les positions 4 des noyaux pyridines sont occupées par des acides carboxyliques (Figure 24a). Ce complexe homoleptique possède un maximum d'absorption vers 470 nm et mène à une conversion globale de 1 à 2 %.[51] Afin d'améliorer l'efficacité de la cellule, de nombreuses modulations au niveau des ligands ont été effectuées. En 2005, le complexe **N719** a montré une efficacité supérieure à la moyenne (Figure 24b). En effet, ce complexe possède deux parties : deux bipyridines et deux ligands thiocyanates, ayant un spectre d'absorbance élargi par rapport au complexe **[Ru(dcbpy)$_3$]$^{2+}$**. Grâce au N719, l'efficacité de la cellule atteint 11%.[52]

I.3.2.Catalyse photoredox

Un autre domaine d'application est la photocatalyse de réactions chimiques.[53,54,55] Le photo-sensibilisateur, jouant le rôle de catalyseur, est activé par un rayonnement, qui excite la

[51] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835.
[52] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638.
[53] V. Balzani, F. Bolletta, M. Ciano, M. Maestri, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 447.
[54] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.

molécule vers un état de transfert de charge MLCT ou LMCT. Selon la durée de vie de cet état, plus réactif, il est possible de transférer un électron ou, moins couramment, de l'énergie vers un autre système afin d'initier ou de continuer une synthèse chimique. Durant le processus chimique, le catalyseur est régénéré par une réaction d'oxydoréduction afin d'obtenir un cycle catalytique. De nombreuses réactions sont catalysées par divers complexes photoactifs possédant différents métaux.[56]

Par exemple, en 1984, Cano-Yelo et Deronzier ont voulu améliorer le rendement de la réaction de Pschorr.[57] Cette réaction permet la préparation de composés biaryl tricycliques par un processus radicalaire/intramoléculaire à partir d'un sel de diazonium. Cependant, en série phénanthrène les rendements n'étaient pas très élevés.

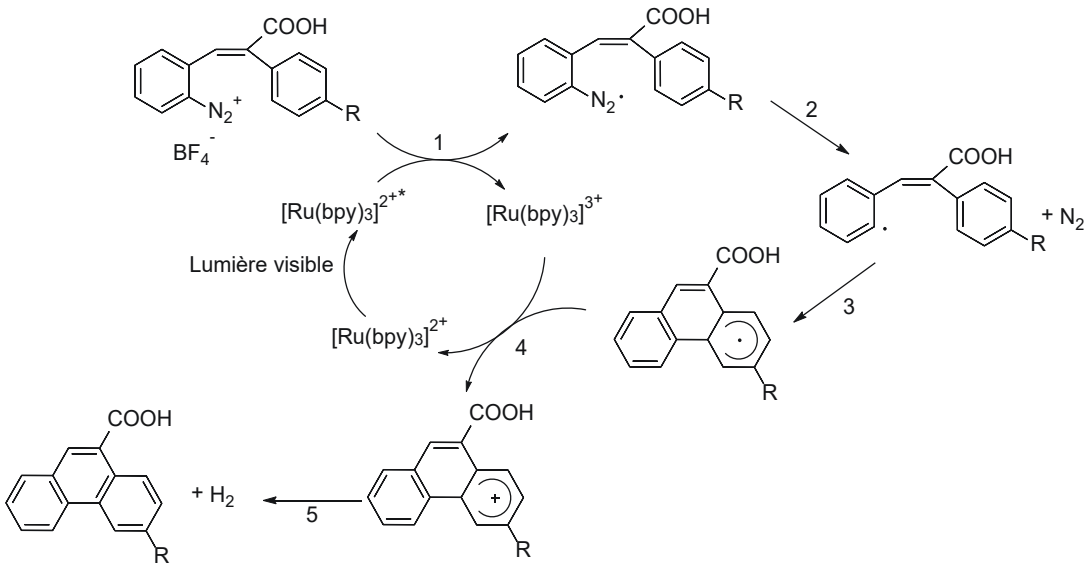


Schéma 2 : *Cycle de la réaction de Pschorr catalysé par un complexe* ***[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$***.

Ils ont ainsi proposé d'utiliser un complexe photo-actif afin d'accroitre le rendement et réduire le temps de réaction. Ainsi après excitation du photo-sensibilisateur, la réaction est initiée par la génération du radical de diazonium grâce au transfert d'un électron (Schéma 2, voie 1). La réaction suit son cours (Schéma 2, voies 2 et 3) jusqu'à l'étape 4, où il est à

[55] E. Peris, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988.
[56] C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2039.
[57] H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1984**, 1093.

nouveau nécessaire de faire intervenir le photo-sensibilisateur sous sa forme oxydée (Schéma 2, voie 4). Grâce à un processus d'oxydo-réduction, le complexe retrouve son état initial par réduction du centre métallique et permet l'oxydation du composé afin de finir la synthèse (Schéma 2, voie 5). Le catalyseur ainsi régénéré peut enclencher un nouveau cycle catalytique. Par ailleurs, les auteurs ont aussi testé la photolyse du sel de diazonium initial, laquelle conduit au composé final mais avec des rendements plus faibles. En conséquence, les résultats obtenus peuvent être bien attribués à l'effet photocatalytique du complexe **$[Ru(bpy)_3]^{2+}$**.

I.3.3. Thérapie photodynamique ou PDT

Le développement de nouveaux photosensibilisateurs a également permis de faire avancer la recherche médicale dans le domaine du diagnostic ainsi que dans le traitement de certains cancers : la thérapie photo-dynamique. Cette thérapie repose sur les composés photo-actifs, qui peuvent être activés dans une localisation précise, grâce à l'irradiation de la lumière, causant ainsi la mort de cellules infectées. Le composé doit être non toxique en absence de lumière. Le photosensibilisateur peut ainsi être injecté dans le patient selon différentes méthodes possibles et s'accumule dans tout le corps et les tissus. Dès l'obtention d'un pic de concentration dans un tissu non sain, une irradiation localisée est effectuée avec une source lumineuse possédant une longueur d'onde appropriée dans la fenêtre thérapeutique.[58]

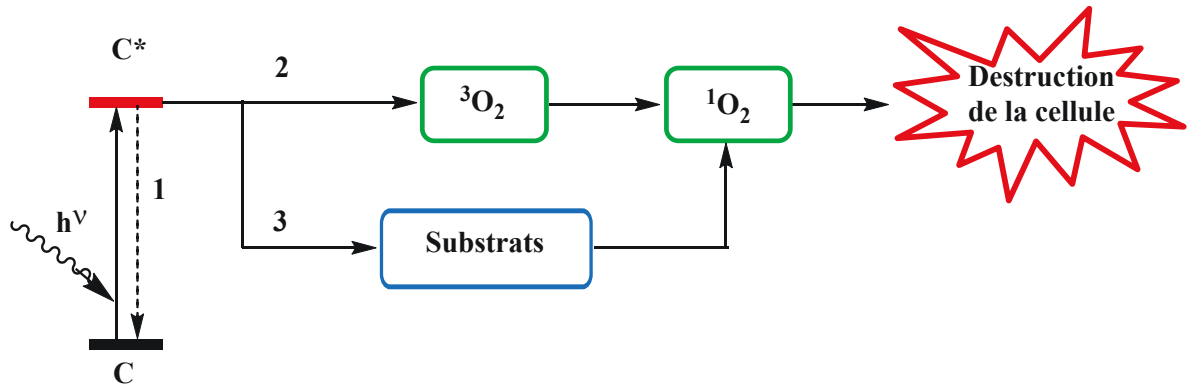


Figure 25 : *Schéma explicatif des différents traitements : imagerie médicale (voie 1), PTD (voies 2 et 3).*

[58] L. Mckenzie, H. E. Bryant, J. Weinstein, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *379*, 2.

Différentes utilisations des molécules photo-actives peuvent être mises en place. Il est possible de faire de l'imagerie médicale. En effet, après excitation de la molécule **C*** par une source lumineuse, sa relaxation vers son niveau d'énergie fondamental **C** émet un photon qui est capté par un dispositif (Figure 25, voie 1). Dans un autre cas, de l'énergie, émis par le photo-sensibilisateur, peut être transféré afin de générer de l'oxygène singulet ou autres dérivés réactifs oxygénés (DRO) conduisant à l'apoptose ou mort cellulaire. Ici on parle de la thérapie photodynamique. Le mécanisme de cette technique n'est pas encore très bien compris mais peut être décliné sous deux types de réactions. L'énergie peut être transmise à l'oxygène sous sa forme triplet, le conduisant ainsi à sa forme singulet (Figure 25, voie 2). D'autres substrats dans le milieu peuvent également accepter cette énergie avant qu'elle soit transférée à l'oxygène (Figure 25, voie 3). Ces deux voies permettent le développement d'une chaine d'oxydation qui va conduire à la mort de la cellule.

L'utilisation des complexes métalliques est avantageuse par rapport aux molécules organiques dans ce type d'application. En effet, l'atome lourd favorise un croisement intersystème rapide lors de la relaxation de l'état excité. Les longues durées de vie résultant de ce croisement permettent des rendements élevés en $^1O_2$ ou autres dérivés réactifs oxygénés. Cependant, la fenêtre spectrale pour la pénétration des tissus est très réduite (700–900 nm). Il faut donc moduler les propriétés afin d'obtenir une absorption optimale dans cette région du spectre électromagnétique.

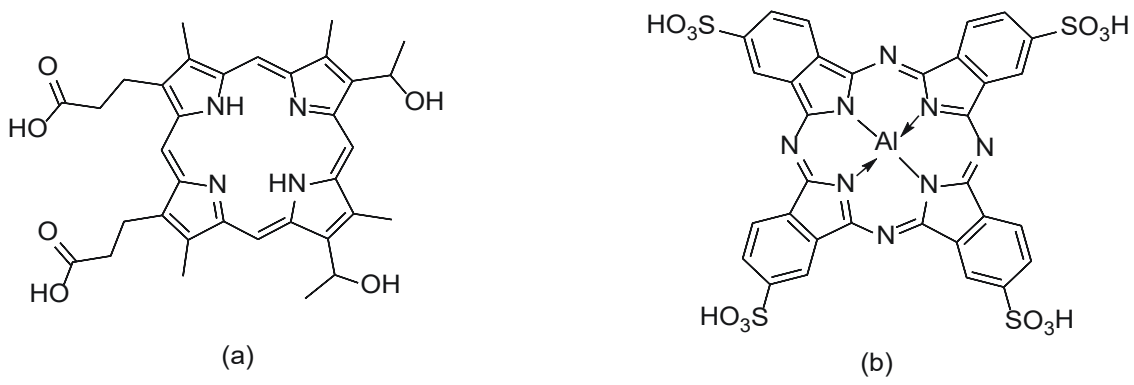


Figure 26 : *Exemples de photosensibilisateurs utilisés en PDT : (a) dérivé de l'hématoporphyrine et (b) phthalocyanine d'aluminium tétrasulfone.*

Généralement les molécules utilisées pour ce type d'application sont des dérivés de porphyrine, non toxiques pour l'être humain. Dès les années 1970/1980, les premiers résultats de traitement de cancers à l'aide de photo-sensibilisateurs ont été montrés. L'un des plus connus est l'HpD, qui a reçu une autorisation de mise sur le marché en 1985 suite à des études concluantes sur des tumeurs de la peau réalisés en 1978 (Figure 26a). Cependant, bien qu'il reste l'un des plus utilisés en PDT, il n'est pas exempt d'effets secondaires indésirables : sa longue durée de vie dans le corps (4–6 semaines) après injection entraine une photosensibilité cutanée accrue, ce qui oblige le patient de se protéger du soleil.

Par ailleurs, les porphyrines étant des ligands cycliques chélatants grâce aux azotes au centre de la porphyrine, l'introduction d'un métal est facile à mettre en place, conduisant à des nouvelles propriétés et/ou meilleures efficacités. Dans la Figure 26b, la phthalocyanine d'aluminium tétrasulfone est présentée, qui augmente de manière conséquente les propriétés du complexe.

De par leur longue durée de vie, de nombreux complexes de métaux de transition, comme ceux à base de ruthénium(II), ont été testés dans ce type d'applications. Cependant à l'heure actuelle, il n'y a pas de complexes organométalliques capables de rivaliser avec les photosensibilisateurs déjà sur le marché en raison de la compétition avec divers autres mécanismes.

I.4. Objectifs de la thèse

Très récemment, on a démontré que les complexes de fer peuvent posséder des propriétés photophysiques susceptibles de les rendre utilisables comme photosensibilisateurs. Notamment, des durées de vie de l'état excité MLCT de l'ordre de la nanoseconde ont été décrites pour des complexes de fer(III) formés à partir de ligands de type NHC. De plus, son abondance naturelle permet au fer d'être un candidat idéal pour remplacer les photosensibilisateurs couramment utilisés à base de métaux chers comme le ruthénium ou l'iridium. Cependant, le comportement photophysique de ces complexes ferreux reste encore peu rationalisé, même s'il est clair que l'utilisation des ligands à champ fort comme les carbènes NHC est fondamental pour la déstabilisation suffisante des niveaux MC. Ainsi, il est nécessaire d'approfondir les études sur les complexes de fer.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse consiste à synthétiser et caractériser des complexes de fer possédant des ligands pyridine-NHC afin de comprendre et maitriser leurs propriétés photochimiques et photophysiques, ceci en vue d'améliorer leur fenêtre d'absorption et la durée de vie des états MLCT.

I.4.1. Etude de la géométrie

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'influence de la géométrie sur les propriétés des complexes. Pour cela, il est nécessaire de changer denticité du ligand coordinant (Figure 27). L'introduction de ligands bidentés au lieu des ligands tridentés permet d'obtenir une géométrie plus proche d'un octaèdre, ce qui favorisera les interactions métal-ligand.

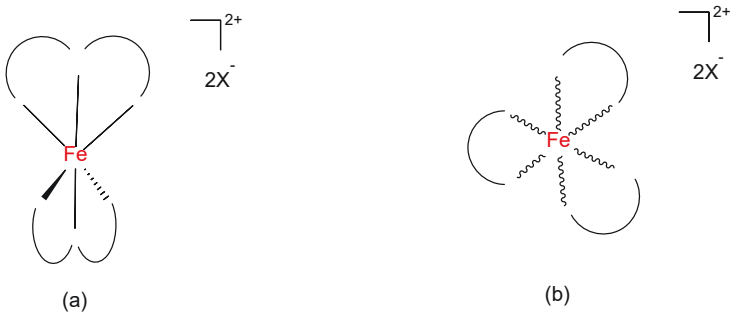


Figure 27 : *Structures de complexes à ligands (a) tridentés et (b) bidentés.*

Ainsi, nous allons étudier l'influence de la géométrie sur les propriétés photophysiques et photochimiques de ces nouveaux ligands bidentés basés sur des unités NHC et pyridiniques. Dans ces travaux, nous allons accorder une grande importance à la caractérisation des complexes et réaliser dans chaque cas : le spectre d'absorption UV-Visible, l'étude des propriétés électrochimiques et le spectre d'absorption transitoire femtoseconde.

Lors de la formation des complexes avec ces ligands dissymétriques, il est possible d'obtenir deux isomères géométriques : facial et méridional. Nous allons essayer de définir des protocoles de synthèse permettant d'obtenir sélectivement l'un ou l'autre des isomères afin d'étudier leurs propriétés.

I.4.2.Modification des carbènes

Dans un deuxième temps, nous allons nous intéresser plus particulièrement au noyau carbénique. De par son caractère fortement σ-donneur, le noyau NHC déstabilise l'état MC des complexes de fer permettant d'accroitre la durée de vie de l'état MLCT des complexes.

Par ailleurs, les propriétés du noyau carbénique varient en fonction de sa structure et de ses substituants. Nous allons donc moduler la nature de l'unité carbénique afin d'étudier son influence sur les propriétés photophysiques des complexes de Fe(II). Dans un premier temps, nous allons introduire au sein du carbène un fragment benzannelé en différentes positions, ce qui pourrait améliorer également la couverture spectrale grâce à un système π plus étendu. Dans un second temps, nous allons introduire des hétéroatomes supplémentaires afin d'apporter des modifications additionnelles aux propriétés du complexe.

I.4.3.Complexes greffables

En fonction de résultats obtenus, nous allons fonctionnaliser les complexes de fer. Munis d'une fonction d'accroche, ces complexes greffables pourront ainsi permettre de concevoir des colorants pour la fabrication de DSSCs. Il a déjà été montré que l'introduction de fonctions d'accroche comme l'acide carboxylique permet, de plus, d'accroitre la durée de vie de l'état excité du complexe et d'améliorer sa couverture spectrale. Ainsi, il est possible de fabriquer des cellules solaires à colorants pour évaluer leur efficacité.

Chapitre II

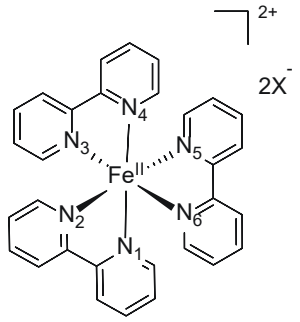
Complexes de fer bidentés et isomérie fac/mer

II. Complexes de fer bidentés et isomérie *fac*/*mer*

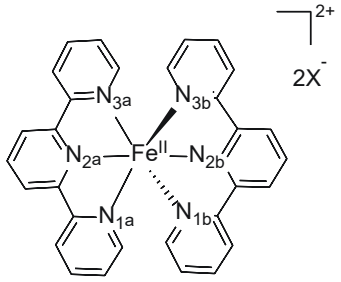
II.1. Introduction

Comme nous l'avons vu, l'introduction de ligands σ-donneurs à champs fort comme les ligands NHC permet un accroissement considérable de la durée de vie de l'état excité ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'utilisation de complexes ferreux en tant que photosensibilisateurs. Cependant, d'autres paramètres peuvent également influencer les propriétés photophysiques, comme les paramètres géométriques. Par exemple, pour un même ion métallique, la structure globale du complexe sera différente lorsque les ligands tridentés sont substitués par des ligands bidentés. Dans le cas des complexes polypridine à base de ruthénium, il a été montré une nette amélioration de la durée de vie de l'état excité quand les ligands terpyridiniques sont changés par des ligands bipyridiniques.[43,59]

Tableau 1 : *Comparaison des longueurs et angles de liaisons Metal-Ligand dans des complexes (a) à ligands tridentés (bis(2,2':6',2''-terpyridine)fer(II),* ***[Fe(tpy)$_2$],2X****)et (b) à ligands bidentés (tris(2,2'-bipyridine)fer(II),* ***[Fe(bpy)$_3$],2X****).*



(a)
[Fe(bpy)$_3$],2X



(b)
[Fe(tpy)$_2$],2X

[59] A. Vlček, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 933.

Paramètre	Valeur
Fe–N1	1,967Å
Fe–N3	1,967Å
Fe–N5	1,967Å
N1–Fe–N2	81,9°
N1–Fe–N4	174,6°
N1–Fe–N3	94,3°

Paramètre	Valeur
Fe–N1a	1,977Å
Fe–N2a	1,890Å
Fe–N3a	2.002Å
N1a–Fe–N2a	80,5°
N1a–Fe–N3a	161,0°
N1a–Fe–N3b	92,8°

Dans le Tableau 1 sont montrées les structures des complexes de fer portant des ligands polypyridines ainsi que les principaux paramètres géométriques. Ces données mettent facilement en évidence les différences structurales entre **[Fe(bpy)$_3$],2X** et **[Fe(tpy)$_2$],2X**.[60,61] Dans un complexe bidenté, les longueurs de liaisons entre le métal et ligand sont identiques (1,967Å) tandis que dans un complexe tridenté la différence entre les longueurs de liaisons est assez importante. Des différences plus notables sont observées, par contre, au niveau des angles. Nous mesurons, en particulier, un angle N1a–Fe–N3a de 161° pour le complexe à ligand tpy contre un angle de 174,6º dans le cas du ligand bpy pour l'angle correspondant N1–Fe–N4. La valeur de l'angle dans le cas du ligand tridenté est donc très loin des 180º attendus pour un octaèdre idéal. Il en résulte une géométrie plus déformée que lors de la complexation avec les ligands bidentés. Ainsi cette déformation va induire un changement au niveau des effets électroniques et donc avoir un impact sur les interactions σ et π mises en jeu, la distorsion de la structure conduisant également à une diminution de la force de la liaison.

[60] M. E. G. Posse, M. A. Juri, P. J. Aymonino, O. E. Piro, H. A. Negri, E. E. Castellano, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 948.
[61] A. T. Baker, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 207.

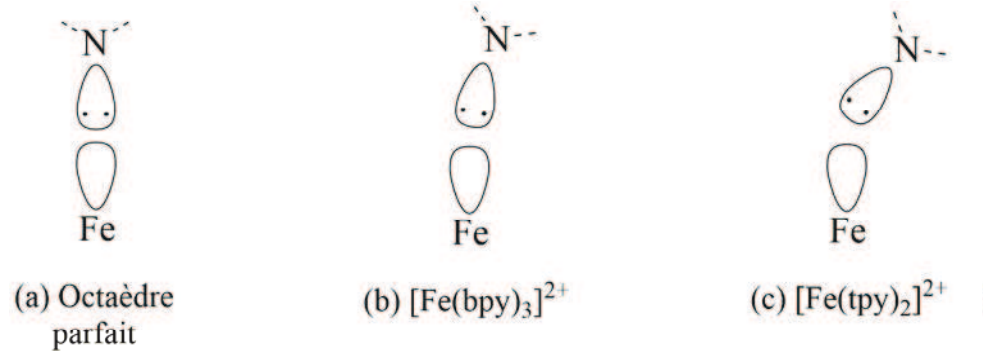
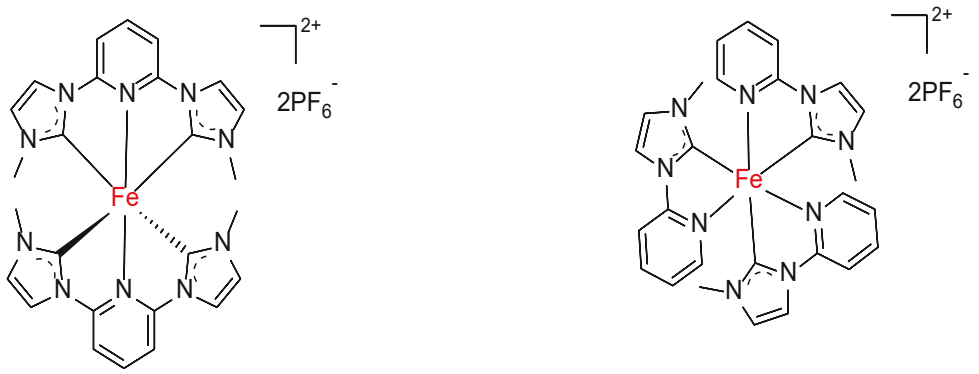


Figure 28 : *Représentation schématique de la mise en commun des orbitales du fer et d'un azote de type imine.*

Pour que l'interaction entre le métal et le ligand soit optimale, le recouvrement des orbitales doit être frontal (Figure 28a). La distorsion au sein du complexe modifie cette interaction qui est légèrement latérale dans le cas d'un ligand bidenté (Figure 28b). Ce phénomène est encore plus prononcée pour un ligand tridenté (Figure 28c). Cette déformation impacte donc l'éclatement des orbitales d, qui est corrélée avec le recouvrement des orbitales du métal, modifiant ainsi les propriétés des complexes résultants. En effet, plus le recouvrement des orbitales est optimal, plus la liaison entre le métal et le ligand est forte, induisant des effets électroniques qui vont modifier l'éclatement des orbitales d.

Compte tenu des résultats remarquables obtenus avec le ligand NHC tridenté 2,6-bis(imidazolium)pyridine (Figure 29a), et d'une structure plus octaédrique permise par un ligand bidenté, nous avons envisagé la synthèse de son analogue imidazoliumpyridine dans le but d'obtenir le complexe ferreux montré dans la Figure 29b. Ce nouveau ligand devrait permettre d'améliorer la géométrie du complexe, favorisant ainsi l'interaction métal–ligand, tout en maintenant les avantages liés à l'introduction des ligands NHC en termes d'effet sigma donneur.



(a) (b)

Figure 29 : *Structures de complexes (a) à ligands tridentés* ***[Fe(ImPyIm)$_2$]$^{2+}$****,* ***C0*** *et (b) à ligands bidentés* ***[Fe(mImPy)$_3$]$^{2+}$****.*

Néanmoins, ce changement de ligand impliquera une diminution du nombre d'unités carbéniques, le portant à trois au lieu de quatre pour les ligands tridentés, ce qui pourrait avoir une incidence sur la force du champ de ligand et donc sur la déstabilisation des niveaux MC du fer. En effet, l'équipe de Bauer a bien montré l'impact remarquable du nombre et de la position des unités NHC dans la sphère de coordination du Fe(II) sur les propriétés des complexes.[62] Pour son étude, il a choisi de moduler le nombre d'unités carbéniques dans un complexe possédant des ligands tridentés (Figure 30). En passant du complexe bis-terpyridinique à un complexe possédant 4 carbènes, la durée de vie de l'état excité passe de 100 fs à 8,1 ps. Cependant le complexe possédant 3 carbènes voit la durée de vie de son état excité chuter à 3,6 ps. Ainsi, lors du passage aux ligands de type bidenté, il sera nécessaire de prendre en compte la perte d'une des unités carbéniques pouvant modifier la durée de vie de l'état excité. Elle pourrait toutefois être contrebalancée par une géométrie plus adaptée du complexe.

[62] P. Zimmer, L. Burkhardt, A. Friedrich, J. Steube, A. Neuba, R. Schepper, P. Müller, U. Flörke, M. Huber, S. Lochbrunner, M. Bauer, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 360.

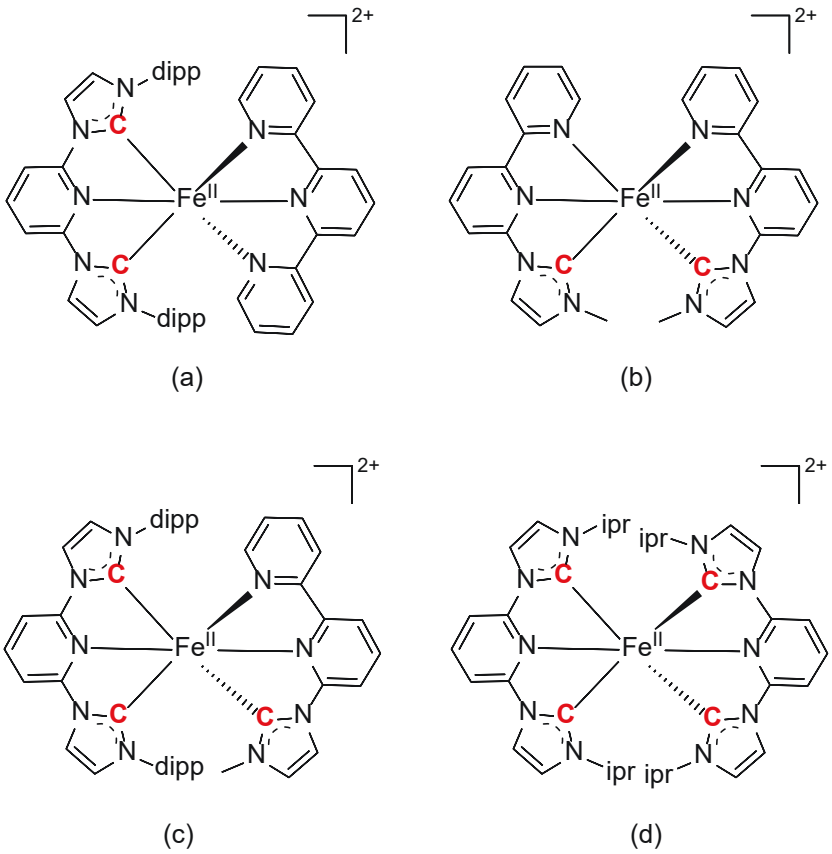


Figure 30 : *Exemples de complexes NHC tridentés portant (a et b) deux carbènes, (c) trois carbènes et (d) quatre carbènes (dipp = diisopropylphényl; ipr = isopropyl).*

Contrairement à la bipyridine, le ligand pyridine-méthylimidazolylidène est dissymétrique, induisant la possible formation d'isomères géométriques, en plus de ceux optiques, lors de la complexation. Contrairement aux isomères optiques, les propriétés photochimiques et photophysiques des isomères géométriques ne sont pas identiques. Ce phénomène est déjà bien connu pour des métaux comme Ru(II)[63] et Ir(III).[64,65] En effet, les isomères possèdent des symétries différentes, de type C_3 pour le *fac* et de type C_1 pour le *mer*. Ainsi, les longueurs de liaison et les angles entre le centre métallique et les ligands seront différents et, en conséquence, leurs propriétés.

Lorsque les unités coordinantes possèdent des propriétés similaires (exemple : deux ligands neutres), l'influence sur les propriétés photophysiques est mineure. En effet,

[63] M. Kyakuno, S. Oishi, H. Ishida, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3756.
[64] J. M. Fernández-Hernández, J. I. Beltrán, V. Lemaur, M.-D. Gálvez-López, C.-H. Chien, F. Polo, E. Orselli, R. Fröhlich, J. Cornil, L. De Cola, *Inorg.Chem.* **2013**, *52*, 1812.
[65] A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377.

l'interaction des deux unités est très similaire car les caractéristiques électroniques et de coordination sont proches. Cependant, les différences entre les isomères sont plus prononcées si la nature des unités est différente. En effet, si l'un des ligands neutres est substitué par un ligand anionique, les interactions avec le métal vont être différentes dû principalement à des caractéristiques électroniques différentes.

Par ailleurs, dans le cas des métaux labiles comme le fer, la séparation spécifique de l'un des deux isomères géométriques n'est pas une question triviale,[66] ce qui explique que le contrôle de l'isomérie *fac*/*mer* n'a été réussi que très récemment que pour certains complexes grâce à des cristallisations sélectives, en raison d'une différence de solubilité entre les isomères, ou à une cinétique de formation distincte. En conséquence, il est nécessaire de développer des méthodologies de synthèse permettant d'obtenir sélectivement un des deux isomères.

Nous allons donc nous intéresser à la synthèse de nouveaux ligands bidentés basés sur les unités NHC afin d'étudier les propriétés des complexes associés. Après la synthèse du complexe, nous allons essayer de mettre au point des méthodologies de synthèse afin d'obtenir sélectivement un des isomères.

II.2. Synthèse des complexes de fer(II) contenant des ligands bidentés NHC-pyridine

L'utilisation des ligands carbéniques est souvent difficile en raison de leur réactivité importante et de leur caractère très basique et nucléophile. Ainsi, il est primordial de prendre certaines précautions lors de leur utilisation, comme travailler sous atmosphère inerte et utiliser des solvants anhydres et dégazés. Ces conditions permettent de minimiser, voir d'éviter la génération de sous-produits liés aux espèces carbéniques mais également au fer, comme les oxydes de fer.

[66] S. L. Dabb, N. C. Fletcher, *Dalton Trans.***2015**, *44*, 4406.

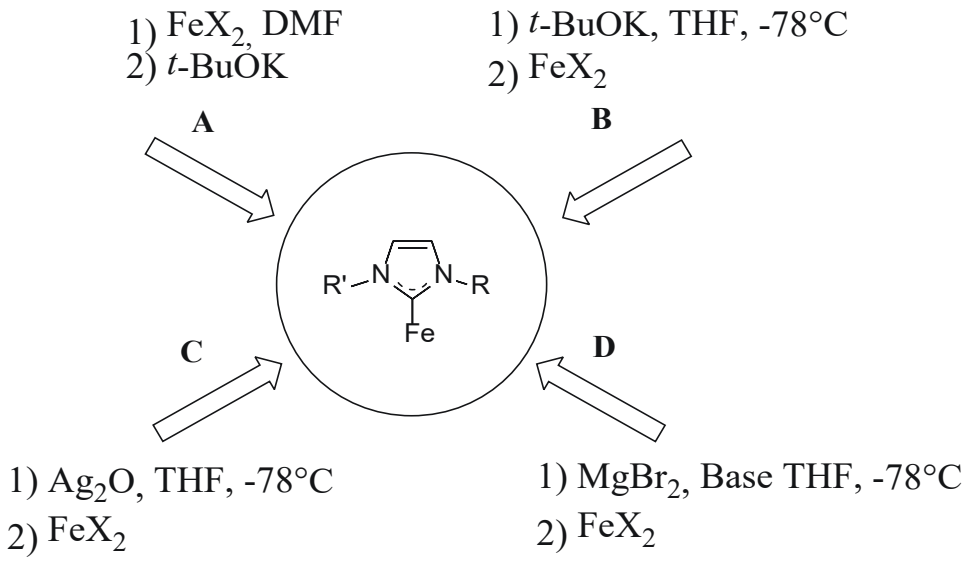


Schéma 3 : *Voies de synthèse de complexes NHC de fer à partir de sels d'imidazolium.*

Plusieurs voies de synthèse permettent de générer une espèce carbénique. Une première voie consiste à déprotoner le précurseur de NHC par ajout d'une base, puis à coordiner le carbène résultant au centre métallique. Pour ce faire, plusieurs méthodes existent : le carbène peut-être généré *in situ* dans le milieu, après solubilisation du précurseur et du fer ainsi que de la base à température ambiante (Schéma 3, A). Il est possible également de générer dans un premier temps le carbène, à très basse température afin de le stabiliser, puis d'y ajouter le métal (Schéma 3, B). Dans ces deux cas de figure, des bases comme BuLi, NaH, KHMDS ou des alkoxydes comme *t*-BuOK et des halogénures de fer ($FeCl_2$, $FeBr_2$) sont typiquement utilisés. Cependant, les conditions sont assez drastiques dans ce cas de figure.

D'autres alternatives peuvent être envisagées avec des conditions de synthèse plus douces. En effet, il est possible de complexer le carbène avec un premier métal, puis de transmétaller l'espèce avec le métal désiré. Cette méthodologie de synthèse utilise généralement des métaux comme l'argent (Schéma 3, C) ou le magnésium (Schéma 3, D) afin de stabiliser l'espèce carbénique.[67,68] Il est cependant nécessaire d'introduire une base afin de générer le carbène si le magnésium est utilisé. Cette voie alternative possède l'avantage d'éviter la dimérisation du carbène.

[67] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.
[68] J. Messelberger, A. Grünwald, P. Stegner, L. Senft, F. W. Heinemann, D. Munz, *Inorganics* **2019**, *7*, 65.

II.2.1. Synthèse du précurseur bidenté

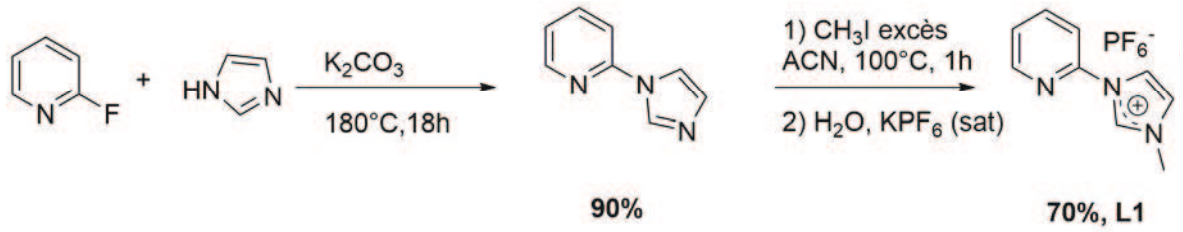


Schéma 4 : *Voie de synthèse du pro-carbène **L1**.*

La synthèse du ligand **L1** a été effectuée en deux étapes (Schéma 4). Dans un premier temps, la 2-(1*H*-imidazol-1-yl)pyridine a été obtenue en faisant réagir la 2-fluoropyridine et l'imidazolate de potassium, généré *in situ* par déprotonation de l'imidazole avec le carbonate de potassium à 180 ºC pendant 18 h, grâce à un mécanisme de type SNAr. Dans ce type de réaction, l'utilisation d'un dérivé fluoré est favorable, permettant l'obtention d'un bon rendement (90%).[69] Il convient de noter que l'absence de solvant a permis d'accroitre le rendement de la réaction. En effet, à cette température de travail, l'imidazole est liquide permettant la solubilisation des réactifs, ainsi la génération du sel imidazolate est alors favorisée.

Dans un deuxième temps, la quaternisation de l'imidazole de l'intermédiaire avec l'iodométhane a permis l'accès au précurseur **L1**. Pour ce faire, une réaction sous irradiation micro-ondes a été choisie. Grâce à une absorption de l'énergie plus efficace et à un système fermé, ce type de chauffage permet de diminuer les temps de réaction, d'augmenter les rendements de synthèse ou encore d'effectuer des synthèses difficilement réalisables sous chauffage conventionnel.

Ainsi, le précurseur **L1** a été obtenu avec un iodure comme contre-ion. Cependant, afin d'augmenter la solubilité du précurseur en milieu organique, le contre-ion a été substitué, par métathèse, avec l'ion hexafluorure. Le précurseur a été synthétisé avec un rendement de 70%.

[69] K. Riener, M. J. Bitzer, A. Pöthig, A. Raba, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12767.

II.2.2. Synthèse du complexe

En suivant la méthodologie de synthèse mise au point préalablement dans notre équipe, le complexe **$[Fe(mImPy)_3]^{2+}$** (ou **C1**) a été synthétisé à partir de l'intermédiaire **L1** et du chlorure de fer(II) en tant que source métallique (Schéma 5). L'ajout postérieur d'une base, ici le *tert*-butoxyde de potassium, permet la génération du carbène dans le milieu conduisant à la coordination du ligand au fer. Nous avons obtenu le complexe, un solide jaune orangé, avec un rendement global de 44%. Ce rendement prend en compte les deux isomères géométriques *fac* et *mer*, puisqu'il n'est pas possible de les séparer.

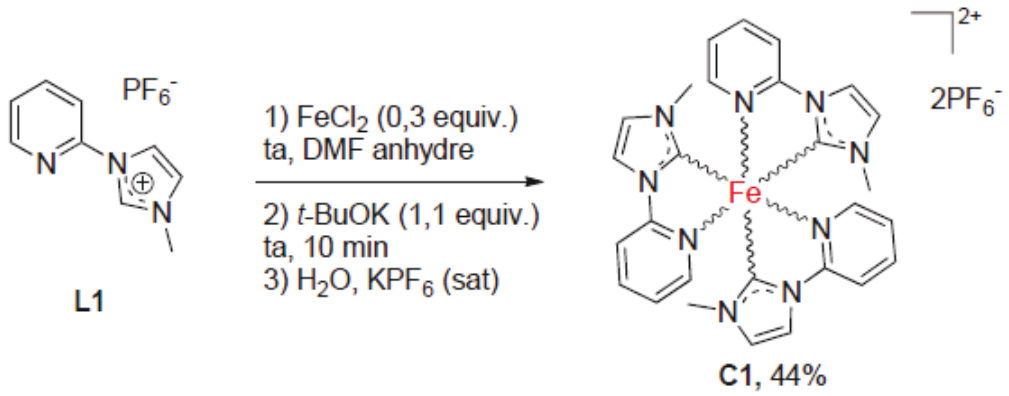


Schéma 5 : *Voie de synthèse du complexe* ***C1.***

La structure du complexe a été confirmée par RMN ^{1}H (Figure 31). Un déplacement des signaux aromatiques ainsi que la disparation du signal intense vers 9–10 ppm, caractéristique de l'hydrogène du carbone 2 de l'unité d'imidazolium, indique que le carbène a bien été généré et coordiné.

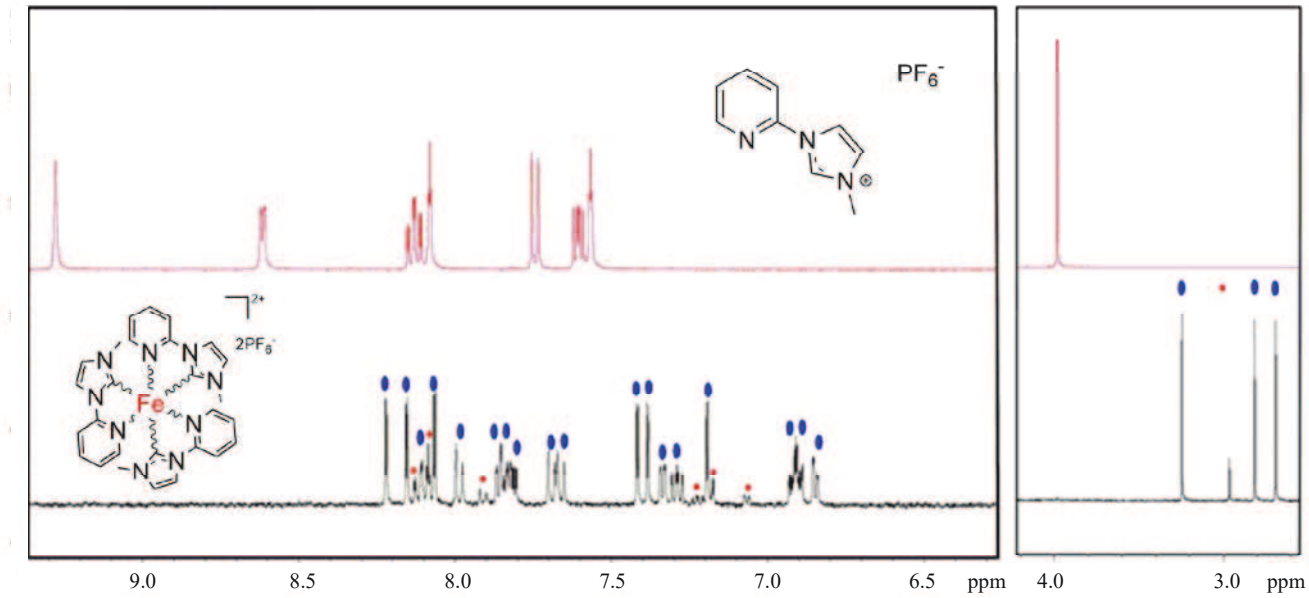


Figure 31 : *Spectres RMN ^{1}H de **L1** (en haut) et **C1** (en bas), les signaux de l'isomère* fac *en rouge,* mer *en bleu.*

Néanmoins, ce spectre RMN ^{1}H est complexe à étudier en raison de la présence d'un mélange d'isomères. En effet, quatre signaux dans la région des groupements méthyles (2–4 ppm) sont obtenus, trois signaux de même intensité et un autre signal d'intensité plus faible. Le même phénomène est observé dans la région des protons aromatiques. Ces signaux mettent en évidence la présence de deux isomères géométriques : l'isomère facial (*fac)* et l'isomère méridional (*mer*) (Figure 32a et b).

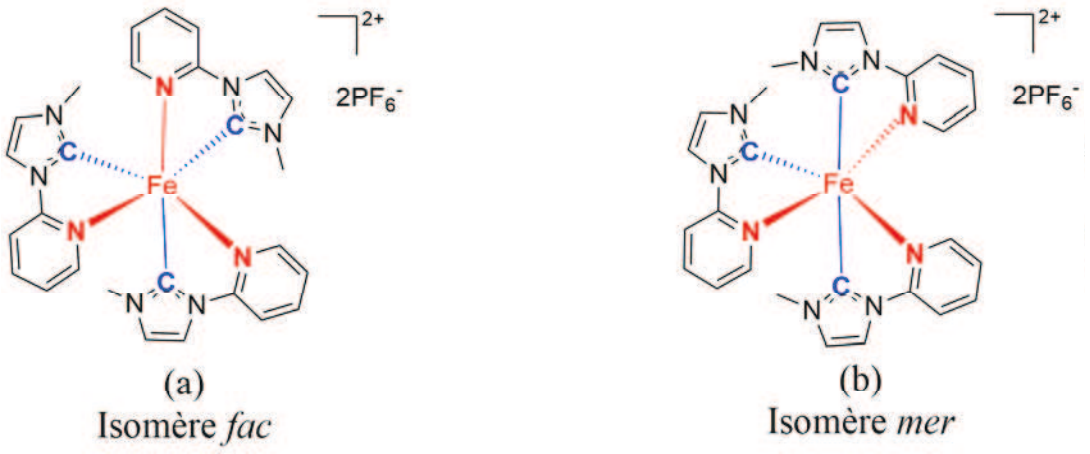


Figure 32 : *Structures des isomères (a)* **fac-*C1*** *et (b)* **mer-*C1***.

Ainsi, il est possible d'identifier les signaux des deux isomères sur le spectre RMN ^{1}H grâce à leur symétrie distincte. Ayant une symétrie de type C_3, les signaux des trois ligands de l'isomère *fac* entourant le noyau de fer sont magnétiquement équivalents contrairement à ceux de l'isomère *mer*. Grâce à l'intensité différente des pics des deux complexes, il est possible d'attribuer les différents signaux soit à l'isomère *fac*, soit à l'isomère *mer*. Cette intensité permet également d'évaluer le ratio entre les deux isomères. Par souci de simplicité, le calcul du ratio s'effectue au niveau des protons aliphatiques (CH_3) où seulement quatre signaux sont observables par rapport à la multitude de signaux observés au niveau des protons aromatiques. Sur ces quatre signaux, trois sont attribuables au *mer*, tandis que le dernier est attribuable au *fac* (intégrant respectivement pour 3 protons pour chaque pic et 9 protons, si les isomères étaient purs). Ainsi, le ratio obtenu pour cette réaction est de 1 complexe *fac* pour 14 complexes *mer*. Des légères variations sont à signaler en fonction des lots synthétisés. En effet, il est difficile de contrôler ce ratio. Toutefois l'isomère *mer* est toujours nettement majoritaire dans le mélange.

II.2.3. Etude théorique sur la différence entre les isomères

Des propriétés différentes sont attendues pour les deux isomères. Dans le cas de l'isomère *fac*, les liaisons Fe–C ou Fe–N devraient être égales puisque les liaisons Fe–C et Fe–N sont toujours en face l'une de l'autre. Pour le composé *mer*, il y aura une différence de longueurs entre ces liaisons car deux liaisons Fe–C ainsi que Fe–N se trouveront face à face. Ainsi, par influence *trans*, la géométrie devrait être modifiée impactant également les propriétés photophysiques.

Les isomères obtenus n'étant pas séparables, il serait judicieux de faire des calculs théoriques afin d'estimer, d'une part, les propriétés d'absorption et d'autre part, la cinétique de désexcitation des complexes. Concernant cette dernière, en raison de la forte densité d'états excités ainsi qu'une multiplicité élevée, de nombreux chemins sont possibles et peuvent entrer en compétition. L'utilisation de stratégies de modélisation complexes permet de faire une cartographie des surfaces d'énergie potentielle (PES) et donc d'étudier le chemin de relaxation le plus probable.

Dans le cadre de la collaboration dans le projet ANR PhotIron avec le Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques (LPCT, Université de Lorraine, UMR CNRS 7019), des calculs théoriques ont été effectués pour évaluer les caractéristiques photophysiques de chaque isomère. Ainsi, dans un premier temps, les propriétés optiques du mélange ainsi que des isomères ont été modélisées. A l'issue de cela, les PESs des états excités les plus pertinents sont été modélisées, afin de déterminer les trajectoires les plus probables pour la récupération de l'état fondamental à la suite de la photo-excitation des molécules.

Avant de commencer cette étude, il était nécessaire d'optimiser la structure des complexes dans leur état fondamental. Pour ceci, la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)/B3LYP avec la fonction de base 6-31+G(d,p) ont été choisies. Les structures optimisées de ***fac*-C1** et ***mer*-C1** sont montrées dans la Figure 33. Il convient de noter que cette optimisation conduit à une configuration électronique de bas spin qui se correspond bien avec les complexes réels.

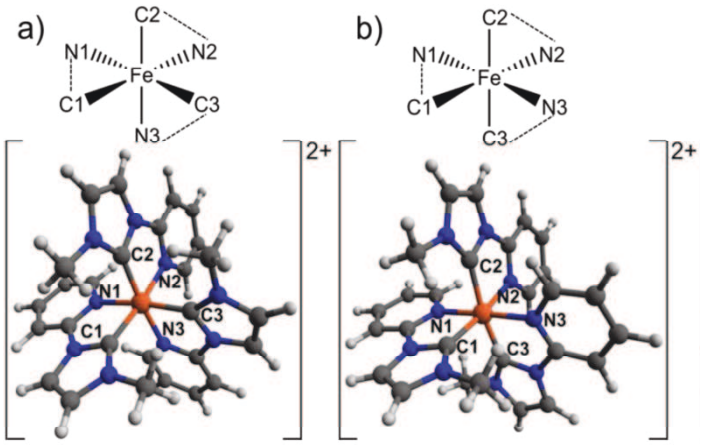


Figure 33 : *Numérotation des atomes et structures de l'état fondamental optimisées pour les complexes (a)* **fac-*C1*** *et (b)* **mer-*C1***.

II.2.3.1. Modélisation des propriétés d'absorption

Afin d'étudier les états excités des isomères, les transitions électroniques verticales ont été modélisées, ce qui a permis par la suite de simuler les spectres d'absorption. Cette fois-ci, le niveau de théorie choisi était TD-HCTH/6-31+G(d,p). En effet, cette fonctionnelle a

montré une bonne description des propriétés photochimiques sur des composés similaires déjà étudiés.[70] Dans cette étude, les spectres des deux isomères ont été calculés, ainsi que le spectre résultant du mélange d'isomères (ratio *fac*/*mer* : 1/14) dans le but de pouvoir comparer les résultats théoriques et expérimentaux. Les différents spectres sont représentés dans la Figure 34.

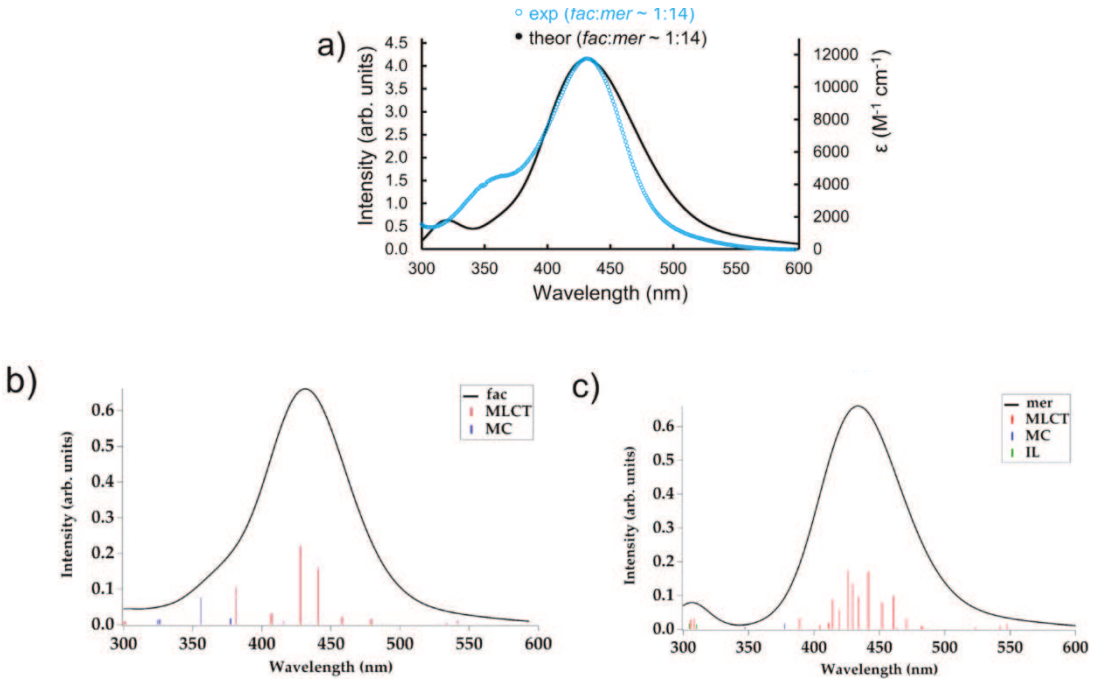


Figure 34 : *(a) Spectres expérimental et théorique du mélange fac/mer. Le spectre théorique a été effectué grâce aux méthodes de calcul TD-HCTH/6-31+G(d,p), (b) nature des excitations du complexe* fac *à la géométrie d'équilibre S_0, (c) Nature des excitations du complexe* mer *à la géométrie d'équilibre S_0. Les énergies d'excitation théoriques ont été modifiées de 0,28 eV pour faciliter la comparaison visuelle avec le spectre expérimental.*

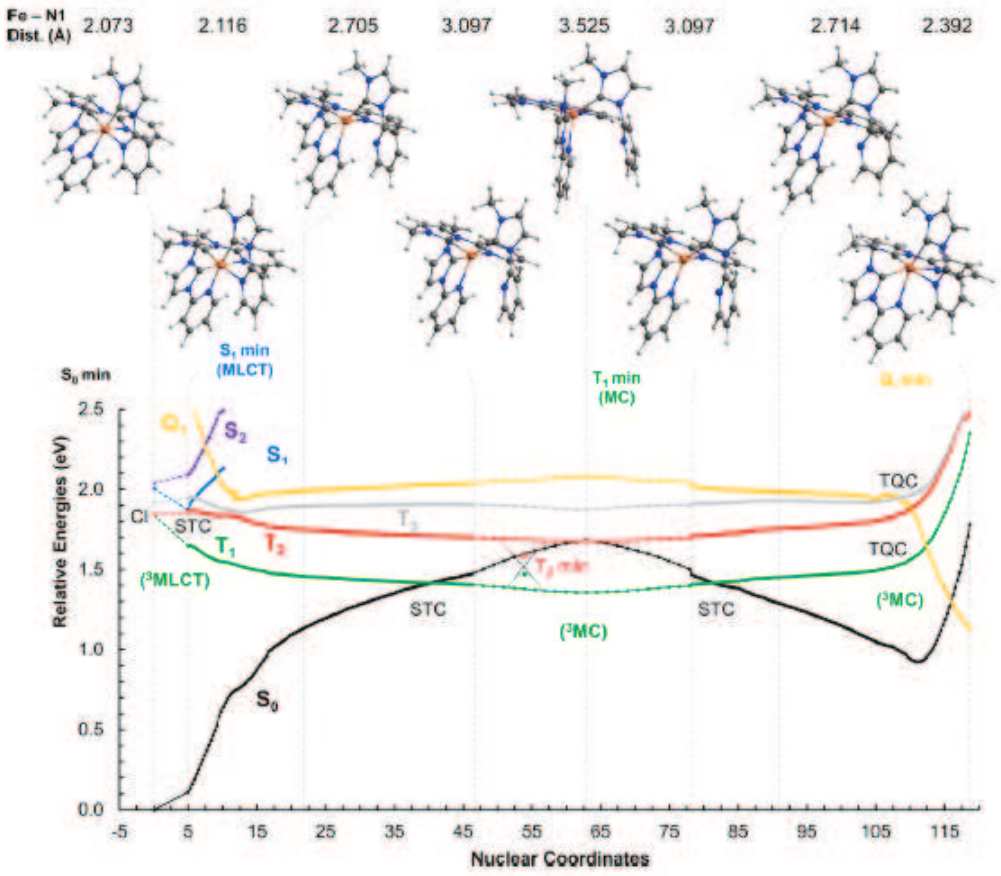
Dans un premier temps, le spectre a été réalisé séparément pour les isomères *fac* et *mer* (Figure 34b et c). Un très léger décalage vers le rouge est observé pour le complexe *fac*. Compte tenu que les complexes n'ont pas pu être séparés expérimentalement, le spectre du mélange *fac*/*mer* (1/14) est également simulé (Figure 34a). Pour ce faire, le spectre de l'isomère méridional a été mélangé 14 fois avec 1 seul spectre de l'isomère facial. Après comparaison, le spectre du mélange reproduit assez fidèlement le spectre expérimental. Le

[70] A. Francés-Monerris, K. Magra, M. Darari, C. Cebrián, M. Beley, E. Domenichini, S. Haacke, M. Pastore, X. Assfeld, P. Gros, A. Monari, *Inorg. Chem.* **2018**, *57, 10431*.

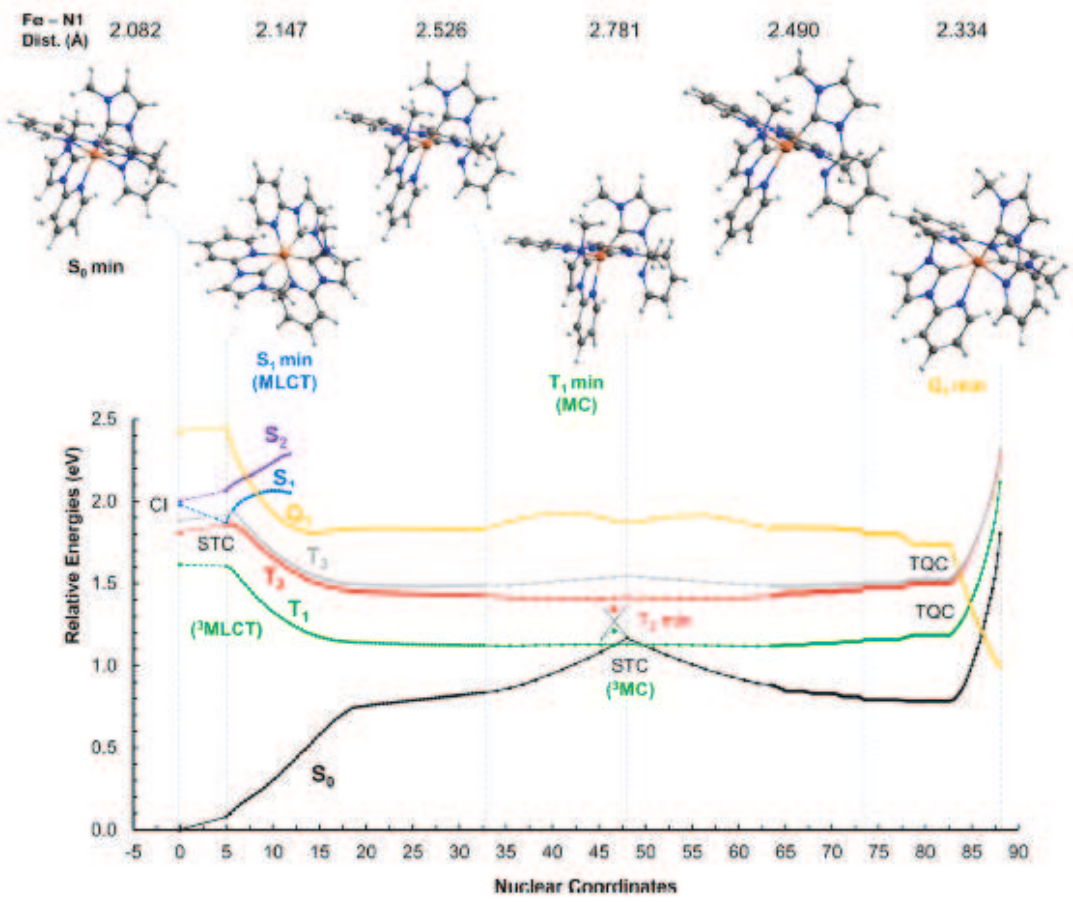
spectre d'absorption dans la région 300–600 nm possède deux bandes clairement distinctes : une bande large et intense vers 430 nm et une bande moins intense vers 320 nm (360 nm expérimentalement). Grâce à l'analyse des transitions verticales des bandes nous pouvons en déduire que la nature de la transition est plutôt MLCT pour la bande de basse énergie avec cependant un caractère MC plus marqué pour celle de haute énergie.

II.2.3.2. Relaxation de l'état excité

Afin d'évaluer le peuplement des différents états, le calcul des niveaux électroniques singulet (S_n) et triplet (T_n) a été effectué à partir de la géométrie S_0 dans la région Franck-Condon. Il a ainsi été montré qu'il est fort probable que les états T de plus basse énergie soient peuplés suite à la photo-excitation de la molécule. Ensuite, l'évolution de ces états triplet de basse énergie (T_1–T_3) a été étudiée en calculant des trajectoires d'énergie minimale sur les surfaces d'énergie potentielle, ainsi que celle du quintuplet Q_1. Les profils photochimiques ainsi obtenus pour les complexes ***fac*-C1** et ***mer*-C1** sont montrés dans la Figure 35.


Fe – N1
Dist. (Å)
2.073
2.116
2.705
3.097
3.525
3.097
2.714
2.392
S0 min
S1 min
(MLCT)
T1 min
(MC)
Relative Energies (eV)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Q1
S2
S1
CI
STC
T2
T1
(3MLCT)
TQC
TQC
(3MC)
STC
(3MC)
STC
S0
-5
5
15
25
35
45
55
65
75
85
95
105
115
Nuclear Coordinates

(a)



(b)

Figure 35 : *Profils photochimiques des isomères (a) facial et (b) méridional.*

Les profils photochimiques ont été étudiés en modifiant les coordonnées nucléaires (NC). Une coordonnée nucléaire correspond à un état précis de la molécule avec une géométrie unique. Ces figures amènent différentes conclusions. Dans les deux cas de figure, après excitation des complexes, les molécules devraient être rapidement piégées dans les états triplets. En effet, aux alentours de l'état excité S_1 (^{1}MLCT) le calcul montre un point de rencontre singulet/triplet où les états S_1, T_1, T_2 et T_3 sont (quasi) dégénérés permettant d'opérer un croisement intersystème efficace.

Par ailleurs, de façon intéressante, l'allongement de la liaison Fe–N1 a pu être identifiée comme le principal paramètre gouvernant la désexcitation moléculaire, tandis que les autres liaisons Fe–N et Fe–C des deux complexes subissent des variations mineures. Les états triplets possèdent un caractère mixte MLCT/MC qui varie avec la longueur de cette liaison. Lorsque la liaison est courte, le caractère est plutôt de type MLCT. L'évolution de ces états conduit à une augmentation du caractère MC qui entraîne une élongation de cette liaison

attribuable aux effets dissociatifs de l'état MC. Ainsi, le niveau T_1 atteint un minimum d'énergie lorsque l'élongation est la plus grande avec un caractère plutôt MC.

Par ailleurs, il a été identifié que le retour à l'état fondamental s'achève par un croisement intersystème entre l'état singulet S_0 et l'état triplet T_1.

Il existe plusieurs différences entre les deux surfaces d'énergies potentielles des isomères. L'énergie à NC = 5 est identique pour les deux isomères. Cependant à $T_{1(min)}$, l'énergie est plus basse pour l'isomère *mer* (1,13 eV) que pour l'isomère *fac* (1,36 eV) montrant ainsi une relaxation vibrationnelle plus grande pour le *mer*. A ce niveau la longueur de la liaison Fe–N1 varie également (*fac* : 3,525Å, *mer* : 2,781Å).

Ainsi, l'écart d'énergie est plus grand pour l'isomère *mer* favorisant une relaxation plus rapide vers les niveaux MC, puis le niveau fondamental. Ces résultats préliminaires montrent que l'isomère facial subira probablement une désexcitation plus lente que son homologue méridional. Nous nous sommes donc concentrés sur la synthèse de l'isomère facial dans l'optique d'obtenir un complexe à durée de vie plus élevée.

II.3. Vers un complexe bidenté purement facial

Deux types d'approches ont donc été étudiés. Dans un premier temps, nous avons étudié la possibilité de pré-organiser les ligands bidentés grâce à l'utilisation de ligands de type tripodal. Dans un second temps, nous avons envisagé la possibilité de favoriser la géométrie faciale en jouant sur les conditions de réaction.

II.3.1. Les ligands tripodaux

L'idée la plus simple est de connecter entre eux trois ligands qui permettent de complexer un métal entrainant une coordination purement faciale. Les ligands sont ainsi polydentés et dans le cas où les trois ligands sont identiques, ils introduisent une symétrie C_3 similaire à celle de l'isomère *fac*. Grâce à l'effet chélate, ce type de ligands permet de complexer les métaux plus étroitement, limitant les phénomènes de dissociation par une structure de type hémicage.

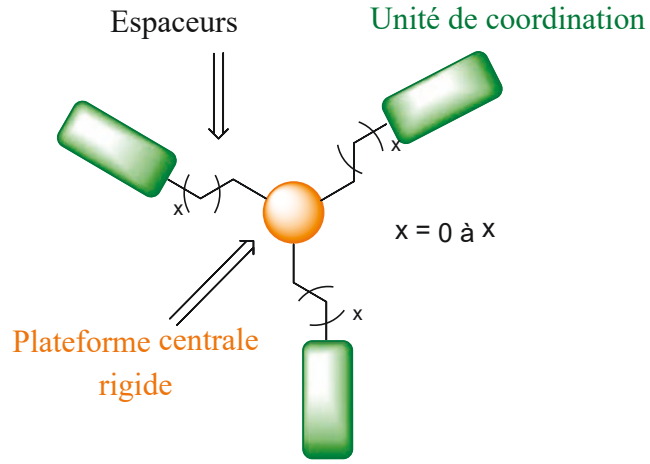
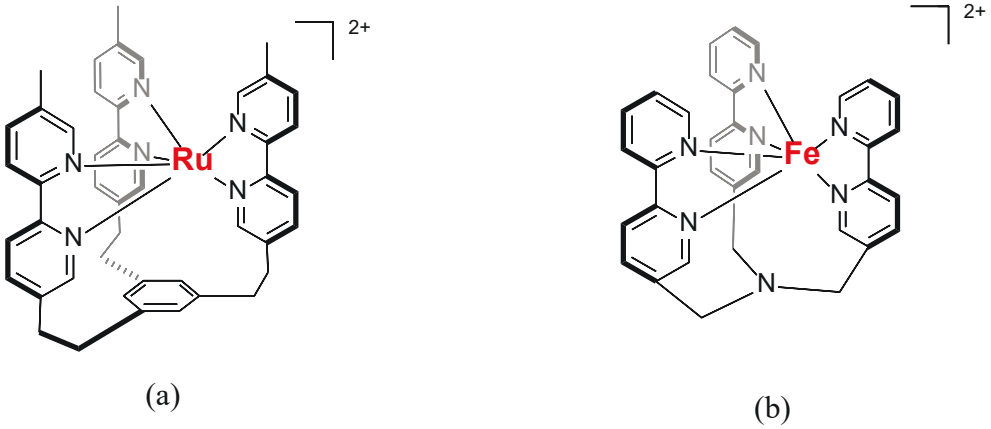


Figure 36 : *Structure générale d'un ligand tripodal de symétrie* C_3.

La structure générale de ce type de ligand est composée de trois parties : la plateforme centrale rigide, les espaceurs et les unités de coordination (Figure 36). La plateforme centrale permet d'organiser la structure du tripode. Différentes bases peuvent être utilisées, pouvant modifier la rigidité de la structure. La plateforme centrale possède trois bras espaceurs portant les ligands. Tous ces paramètres permettent de moduler la taille de la cavité ainsi que la rigidité globale de la structure. Ainsi, il est facile de moduler la structure du ligand en fonction des propriétés désirées. De nombreux exemples avec différents métaux et ligands existent dans la littérature. Par exemple, des complexes hémicages polyimines à base de ruthénium(II) ont déjà été étudiés (Figure 37a).[71] Le ligand possède une base phényle avec des fragments éthyles comme espaceurs, ainsi que trois bipyridines. Les propriétés photophysiques de ce complexe sont considérablement améliorées par rapport à son homologue non-connecté $\mathbf{[Ru(bpy)_3]^{2+}}$: la durée de vie de l'état MLCT du complexe passe de 0,8 µs pour ce dernier à 2,8 µs pour la version hémicage.

[71] E. Zysman-Colman, C. Denis, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1742.



(a) (b)

Figure 37 : *Structure de complexes portant un ligand tripodal (a)* ***[Ru(mbpy)$_3$Bz)]$^{2+}$****, (b)* ***[Fe(bpy)$_3$N)]$^{2+}$****.*

Il y existe également des exemples de complexes hémicage à base de fer, le plus souvent avec des ligands azotés[72,73,74,75] ou oxygénés (Figure 37b).[76,77] Des propriétés intéressantes en spin cross-over (SCO)[73] et des applications catalyse et en médecine, comme l'imagerie[74,76] ont motivé principalement la synthèse de cette classe de composés. Les propriétés photophysiques ont été également étudiées, mais en se limitant plutôt à la spectroscopie d'absorption.[72,75]

Ainsi, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un ligand tripodal à base du précurseur **L1**. Les différents ligands envisagés sont présentés dans la Figure 38.

[72] R. Ziessel, J.-M. Lehn, *Hel. Chim. Acta.* **1990**, *73*, 1149.
[73] P. Stock, D. Wiedemann, H. Petzold, G. Hörner, *Inorganics* **2017**, *5*, 60.
[74] Y. Kobayashi, M. Hoshino, T. Kameda, K. Kobayashi, K. Akaji, S. Inuki, H. Ohno, S. Oishi, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5475.
[75] F. J. Coughlin, K. D. Oyler, R. A. Pascal, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 974.
[76] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6115.
[77] B. P. Hay, D. A. Dixon, R. Vargas, J. Garza, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3922.

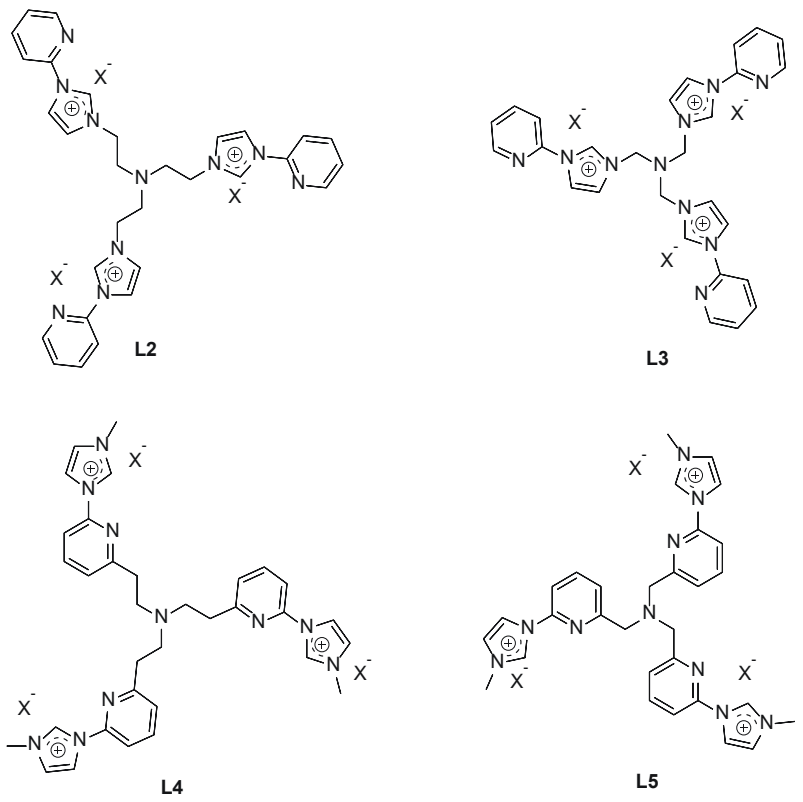


Figure 38 : *Ligands tripodaux envisagés à base de pyridine-imidazolium.*

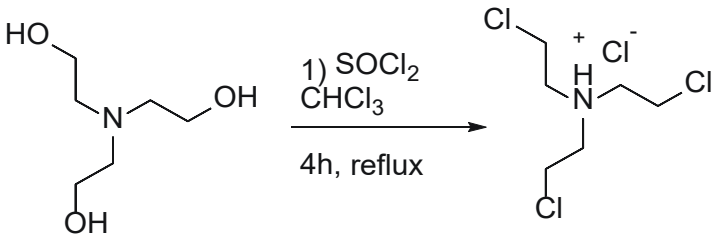
Les différents ligands ont été conçus en prenant comme plateforme centrale une amine reliant les différents bras coordinants. L'augmentation du nombre de carbones espaceurs diminue la rigidité de la structure. Cependant, il vient d'être montré que la rigidité semble améliorer les propriétés photophysiques du complexe. Pour obtenir une structure rigide, nous nous sommes limités à l'introduction d'un carbone (**L3** et **L5**) ou deux (**L2** et **L4**) carbones espaceurs. Les ligands imidazoliumpyridines étant dissymétriques, il est possible d'envisager différents modes de connexion, par la pyridine ou l'imidazole. En conséquence, l'enchainement entre les deux entités peut impacter la géométrie ainsi que la rigidité de la structure.

La connexion s'effectue par l'imidazole sur les précurseurs **L2** et **L3**, avec respectivement les fragments alkyliques à 1 et 2 carbones comme espaceurs. A l'inverse, les précurseurs **L4** et **L5** sont connectés par la pyridine. Les différents modes de connexion permettraient de voir l'influence de l'enchainement du ligand sur les propriétés du complexe. La voie de synthèse des précurseurs connectés avec l'imidazole, **L2** et **L3,** étant plus simple, nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur ces dérivés.

II.3.1.1. Synthèse des ligands tripodaux : connexion par l'imidazole

Nous avons opté pour la quaternisation de l'intermédiaire 2-imidazolylpyridine avec l'amine trihalogénée correspondante.

Dans le cas du précurseur **L2**, nous avons utilisé la triéthanolamine comme produit de départ, où les groupements alcools ont été substitués par des chlorures grâce à une réaction de type substitution nucléophile d'acyle avec le chlorure de thionyle comme décrit dans la littérature (Schéma 6).[78]



90%

Schéma 6 : *Voie de synthèse du tripode fonctionnalisé.*

Une fois l'amine trichlorée intermédiaire obtenue, nous avons procédé à l'optimisation de la réaction de quaternisation (Schéma 7). Ce type de réaction a déjà été effectué dans la littérature, et nécessite généralement de 4 à 7 jours de chauffage conventionnel.[79] La réaction a été optimisée et les conditions sont présentées dans le Tableau 2.

[78] M. Sun, C.-Y. Hong, C.-Y. Pan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20581.
[79] R. J. Soukup-Hein, J. W. Remsburg, Z. S. Breitbach, P. S. Sharma, T. Payagala, E. Wanigasekara, J. Huang, D. W. Armstrong, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 2612.

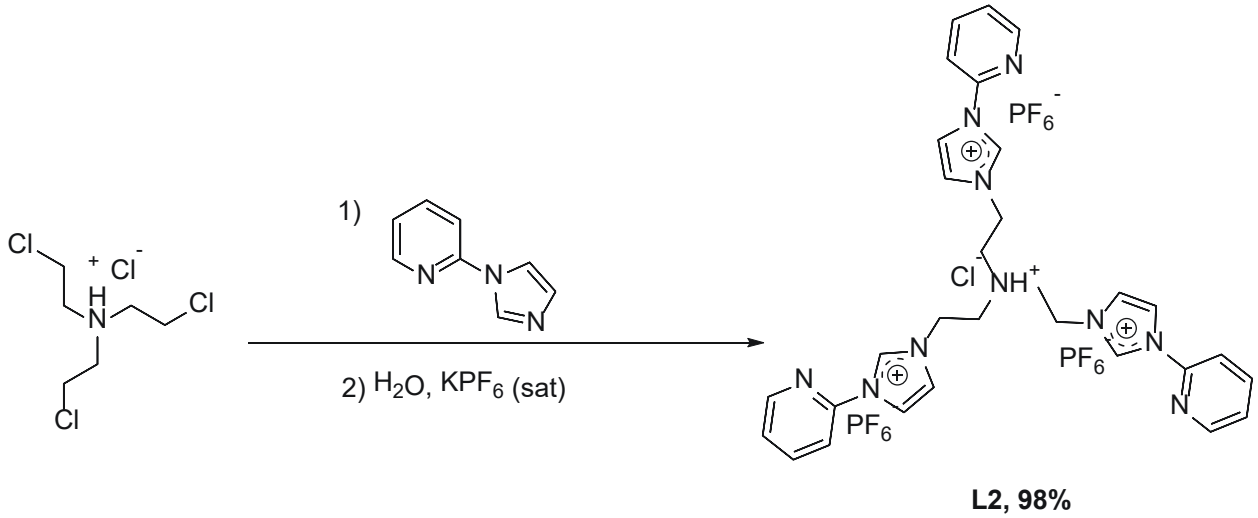


Schéma 7 : *Voie de synthèse du pro-carbène **L2**.*

Tableau 2 : *Optimisation des conditions réactionnelles de synthèse de **L2**.*

Essai	Equivalents d'ImPy	Température (°C)	Chauffage	Temps (h)	Rendement L2
1	3,1	Reflux	CC	16	44%
2	6	Reflux	CC	16	70%
3	6	Reflux	CC	72	86%
4	6	140	MO (60Watts)	0,5	47%
5	6	140	MO (60 Watts)	1	74%
6	6	160	MO (60Watts)	1	98%

[a] CC : chauffage conventionnel ; MO : micro-ondes.

L'isopropanol a été utilisé comme solvant. Afin d'obtenir le précurseur **L2** sous sa forme finale, une solution de KPF_6 est ajoutée après réaction pour effectuer la métathèse avec les ions chlorures. Dans un premier temps, nous avons choisi de faire la réaction sous chauffage conventionnel pendant 16 heures, et le précurseur **L2** a été obtenu avec un rendement moyen de 44% (essai 1). Dans l'essai 2, le nombre d'équivalents de la 2-(1*H*-imidazol-1-yl)pyridine a été incrémenté de 3,1 à 6, ce qui a conduit à un bon rendement de

70%. Des améliorations additionnelles ont été obtenues en augmentant également le temps de réaction jusqu'à 72h conduisant à un rendement de 86% (essai 3).

Afin de diminuer les temps de réaction et de diminuer la formation de sous-produits, des essais sous irradiation micro-ondes ont été menés. Ainsi, 6 équivalents de ligands sont ajoutés au milieu et chauffés à 140°C pendant respectivement 30 min et 1 h, conduisant à des rendements de 47 et 74% (essais 4 et 5). Compte tenu que sous irradiation micro-ondes il est possible de surchauffer les solvants au-delà de leur température d'ébullition, un dernier essai est effectué à 160°C pendant 1 heure, obtenant ainsi un excellent rendement de 98%.

La synthèse a été ensuite transposée au ligand ne possédant qu'un seul carbone comme espaceur, **L3**. La méthénamine est ici choisie comme précurseur azoté qui par réaction avec PCl_5 à reflux dans du dichlorométhane conduit à un tripode chloré avec un rendement modéré de 46% (Schéma 8).[80]

En utilisant les conditions préalablement optimisées, la tris(chloromethyl)amine est ensuite mise en solution avec la 2-(1H-imidazol-1-yl)pyridine, puis chauffée à 160ºC sous irradiation micro-ondes pendant 1h (Schéma 8).

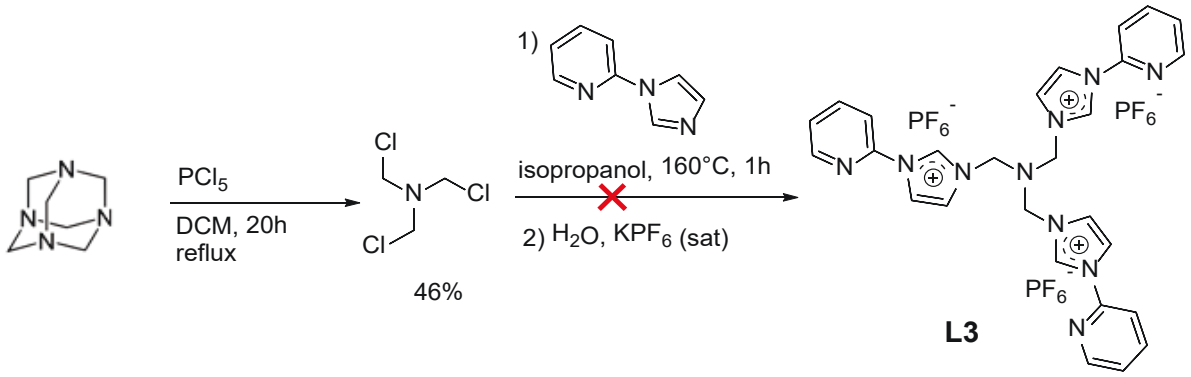


Schéma 8 : *Voie de synthèse du pro-carbène **L3**.*

Après analyse RMN, le composé obtenu n'est pas celui désiré. Cependant, il est difficile de voir quel produit a été obtenu. Un composé insoluble s'est formé suite à l'ajout de KPF_6, mais la RMN du proton semble montrer qu'il ne s'agit que du réactif de départ :

[80] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, F. X. Steemann, K. Banert, Y.-H. Joo, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11341.

l'imidazolylpyridine. La tris(chloromethyl)amine étant très sensible à l'eau et à l'air, il est possible qu'elle se soit dégradée. Afin d'éviter cette dégradation, le couplage entre le tripode et le ligand a été effectué directement après la synthèse du tripode lors d'un deuxième essai mais sans succès.

II.3.1.2. Synthèse du complexe **C2**

Compte tenu de la nature multi-chélatante de **L2**, les conditions utilisées pour la complexation du Fe(II) ont été légèrement modifiées par rapport aux conditions du Schéma 5. En effet, il a été nécessaire de diluer environ 10 fois le milieu réactionnel afin d'éviter une coordination éventuelle du ligand sur plusieurs noyaux métalliques. De plus, le nombre d'équivalents de base a été adapté au ligand avec 6 équivalents afin de générer les trois carbènes. En effet, il faut également prendre en compte que l'amine est ici sous une forme ammonium. Le complexe **C2** a été ainsi obtenu avec un rendement de 15% (Schéma 9).

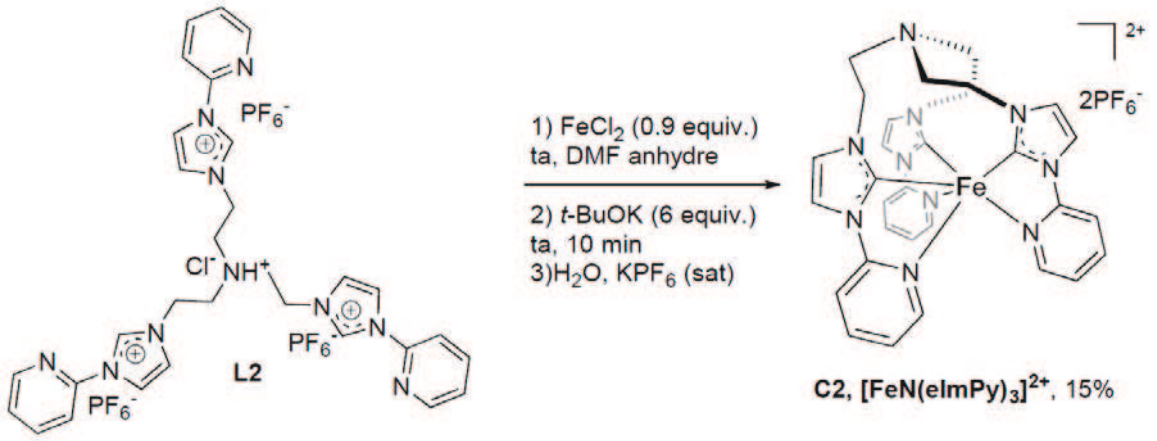


Schéma 9 : *Voie de synthèse du complexe **C2.***

La comparaison du spectre RMN ^{1}H du précurseur **L2** et du complexe **C2** met en évidence la formation du carbène par la disparition du proton à 9,33 ppm dans le spectre de **C2** (Figure 39). Dans la région aromatique, tous les signaux se sont décalés, vers les champs

forts, montrant ainsi une coordination des unités carbénique et pyridinique. En conséquence, ce résultat permet d'exclure la coordination par l'amine centrale.

Par ailleurs, l'analyse du spectre RMN ^{1}H montre que les intégrales des protons aromatiques sont aux nombres de 6 signifiant que tous les protons des 3 fragments 2[3-ethyl-3-imidazol-1-yl]pyridine sont équivalents. Ceci met en évidence une symétrie de type C_3, attendue pour un composé purement facial. On remarque un dédoublement des signaux dans la région des protons aliphatiques (3,63–2,31 ppm), intégrant tous pour un proton au niveau du complexe **C2**. Ceci indique une restriction de la flexibilité des groupements éthyles causant ainsi une différence d'équivalence entre les protons en accord avec une structure rigide.

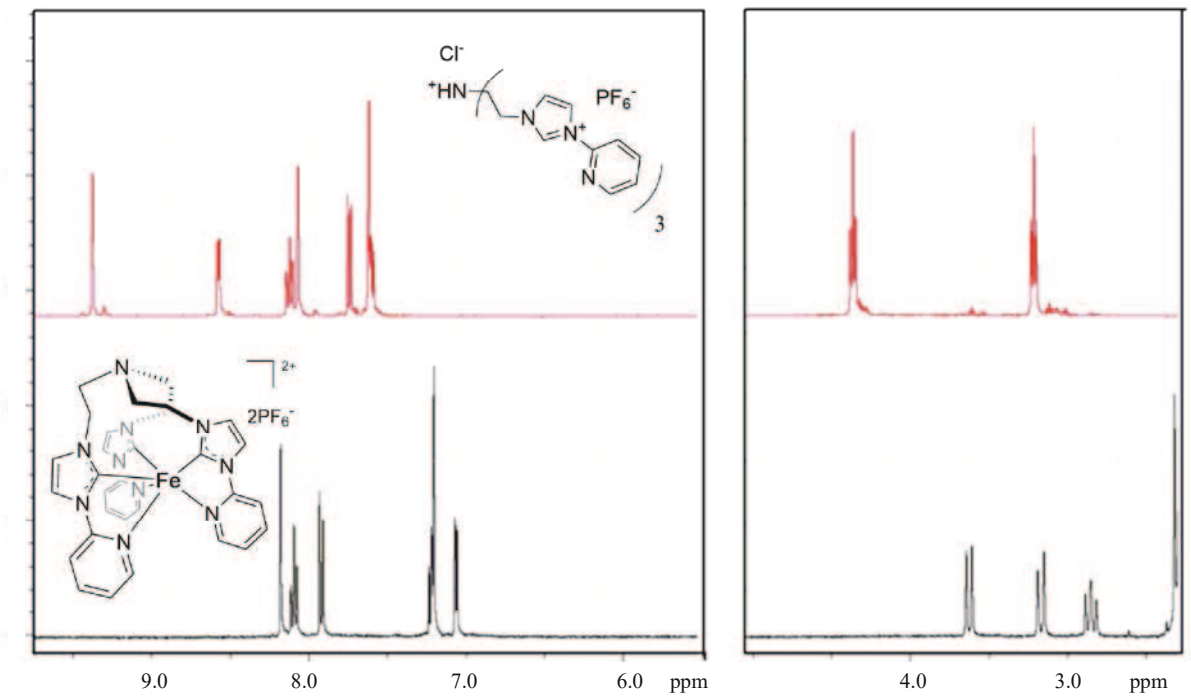


Figure 39 : *RMN ^{1}H du précurseur **L2** et complexe **C2** dans l'acétonitrile deutéré.*

Malheureusement, pour l'heure les essais de cristallisation de ce complexe pour l'analyse par diffraction des rayons X n'ont pas été fructueux.

II.3.1.3. Étude théorique du complexe **C2**

Afin de comparer les complexes ***fac*-C1** et **C2**, une étude théorique du **C2** a été menée en collaboration avec le LPCT afin d'avoir une estimation de la position des états électroniques de ce nouveau complexe à géométrie plus contrainte. Comparons les deux profils photochimiques de ces complexes (Figure 35, § II.2.3.2, p. 64 et Figure 40).

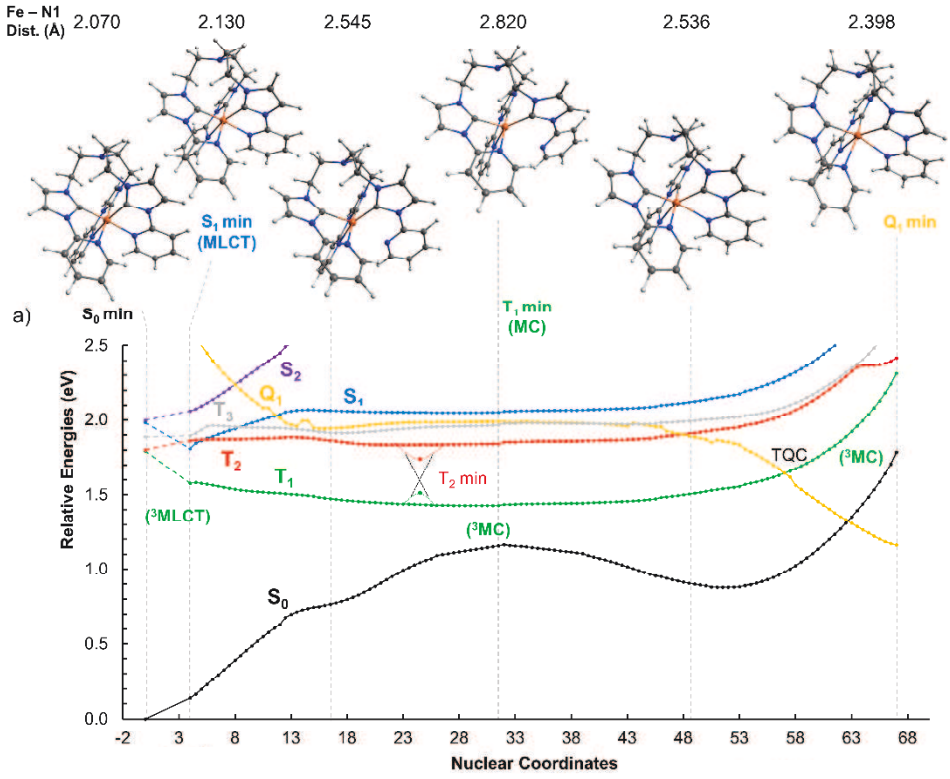


Figure 40 : *Profil photochimique du complexe **C2**.*

Le profil photochimique du complexe **C2** a été modélisé selon la même méthode que pour les isomères **C1**. A nouveau, la coordonnée qui varie le plus lors de la relaxation de l'état excité se trouve être la liaison Fe–N1. Comme dans le cas de l'isomère ***fac*-C1**, le changement de la nature de l'état triplet évolue de manière adiabatique, de MLCT vers MC, quand le système s'approche de sa valeur minimale pour le niveau T_1. Comme le montre la Figure 40, l'énergie de $T_{1(min)}$ pour **C2** (1,43 eV) est similaire à celle de ***fac*-C1** (1,36 eV) et donc, supérieure à celle de ***mer*-C1** (1,13 eV). A ce point, la longueur de la liaison Fe–N1 atteint

2,82 Å, étant cependant moins courte que pour ***fac*-C1** (3,52Å). Une élongation supplémentaire de Fe–N jusqu'à 3,05 Å permet d'atteindre le point de croisement entre la surface de l'état fondamental et T_1. Par ailleurs, compte tenu que la surface T_1 est quasiment plane comme pour ***fac*-C1**, une relaxation plus lente que pour ***mer*-C1** est aussi à prévoir.

Ainsi, les surfaces d'énergies potentielles sont globalement similaires pour les complexes **C2** et ***fac*-C1**, confirmant la similitude entre les deux composés.

II.3.2. Contrôle de l'isomérisation : effet de la température

Comme précédemment évoqué, les deux isomères facial et méridional sont difficilement séparables sur colonne chromatographique du fait de leurs propriétés très proches.

Généralement, l'isomère *fac* est le composé le plus stable mais, en fonction des substituants, l'isomère *mer* peut devenir le plus stable en raison de l'encombrement stérique des ligands et/ou des interactions secondaires.[66,81] Dans certains cas, il est possible de favoriser l'isomère le plus stable grâce à des stimuli extérieurs comme des températures élevées ou par voie photochimique.[64,65] Dans ce contexte, le cas des complexes d'iridium(III) est particulièrement remarquable, avec les deux isomères facilement accessibles, l'isomère *mer* étant le produit cinétique et l'isomère *fac* le produit thermodynamique. Par exemple, De Cola et ses collaborateurs ont développé des complexes bis-hétéroleptiques d'Ir(III) pour une application dans les diodes électroluminescentes polymères (PLED) (Schéma 10). Les complexes faciaux, plus luminescents, ont été obtenus par irradiation UV à partir des complexes méridionaux, plus faciles à synthétiser.

[81] P. J. Steel, E. C. Constable, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.***1990**, 1389.

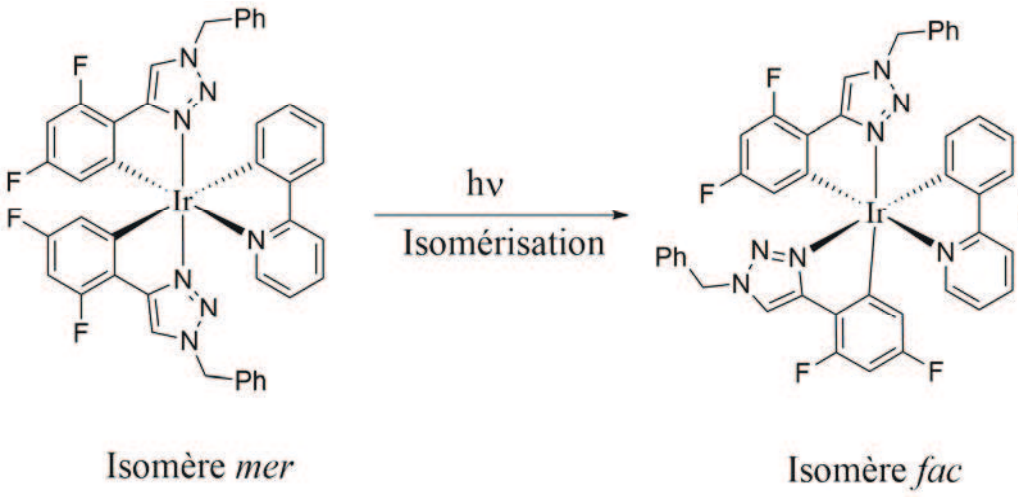


Schéma 10 : *Exemple de photoisomérisation pour un complexe bis-hétéroleptique d'iridium(III).*

Par contre, ces stratégies ne sont pas efficaces pour les complexes tris(diimine) de fer(II), amplement étudiés, ce qui peut être attribuable à des orbitales 3d plus proches du métal, le fer(II) étant de la première série de transition. Nous avons envisagé l'étude de l'influence de la température lors de la synthèse du complexe **C1**. L'influence *trans* plus marquée des unités NHC par rapport à la pyridine pourrait favoriser l'obtention de l'isomère facial en chauffant le milieu réactionnel.

Pour ce faire, plusieurs paramètres ont été considérés. D'une part, l'introduction d'une étape initiale de mélange du sel ferreux avec **L1**. D'autre part, l'influence de la température a été étudiée : température ambiante, à 50°C et 110°C.

Une étape de coordination permettrait une organisation du ligand autour du centre métallique favorisant l'isomérisation du complexe. Le processus de coordination a été suivi par spectroscopie UV-visible à température ambiante ainsi qu'à 110°C à différents temps (t_0, t_{20min} et t_{60min}). Le nombre d'équivalents de fer et des ligands, soit 1 de fer pour 3,3 de ligands, et la concentration sont les mêmes que ceux utilisés lors de la complexation. Les résultats sont présentés dans la Figure 41.

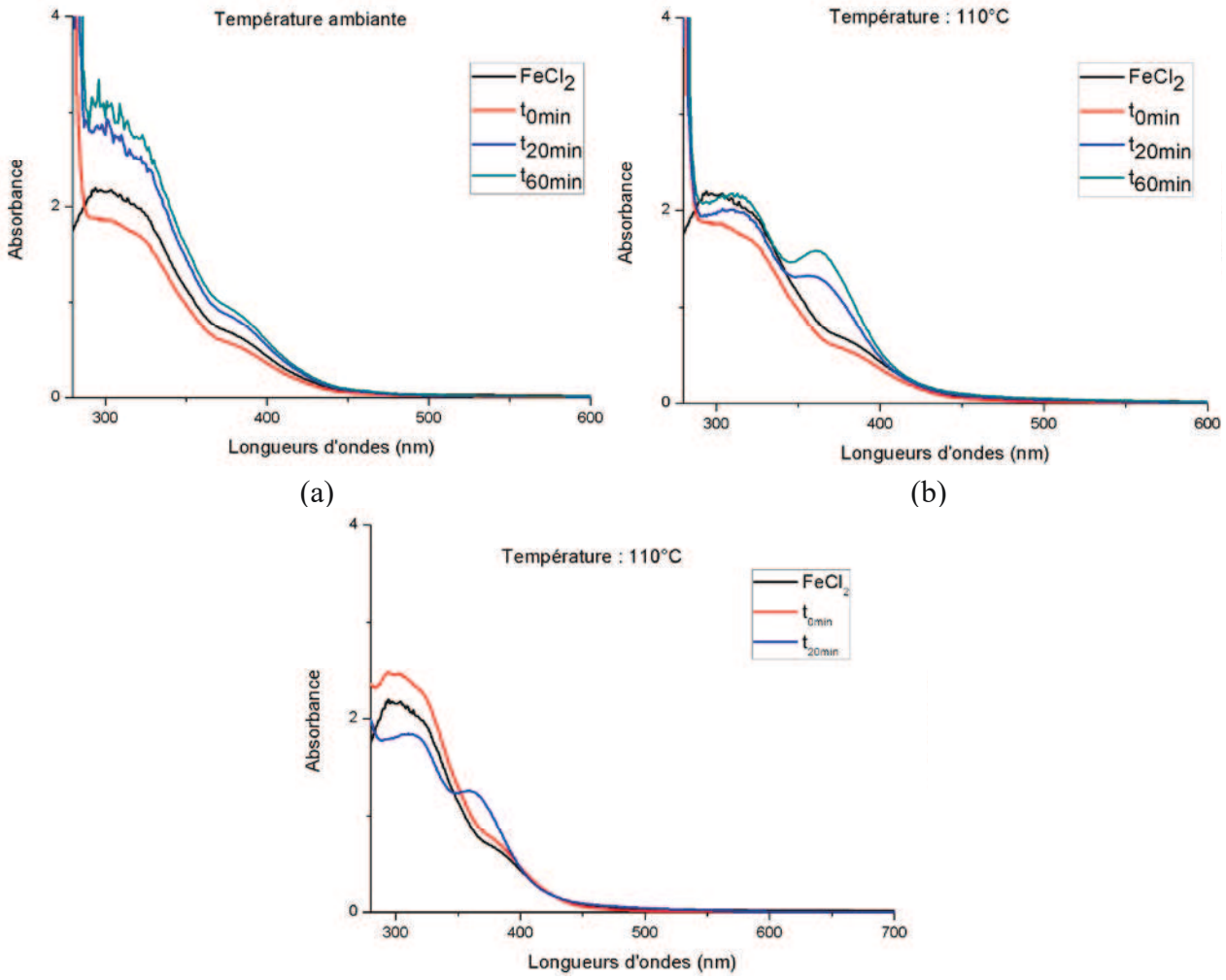
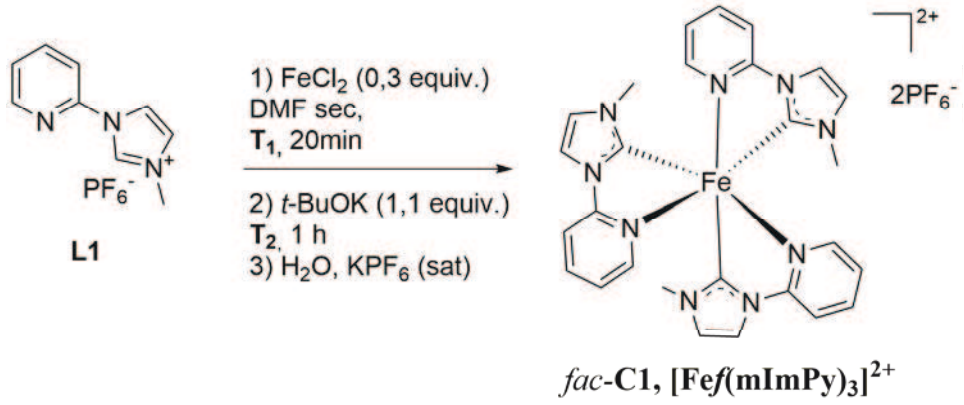


Figure 41 : *Suivi par spectroscopie UV-visible de l'étape de coordination dans le DMF : (a) du précurseur **L1** et du fer(II) à température ambiante, (b) du précurseur **L1** et du fer(II) à 110°, et (c) de la pyridine et du fer(II) à 110°. Le spectre du chlorure de fer est également montré en tant que référence.*

D'après la Figure 41, nous pouvons constater que le chlorure de fer présente une absorption dans le DMF aux alentours de 300 nm, avec un épaulement vers 380 nm. Le ligand absorbe, quant à lui, dans la bande d'absorption du solvant. A température ambiante, aucune évolution de l'absorption n'est à signaler montrant uniquement le spectre du chlorure de fer (Figure 41a). Cependant à 110°C, une nouvelle bande apparait vers 360 nm (Figure 41b). Afin de vérifier si cette bande correspondait à une pré-coordination de la pyridine avec le fer, la même expérience a été tentée avec des ligands pyridines (Figure 41c). Après 20 min à 110°C, une nouvelle bande apparait à 358 nm, similaire à la bande présente dans la Figure 41b, démontrant qu'une étape de coordination du fer(II) par la pyridine du ligand doit avoir lieu.

Cette étude montre ainsi qu'il existe une pré-organisation du ligand à haute température. Cependant, nous ne savons pas si cette étape est nécessaire pour favoriser une isomérisation vers un des deux composés. Pour ce faire, nous avons formé les complexes à différentes températures avec cette étape de pré-mélange de 20 min (Tableau 3).

À l'exception de l'étape initiale de pré-mélange, le protocole de synthèse est similaire à celui suivi pour la synthèse du mélange **C1** précédemment décrite. Ainsi, le ligand est mis en solution dans du DMF avec le chlorure de fer qui est laissé sous agitation pendant 20 minutes à la température T_1. La base, le *tert*-butoxide de potassium, est ajoutée dans le milieu puis le milieu réactionnel est agité pendant 1 heure supplémentaire à la température T_2. L'étape de purification a été, néanmoins, modifiée à haute température. En effet, dans ce cas, le complexe est récupéré plus facilement puisque les impuretés sont solubles à chaud dans le DMF. Ainsi, après l'ajout du KPF_6, une simple filtration suivie d'un lavage est suffisante. Nous nous affranchissons ainsi de la colonne chromatographique nécessaire pour la purification du complexe lorsque la réaction est effectuée à 25ºC.



fac-**C1, [Fe*f*(mImPy)$_3$]$^{2+}$**

Schéma 11 : *Voie de synthèse pour les complexes **C1** à diverses températures de réaction.*

Tableau 3 : *Optimisation des conditions de réaction pour favoriser l'obtention de* **fac-*C1***.

Essai	Température (T_1)	Température (T_2)	Rendement C1	Ratio (*fac*/*mer*)[a]
1	25°C	25 °C	44%	6 : 94
2	50°C	50 °C	40%	20 : 80
3	110°C	110 °C	48%	100 : 0
4	25°C	110°C	40%	100 : 0

[a] *Déterminé par RMN ^{1}H, d'après précision RMN à moins de 5%.*

L'essai 1 correspond à la synthèse initiale que nous avons décrite pour **C1**, où un mélange d'isomères fac/mer 1/14 avait été obtenu (partie II.2.2, page 57). D'après les essais 2 et 3, lorsque l'on réalise la réaction à une température plus élevée, le rendement reste le même. Cependant, il est intéressant de noter le remarquable changement du rapport des isomères *fac*/*mer,* passant respectivement à 1 pour 4 à 50°C à purement facial à 110°C.

Pour déterminer si la formation exclusive de l'isomère facial peut être attribuable à une pré-coordination initiale plus appropriée et non à la température de réaction, un dernier essai a été réalisé. Ainsi, lors de la première étape, le mélange a été agité pendant 20 min à 25°C, et ce n'est qu'après ajout de la base que le milieu a été chauffé à 110°C (essai 4). A nouveau, le complexe formé est exclusivement *fac*, ce qui suggère que la température à cette étape n'a aucune influence sur la distribution finale des ligands autour du métal.

Nous avons tenté d'effectuer l'isomérisation de **C1** à partir du mélange *fac*/*mer* 1/14 obtenu dans l'essai 1. Ce mélange a été mis en solution dans du DMF et chauffé pendant 1h à 110°C. Après précipitation et caractérisation, le produit obtenu est toujours le mélange d'isomères, sans impact sur le ratio.

Comme il a été indiqué précédemment, l'identification des isomères peut se faire facilement en analysant les signaux correspondants aux groupements méthyles. En effet, dans cette zone du spectre, il est plus aisé d'attribuer les pics aux différents isomères. Ainsi, trois pics d'intensités identiques sont obtenus pour l'isomère *mer* pour un seul pic pour le *fac*. Sur

les spectres RMN ^{1}H (Figure 42), le pic du méthyle à 2,96 ppm correspond au composé facial. Nous remarquons bien l'évolution de ce pic entre 25°C (en bleu) et 50°C (en rouge) où le ratio entre isomères passe de 1/14 à 1/4, jusqu'à l'obtention d'un composé purement facial à 110°C (en vert).

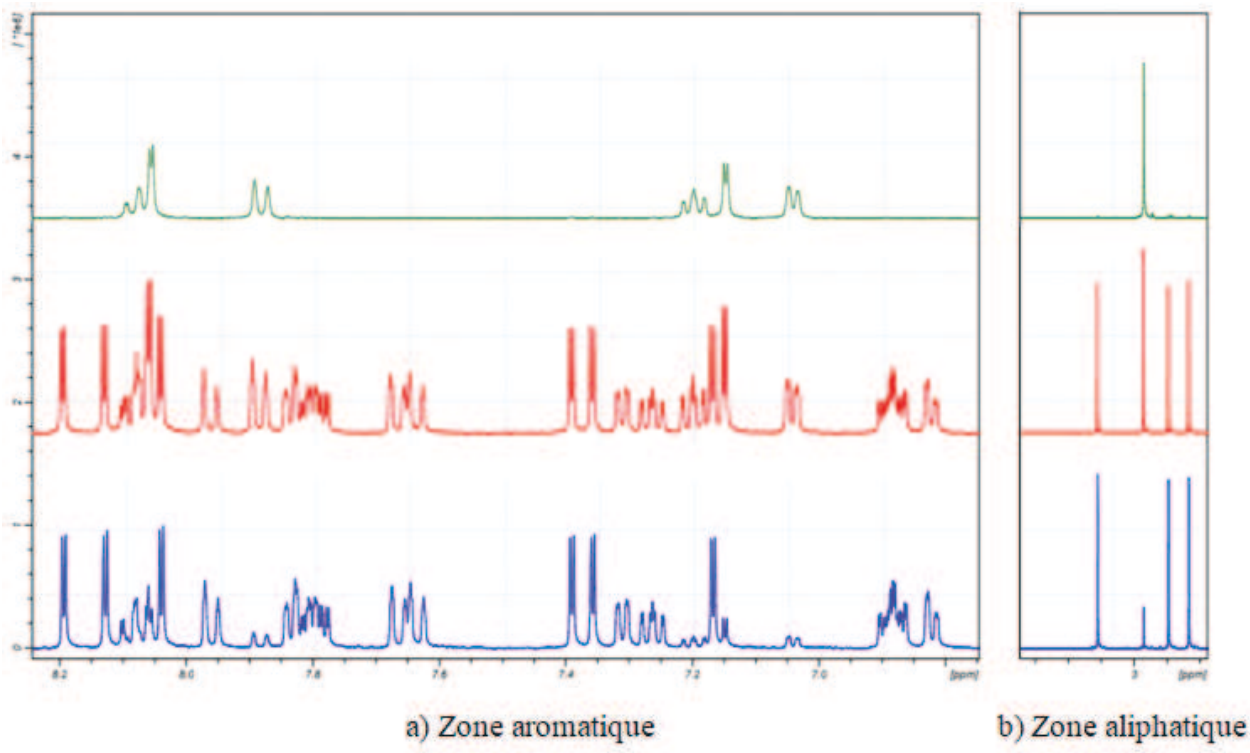


Figure 42 : *Spectres RMN ^{1}H montrant l'évolution du ratio* fac/mer *: à température ambiante en bleu, à 50°C rouge et à 110°C en vert.*

L'isomérisation du complexe nécessite donc de l'énergie, ici de la chaleur, afin d'atteindre le composé *fac*. En effet, le produit thermodynamique, ici le *fac*, est plus stable que le produit cinétique. Cependant à l'heure actuelle, nous ne pouvons être sûrs du mécanisme de réaction. L'isomérisation du complexe *mer* vers le *fac* peut être due à l'influence *trans* entre les liaisons.

II.4. Caractérisations physico-chimiques des complexes

Trois complexes ont été synthétisés : un complexe bidenté **C1**, majoritairement *mer*, un complexe bidenté purement facial ***fac*-C1** et un autre tripodal, **C2** (Figure 43). Afin de comparer les effets de la coordination du ligand bidenté N^C et du ligand tridenté C^N^C et d'évaluer l'influence de la réduction du nombre de carbènes, les complexes ont, dans un premier temps, été étudiés par spectroscopie UV-Vis et par voltamperométrie cyclique, puis par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde.

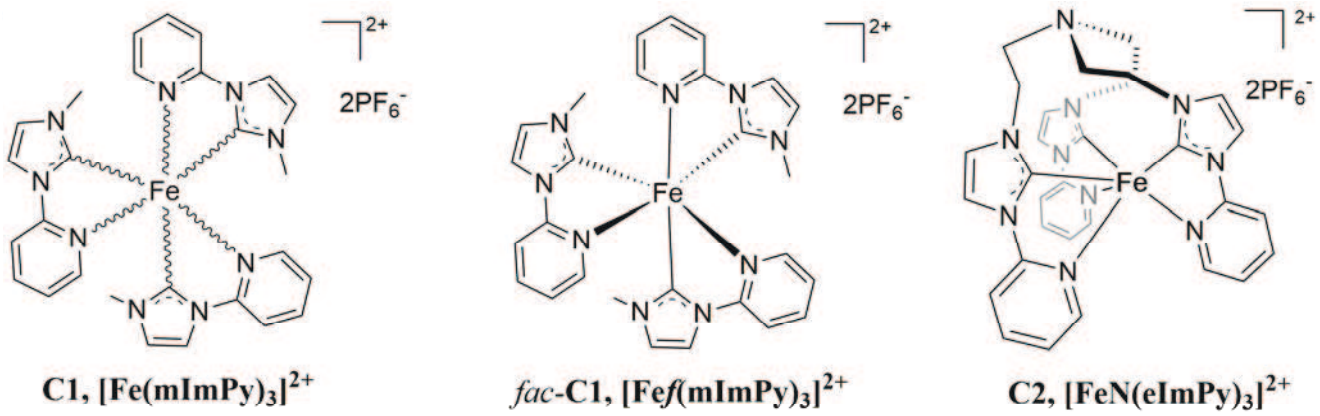


Figure 43 : *Structures des complexes **C1**,* **fac-*C1*** *et **C2**.*

II.4.1. Spectroscopie UV-visible et électrochimie

Les spectres d'absorption UV-visible ont été réalisés dans l'acétonitrile à température ambiante (Figure 44). Par souci de comparaison, le spectre du complexe du fer(II) **C0** portant le ligand tridenté est également montré.

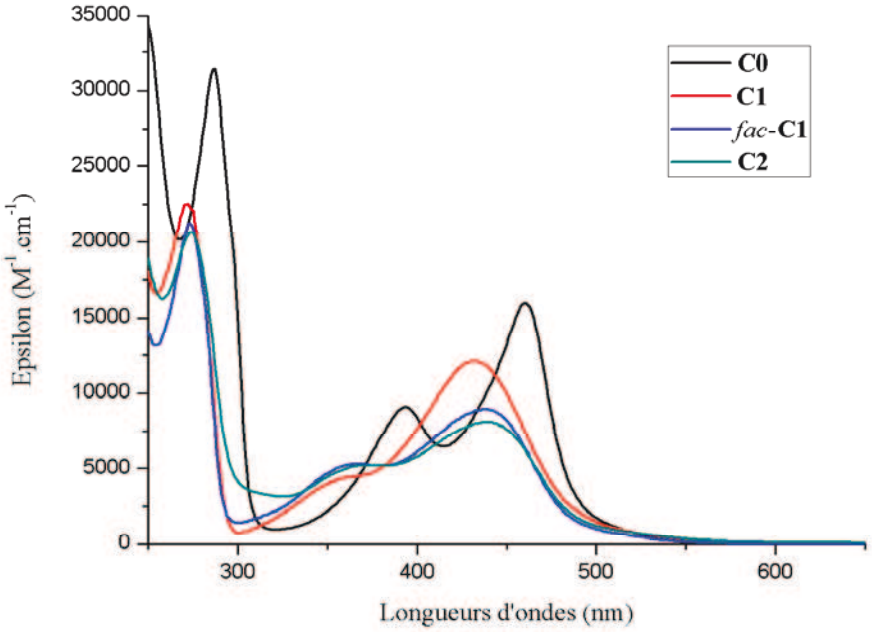


Figure 44 : *Spectre UV-visible des complexes **C0**, **C1**,* **fac-*C1*** *et **C2** dans une solution d'acétonitrile à température ambiante.*

Tableau 4 : *Valeurs d'absorbance maximale et de coefficient d'absorption molaire mesurés dans l'acétonitrile à température ambiante.*

Complexe	$\lambda_{abs\text{-}max}$ (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)
C0	287 393 460	31400 9000 15900
C1 (*fac/mer* 1/14)	272 360 430	26000 5200 12000
***fac*-C1**	273 365 438	21250 5300 9000
C2	273 369 438	19500 4500 8000

Dans tous les cas, les spectres d'absorption montrent des caractéristiques similaires, avec des absorptions dans la région du visible, ce qui justifie bien la coloration intense de ces

composés. Une première bande est observée dans la région proche UV correspondant à une transition π-π* intra-ligand (287 nm pour **C0**, 272 nm pour **C1**, 273 nm pour ***fac*-C1**et 273 nm pour **C2**). Cette légère différence est attribuée à une conjugaison plus étendue pour les ligands de type tridenté que pour les bidentés.

En comparaison avec le spectre d'absorption du ligand **L1**, deux nouvelles bandes apparaissent dans le domaine du visible. D'après la littérature décrivant des complexes de Fe(II) similaires, elles sont attribuables aux transitions de type MLCT. Une première bande à haute énergie est observée à 393 nm (9000 $M^{-1}cm^{-1}$), 360 nm (5200 $M^{-1}cm^{-1}$), 365 nm (5300 $M^{-1}cm^{-1}$) et 369 nm (4500 $M^{-1}cm^{-1}$) respectivement pour **C0**, **C1, *fac*-C1** et **C2**, correspondant à la transition entre le fer et le carbène ($d\rightarrow\pi_{carb}^*$). La deuxième bande MLCT plus intense (ε > 10000 $M^{-1}cm^{-1}$pour **C0**, **C1** et ***fac*-C1**, 8000 $M^{-1}cm^{-1}$pour **C2**) et de plus faible énergie implique quant à elle une transition entre le fer et la pyridine ($d\rightarrow\pi_{py}^*$).

Comme nous pouvons le constater, l'utilisation des ligands bidentés provoque un décalage des spectres vers le bleu par rapport aux ligands tridentés pouvant être attribuable à une augmentation d'énergie du niveau π* du ligand.

Cependant, il est à noter un léger décalage vers le rouge pour les complexes faciaux ***fac*-C1** et **C2** par rapport à **C1**.

Les propriétés redox des complexes ont également été étudiées par voltampérométrie cyclique. Un montage à trois électrodes a été utilisé : une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS), une contre-électrode et une électrode de travail en platine. Les voltampérogrammes ont été tracés dans l'acétonitrile avec et de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium 0,1 M comme électrolyte support. Le couple redox Fc^+/Fc a été utilisé comme référence interne. Les résultats ont été consignés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : *Potentiels d'oxydation et de réduction des différents complexes.*

Complexe	$E_{ox1/2}$ (V/ECS)[a]	E_{red}(V/ECS)[a]	ΔE(V)[b]
$[Fe(tpy)_2]^{2+}$	1,13 (rev)[21]	-1,20[82]	2,33
$[Fe(bpy)_3]^{2+}$	1,05 (rev)[22]	-1,30[83]	2,35
C0	0,71 (rev)[39]	-2,00 (irrev)[39]	2,71
C1	0,67(rev)	-1,88 (irrev) -1,93 (irrev)	2,55 2,60
***fac*-C1**	0,69 (rev)	-1 ,94 (irrev)	2,63
C2	0,63 (rev)	-1,99 (irrev) -2,10 (irrev)	2,62 2,73

[a] Premier potentiel d'oxydation (ΔEp/mV) standardisé par rapport à Fc^+/Fc comme référence interne et converti par rapport à ECS en ajoutant 0,38 V ($E_{1/2}Fc^+/Fc$ vs ECS). Enregistré à 100 mV/s avec Bu_4NPF_6 (0,1M) ajouté à l'électrolyte. [b] Bande interdite électrochimique ($\Delta E = E_{1/2ox} - E_{red}$)

Au vu de ces résultats, nous pouvons constater que tous les complexes affichent une seule vague d'oxydation mono-électronique et réversible attribuable à l'oxydation du fer(II) en fer(III). En prenant comme référence les valeurs de $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ (E_{ox} = 1,13 V) et $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ (E_{ox} = 1,05 V), les valeurs sont plus faibles pour l'ensemble des complexes NHC et, en conséquence, leurs niveaux HOMO sont d'énergie supérieure. Il est également à noter les potentiels légèrement plus bas pour les complexes bidentés (E_{oxC1} = 0,67 V, $E_{oxfac\text{-}C1}$ = 0,69 V et E_{oxC2} = 0,63V) par rapport au complexe tridenté (E_{oxC0} = 0,71 V). Ainsi, le transfert électronique est facilité pour les complexes bidentés.

Concernant le domaine des potentiels négatifs, les différences sont plus notables parmi les différents complexes. D'une part, les deux complexes à base de carbènes ont des potentiels

[82] J. M. Rao, M. C. Hughes, D. J. Macero, *Inorg. Chim. Acta.* **1976**, *16*, 231.
[83] D. Moulin Cabral, P. Howlett, D. R MacFarlane, *Electrochimica Acta* **2016**, *220*.

de réduction irréversibles vers -2,00 V, des potentiels très inférieurs à ceux de **$[Fe(bpy)_3]^{2+}$** (E_{red} = -1,30 V) et **$[Fe(tpy)_2]^{2+}$** (E_{red} = -1,20 V), lesquels ont des processus réversibles. Dans tous les cas, ce processus correspond à la réduction du ligand. Néanmoins, deux processus mono-électroniques sont mis en jeu pour **C1**, ***fac*-C1**et **C2**, contrairement à **C0** qui n'en possède qu'un.

Afin de comprendre comment évoluent les différents niveaux d'énergie des niveaux HOMO et LUMO, un diagramme peut être construit grâce aux différents potentiels d'oxydation et de réduction (Figure 45).

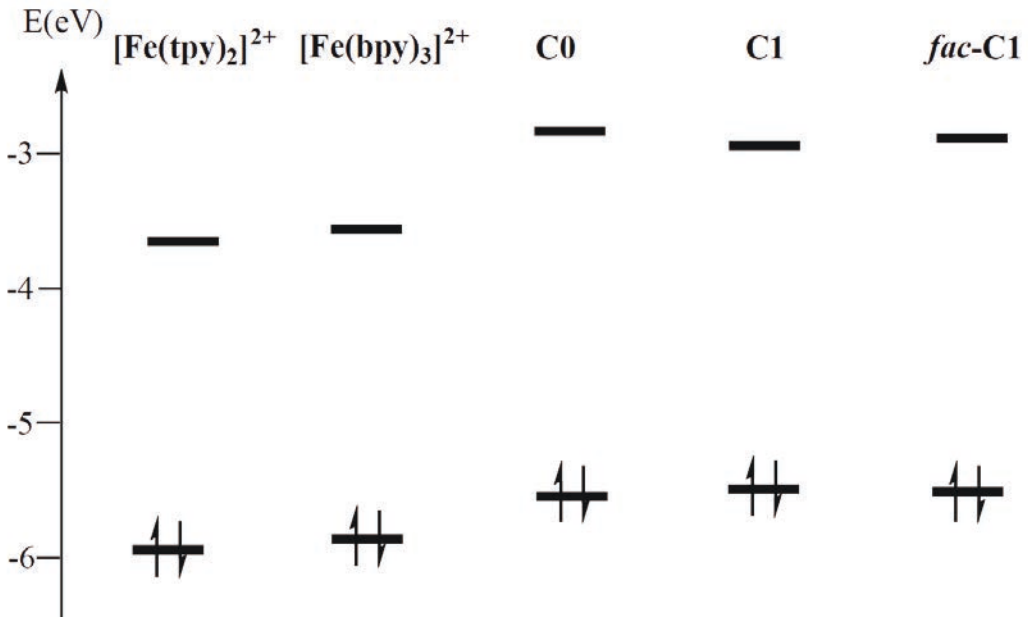


Figure 45 : *Niveaux énergétiques de la HOMO et LUMO pour les complexes.*

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'oxydation concerne le noyau métallique et donc, la capacité à enlever un électron du niveau t_{2g}. Comparons dans un premier temps les systèmes polypyridines et ceux contenant des NHCs. Le potentiel d'oxydation du fer est approximé comme étant le niveau HOMO du complexe. Le positionnement du niveau t_{2g} est fonction de l'interaction ligand–métal. Ainsi, les systèmes polypyridines contiennent des liaisons σ-donneurs et π-accepteurs qui stabilisent fortement le niveau t_{2g}. Par ailleurs, les ligands carbènes introduits permettent d'établir des liaisons de type

fondamentalement σ-donneur. Ces groupements donc n'ont pas d'effet de stabilisation du niveau t_{2g}, ce qui correspond bien à des niveaux de HOMO plus élevés.

Le niveau énergétique LUMO est quant à lui associé à une orbitale π*, ici centré sur le ligand. La stabilisation de ce niveau est fonction de la délocalisation des électrons. Un ligand possédant un système π très délocalisé permet de stabiliser le niveau et induire une réduction plus facile. Les systèmes polypyridines possèdent une délocalisation plus étendue entrainant une diminution du niveau énergétique de la LUMO. Il est cependant à noter que les mesures en voltampérométrie ne traduisent pas systématiquement ce phénomène car les vagues sont irréversibles. Ainsi, il est nécessaire de prendre en compte une contribution cinétique dans les mesures effectuées en réduction.

Ensuite, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux différences entre les ligands tridentés NHC (**C0**) et bidentés NHC (**C1**, ***fac*-C1** et **C2**), lesquels possèdent un nombre différent d'unités pyridine et carbène. De faibles écarts sont observés entre ces complexes, environ 0,07 eV pour les HOMO et 0,04 eV pour les LUMO. Cependant, les composés sont difficilement comparables car leurs géométries, et donc les longueurs de liaisons métal–ligand sont différentes. Ainsi, une assignation des différents effets en fonction de la géométrie est difficile.

Cependant, les complexes **C1** et ***fac*-C1**, bidentés, peuvent être comparés. Ils possèdent des propriétés redox légèrement différentes en raison des variations de géométrie (Figure 46). Dans le cas de l'isomère facial , ***fac*-C1**, les longueurs des trois liaisons Fe–N et Fe–C sont identiques respectivement 2,063Å et 1,930Å (Tableau 6). En effet, le carbène et l'azote pyridinique seront toujours en *trans* l'un de l'autre. A l'inverse pour **mer-C1**, deux carbènes seront en *trans* l'un de l'autre ainsi que deux azotes pyridiniques, modifiant ainsi leurs longueurs en raison de l'influence *trans*. En effet, les liaisons de type σ-donneurs vont avoir tendance à repousser la liaison lui fesant face. Ainsi, la longueur des deux liaisons Fe–C, se trouvant face à face, va croître et atteindre une longueur de 1,975Å. Cette augmentation de la longueur de liaison va entrainer une diminution de la longueur Fe–N (2,030 Å).



Figure 46 : *Structures des isomères (a) facial et (b) méridional.*

Tableau 6 : *Longueurs de liaisons de* **fac-*C1*** *et* **mer-*C1*** *calculées au niveau de théorie B3LYP/6-31+G(d,p).*

***Fac*-C1**	
Paramètre	**Valeur**
Fe–N1	2,061 Å
Fe–N2	2,065 Å
Fe–N3	2,062 Å
Fe–C1	1,929 Å
Fe–C2	1,933 Å
Fe–C3	1,941 Å

***Mer*-C1**	
Paramètre	**Valeur**
Fe–N1	2,028 Å
Fe–N2	2,032 Å
Fe–N3	2,071 Å
Fe–C1	1,928 Å
Fe–C2	1,979 Å
Fe–C3	1,969 Å

Ainsi, l'augmentation de la longueur de deux liaisons Fe–C au sein de l'isomère *mer* entraine une diminution de l'effet σ-donneur du carbène vers le métal. Cette éloignement diminue la possibilité de rétro-donation π vers le carbène. Donc l'oxydation du fer dans l'isomère *mer* sera légérement favorisée par rapport à l'isomère *fac*. Le raccourcissement de la longueur de liaison Fe–N de liaison permet, quant à elle, une réduction plus facile du ligand. Cette mise en évidence explique bien les différences observées entre les propriétés oxydo-réductrices des deux isomères.

Cette légère modulation induit également une variation au niveau du spectre UV-visible ainsi que des potentiels électrochimiques.

Enfin, une différence plus importante est à signaler entre les complexes bidentés et le complexe **C2**. Nous observons une déstabilisation plus importante des niveaux centrés sur le

métal permettant d'obtenir un potentiel d'oxydation plus bas. Ces résultats peuvent s'expliquer par des effets électroniques et de solvatation différentes dus à une structure rigide sous forme d'hémicage.[84]

II.4.2. Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde

Afin d'évaluer la dynamique de l'état excité des différents complexes, la spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde est utilisée en raison de la désexcitation ultra-rapide que ce type de complexes possède. En collaboration avec l'équipe de S. Haacke à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS, Université de Strasbourg, UMR CNRS 7504) dans le cadre du projet ANR Photiron , les mesures ont été effectuées grâce à la technique pompe-sonde ou « pump-probe ».

II.4.2.1. Technique pompe-sonde

La spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde s'intéresse aux interactions sur une échelle de temps extrêmement courte, de l'ordre de 10^{-15} secondes. Une technique pompe-sonde a été utilisée afin de déterminer le comportement de la molécule à l'état excité et d'estimer par la suite la durée de vie des états excités. Le dispositif est schématisé dans la Figure 47.

[84] F. Barigelletti, L. De Cola, V. Balzani, P. Belser, A. Von Zelewsky, F. Voegtle, F. Ebmeyer, S. Grammenudi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4662.

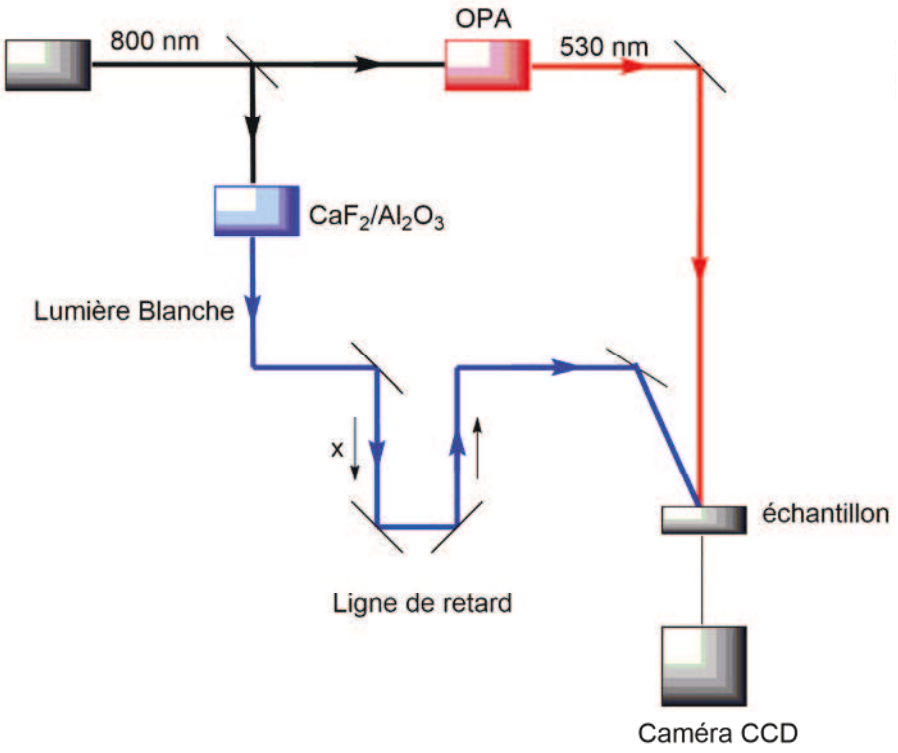


Figure 47 : *Schéma du dispositif pompe-sonde. Exemple d'excitation de l'échantillon à 530 nm.*

Le principe de la spectroscopie d'absorption transitoire repose sur un système de laser qui va exciter puis collecter les informations. Ainsi, une impulsion laser est émise à 800 nm se scindant en deux après le passage d'une première lentille. Le premier faisceau passe à travers une lentille OPA qui transforme sa longueur d'onde afin de pouvoir exciter la molécule à la longueur d'onde désirée (faisceau rouge). Ce faisceau correspond à la pompe. Le second faisceau passe quant à lui à travers une lentille CaF_2/Al_2O_3 qui le transforme en lumière blanche (faisceau bleu). La lumière blanche passe dans un système de lentilles, appelé ligne de retard, qui permet de retarder le faisceau sur l'échantillon correspondant à la sonde. La ligne de retard est mobile et possède un pas de 1 µm. Ce faisceau arrive donc après la pompe en fonction du retard imposé et permet de déterminer l'absorption de l'état excité de la molécule. Dans le dispositif utilisé à Strasbourg, le pas minimal en temps est de 13 fs. Une fois arrivé sur l'échantillon, une caméra CCD permet la collecte du spectre d'absorption.

II.4.2.2. Spectres d'absorptions transitoires

Les spectres d'absorption transitoire des complexes **C1** et **C2** ont été mesurés dans l'acétonitrile à une longueur d'onde d'excitation de la pompe de 400 nm avec des pulsations d'environ 50 fs.

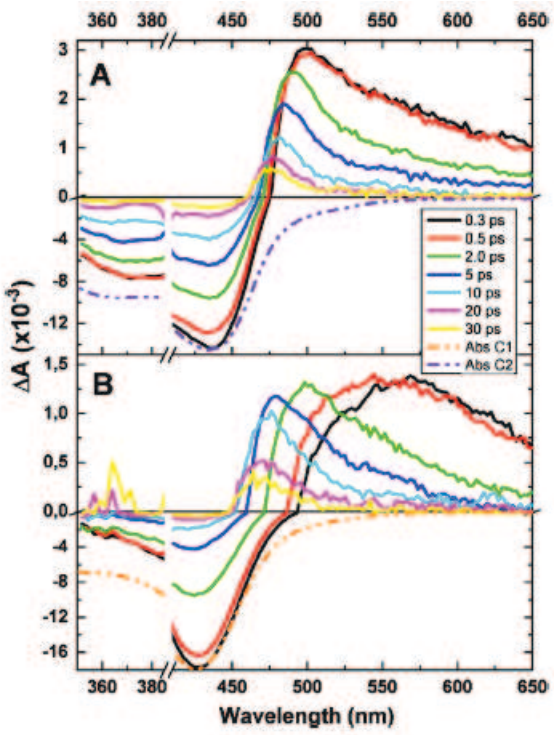


Figure 48 : *Spectres d'absorption transitoire de (a)* ***C2*** *et (b)* ***C1*** *dans l'acétonitrile après excitation à 400nm.*

Sur les spectres de la Figure 48, deux types de bandes sont observés :

- Les bandes négatives correspondent au GSB (Ground State Bleaching), lesquelles montrent la décroissante de la population de l'état fondamental.

- Les bandes positives correspondent quant à elles à l'absorption à l'état excité (ESA), étant associées au peuplement de l'état excité de la molécule.

Le spectre obtenu est une résultante des différents états de la molécule montrant ainsi que la population des états est différente en fonction des longueurs d'ondes.

Il y a une forte ressemblance entre les spectres des deux complexes. L'une des principales différences est un ratio plus petit de l'amplitude de la bande ESA vs GSB (1 : 10) ainsi qu'une évolution plus prononcée pour l'ESA du complexe **C1** dans les durées les plus courtes.

Ainsi, une bande de blanchissement est observée entre 300 et 500 nm pour **C1** avec deux pics à 425 et 360 nm et entre 300 et 475 nm pour **C2** avec deux pics à 427 et 364 nm. En dehors de cette bande, l'intensité du GSB par rapport à ESA est réduite d'un 25% à cause d'une ESA cachée. Par ailleurs, le signal positif et large à partir de 500 nm pour **C1** et de 475 nm pour **C2** est attribuable à l'ESA, et en particulier au peuplement des niveaux MLCT. Ce signal devient plus étroit et très déplacé vers le bleu pour les longues durées. Cependant, la variation de l'ESA est bien plus prononcée pour **C1** (allant à 450 nm à 30 ps) que pour **C2** (allant à 460 nm à partir 5 ps). Dans les deux complexes, le maximum d'absorbance est atteint pour 0,3–0,5 ps, puis le signal diminue jusqu'à obtenir un signal qui n'évolue plus à partir de 20 ps. Nous notons également l'absence d'absorption intense et étroite à faible longueur d'onde, ce qui indique clairement que les états $^5T_2$ ont été suffisamment déstabilisés par les ligands carbènes coordinés pour ne pas être peuplés.

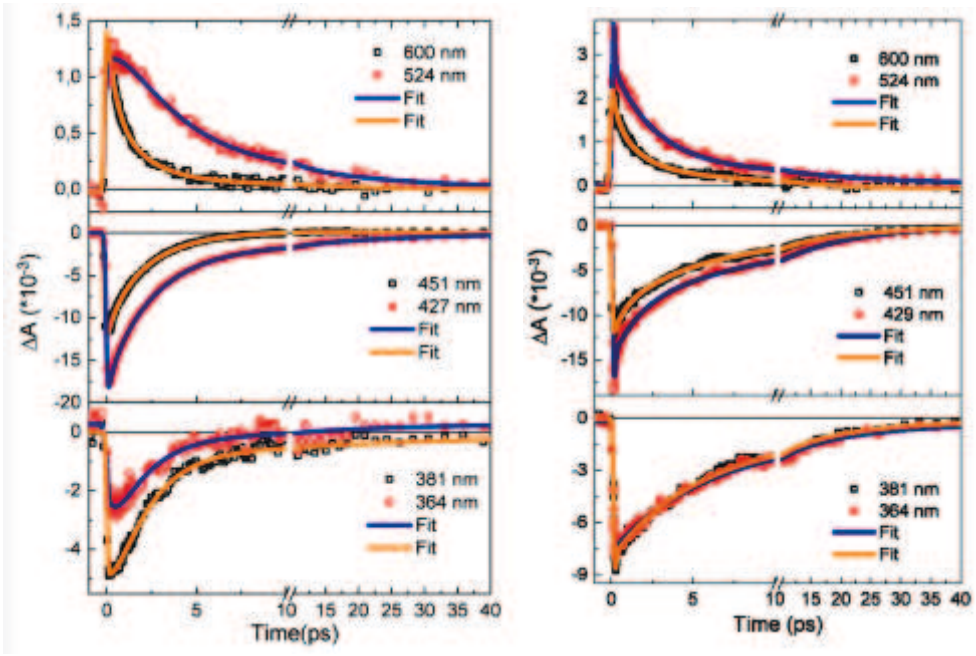


Figure 49 : *Courbes de décroissance d'absorption en fonction du temps du complexe (a)* ***C1*** *et (b)* ***C2*** *: Courbe ESA en haut, courbe principal GSB au centre, courbe GSB aux longueurs d'ondes courtes en bas.*

En raison des remarquables déplacements spectraux s'accompagnant d'une variation de la largeur des bandes, une interprétation globale du processus de désexcitation n'est pas possible. Ainsi, l'évolution spectrale a été étudiée indépendamment dans les trois régions identifiées précédemment (ESA à >475nm, GSB et GSB à <410nm), ce qui a conduit à déterminer 3 durées de vie (Figure 49). De plus, cette analyse a permis de déduire que $\tau_2$etτ_3 doivent être associées à deux états différents.

Les durées de vies obtenues sont similaires pour le mélange *fac*/*mer* **C1** et **C2** (Tableau 7). D'abord, une première décroissance très rapide τ_1 est obtenue de l'ordre de 0,2–0,5 ps, suivie par deux autres τ_2 (2–3 ps pour **C1**, 3–4 ps pour **C2**) et τ_3 (15–20 ps).

Tableau 7 : *Durées de vie des états excités pour les complexes **C1** et **C2**.*

Durée de vie	C1 (ps)	C2 (ps)
τ_1	0,2–0,5	0,2–0,5
τ_2	2–3	3–4
τ_3	15–20	15–20

En comparant ces résultats avec le complexe analogue tridenté, la durée de vie de **C1** et **C2** (15–20 ps) est supérieure à celle du complexe **C0** (9 ps).[30] Plus important encore, le comportement semble être différent. En effet, il a été décrit que le complexe **C0** possède un processus de relaxation de type séquentiel mettant en jeu deux composantes (Figure 50). Après le peuplement de l'état MLCT, une première désexcitation est attribuée à la relaxation vibrationnelle de l'état excité ^{1}MLCT vers un état ^{3}MLCT grâce à un croisement intersystème avec une durée de vie τ_1. Puis une deuxième composante τ_2 caractérise le retour à l'état fondamental ^{1}GS. Ce dernier processus est de l'ordre de 9 ps.

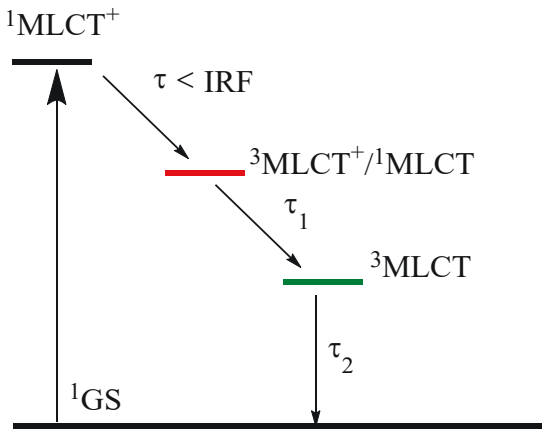


Figure 50 : *Relaxation de l'état excité pour le complexe **C0**.*

Les complexes portant des ligands bidentés possèdent, eux, trois composantes pour la durée de vie de l'état excité. Suite à l'excitation de la molécule, le niveau ^{1}MLCT est peuplé et sa désexcitation est caractérisée par τ_1 de façon similaire à **C0**. La question qui se posait

alors était de déterminer si τ_2 correspondait à un état X intermédiaire dans une séquence de désexcitation linéaire vers l'état Y, auquel τ_3 serait associée (Figure 51a). Néanmoins, τ_2 ainsi que τ_3 contribuent au retour à l'état fondamental, ce qui est en contradiction avec un modèle séquentiel. En conséquence, un modèle de type parallèle a été proposé pour expliquer la relaxation des complexes bidentés (Figure 51b).

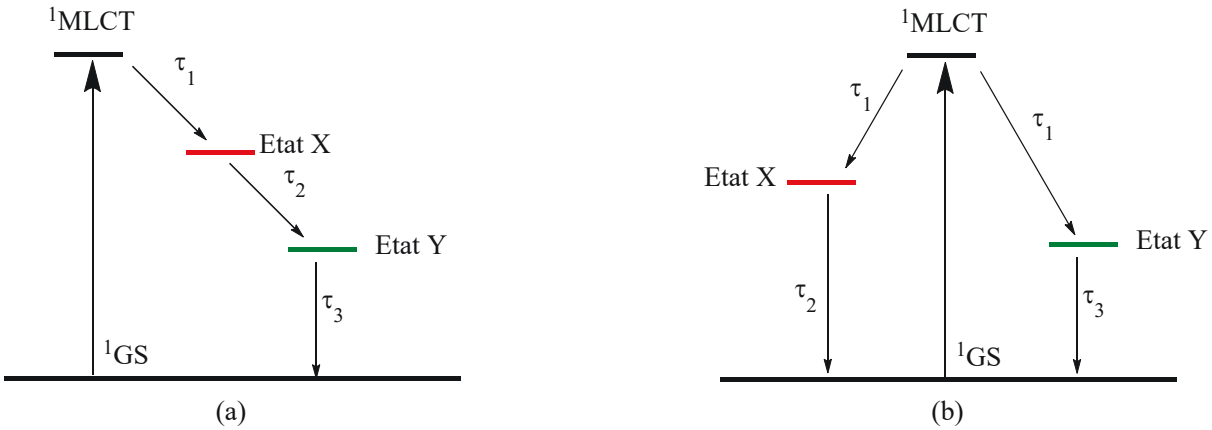


Figure 51 : *Voies de relaxation possibles pour l'état excité : (a) séquentielle et (b) parallèle.*

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé trois nouveaux complexes à base de ligands bidentés 2-(1*H*-imidazol-1-yl)pyridine. La dissymétrisation du ligand entraîne la formation d'un mélange d'isomères *fac*/*mer* lors de la complexation du fer(II). Les résultats théoriques ont prédit des propriétés photophysiques plus favorables pour l'isomère facial en vue d'une possible application en tant que photosensibilisateur et en particulier une désexcitation plus lente de l'état excité,

Dans le but d'obtenir cet isomère, deux voies ont été explorées. Dans un premier temps, le design moléculaire nous a amenés à synthétiser un ligand tripodal organisé autour d'une plateforme centrale rigide. Puis nous avons modifié les conditions de réaction en augmentant la température afin d'obtenir sélectivement l'isomère purement facial. La sélectivité est probablement due à l'influence *trans* de la liaison Fe–C (carbène).

D'après les caractérisations photophysiques et électrochimiques, nous avons pu mettre en évidence une interaction plus favorable des ligands bidentés par rapport aux ligands tridentés avec le métal. En effet, des durées de vies de l'état excité plus longues sont obtenues probablement en raison d'une déstabilisation plus importante des niveaux MC, malgré la perte d'une unité NHC. Ainsi, la géométrie globale du complexe bidenté, plus optimale, compense cette perte. Cependant, il est à noter une absorption un peu déplacée vers le bleu lors du passage vers les ligands bidentés.

Il est également à noter une légère différence entre les deux composés purement faciaux, ***fac*-C1** et **C2**, surtout au niveau des potentiels redox. En effet, la rigidité de ligand tripodal contribue à la rigidification de la structure du complexe qui modifie les propriétés du complexe.

II.6. Matériels et méthodes

II.6.1. Généralités

Tous les solvants anhydres utilisés sont commerciaux. Les réactions sous irradiation microondes ont été réalisées avec un Anton Paar Monowave 450 équipé d'une sonde de température infrarouge non invasive.

Les réactions ont été systématiquement vérifiées par analyse CCM sur des plaques Alugram SIL G / UV254 (Macherey-Nagel) avec des taches visualisées par la lumière UV. La purification des bruts réactionnels a été réalisée par chromatographie sur colonne de gel de silice Merck type 60 (230-400 mesh).

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Advance 400 à 400 MHz. Le $CDCl_3$-d, DMSO-d_6 et ACN-d_3 sont les solvants deutérés utilisés. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport aux références internes, qui sont dans notre cas le solvant deutéré. Les abréviations suivantes sont employées pour caractériser la multiplicité des signaux : *s* pour singulet, *d* pour doublet, *t* pour triplet, *m* pour multiplet, *dd* pour doublet de doublet. Les mesures de spectrométrie de masse haute résolution ont été effectuées à l'aide d'un Bruker micrOTOF-Q spectrometer.

Les spectres électroniques d'absorption UV -Visible ont été enregistrés sur un appareil Varian Cary E.

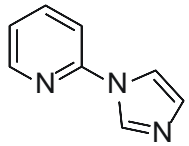
Les voltampérométries cycliques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat PST006 Radiometer. Un montage à trois électrodes a été utilisé : une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS), une contre-électrode et une électrode de travail en platine. Les voltampérogrammes ont été tracés dans l'acétonitrile avec de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium 0,1 M comme électrolyte support. Le couple redox Fc^+/Fc a été utilisé comme référence interne.

Les durées de vie de l'état excité ont été réalisées à l'IPCMS de Strasbourg par Absorption Transitoire Femtosecond. Les mesures ont été réalisées dans l'acétonitrile ou le méthanol par excitation pompe sonde à une longueur d'onde choisie spécifiquement pour chaque complexe et pulsée à 50 fs. Le faisceau initial de 800 nm passe à travers une lentille OPA pour obtenir le faisceau de la pompe et à travers un cristal CaF_2/Al_2O_3 pour obtenir la lumière blanche de la sonde. La ligne de retard possède un pas de 13 fs. Les mesures de 300 à 700 nm one été réalisées par un Peltier-cooled high-speed charge-coupled devide (CCD) couplé à un spectrométre UV-Visible.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 (révision D.01). Les géométries d'équilibre S_0 et Q_1 de C1 ont été obtenues avec la méthode standard DFT/B3LYP, alors que les optimisations et les MEP de l'état T_1 ont été réalisées en utilisant la méthode sans restriction DFT/HCTH407 (ci-après DFT/HCTH). Cependant, les états S_1 et T_2 ont été optimisés au niveau TD-DFT/HCTH. Les énergies de tous les états électroniques rapportés et discutés ont été obtenues au même niveau théorique, en utilisant la méthode TD-DFT/HCTH en plus des géométries optimisées en utilisant les méthodologies décrites ci-dessus. Les profils photochimiques présentésdans la Figure 35 ont été construits en combinant des calculs MEP (en relaxant l'état T_1) à partir de la géométrie $S_{1(min)}$ (^{1}MLCT) (coordonnée nucléaire = 4,0) et de $Q_{1(min)}$ (coordonnée nucléaire = 67,0). Les deux calculs MEP ont abouti à la structure $T_{1(min)}$ (^{3}MC) (coordonnée nucléaire = 31,5), identifiée dans un calcul séparé utilisant l'algorithme d'optimisation standard. Dans tous les calculs TD-DFT, l'approximation de Tamm-Dancoff et la fonction de base 6-31+G(d,p) ont été utilisés. Les effets de solvant (acétonitrile) ont été inclus dans tous les calculs d'optimisation et d'énergie à l'aide de la méthode du modèle de continuum polarisable (PCM), utilisant les paramètres par défaut de Gaussian 09.

II.6.2. Synthèses et caractérisations des ligands

2-(1*H*-imidazol-1-yl)pyridine :

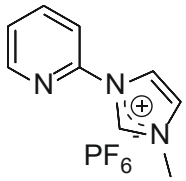


Dans un ballon de 100 mL sont ajoutés la fluoropyridine (3g, 30,9 mmol), l'imidazole (6,315 g, 92,7 mmol) et le carbonate de potassium (8,566 g, 61,84 mmol). Le mélange est chauffé à 180°C pendant 18h. De l'eau (30mL) est ajoutée et le produit est extrait avec 3 x 15mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée 3 fois avec 20 mL d'une solution de Na_2CO_3 saturée, séchée avec MgSO4 et évaporée sous pression réduite.

Rdt : 98%

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$-d) : δ = 8.50 (ddd, J = 0.80, 1.80, 4.80 Hz, 9H), 8.36 (s, 1H), 7.84 (dt, J = 2.00, 7.50 Hz, 1H), 7.66 (t, J = 1.38 Hz, 1H), 7.37 (td, J = 0.94, 8.18 Hz, 1H), 7.26 (ddd, J = 0.80, 4.80, 7.30 Hz, 1H), 7.22 (t, J = 1.00 Hz, 1H) ppm.

Ligand L1 :

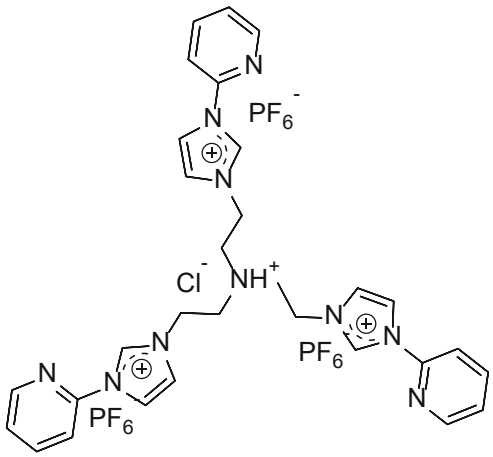


Dans un tube à micro-ondes, la 2-(1*H*-imidazol-1-yl)pyridine (200 mg , 1,38 mmol) et un excès de iodométhane (0,85 mL, 13,8 mmol) sont dissous dans 1 mL d'acétonitrile. Le mélange est ensuite chauffé à 85°C et 50W pendant 1h. Après refroidissement, une solution de KPF_6 saturée est ajoutée. Le solide ainsi formé est filtré, lavé avec 2x10mL d'une solution de KPF_6 saturée et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 64%

RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 10.01, (s, 1H), 8.65 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.8 Hz, 1H), 8.50 (t, J = 2.0 Hz, 1H), 8.22 (td, J = 7.6, 2.0 Hz, 1H), 7.99 (dt, J = 13.6 Hz, 1H), 7.94(t, J = 1.8 Hz, 1H), 7.65 (ddd, J = 7.6, 5.0, 0.8 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H) ppm.

Ligand L2 :



Dans un tube à micro-ondes, la tri(chloroéthyl)amine (100 mg, 0,41 mmol) et la 2-(1*H*-imidazol-1-yl)pyridine (362 mg, 2,46 mmol) sont dissous dans 2 mL d'isopropanol. Le mélange est ensuite chauffé à 160ºC et 70W pendant 1h. Après évaporation du solvant, le mélange est dissous dans l'eau puis une solution saturée de KPF_6 est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec du diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 98%

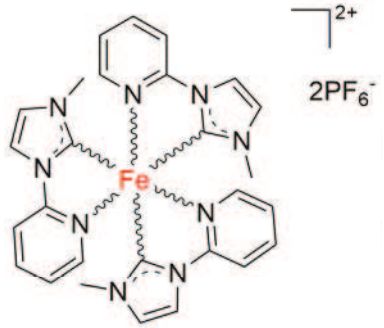
RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 9.92 (s, 3H), 8.56 (dd, J = 4.8, 1.0 Hz, 3H), 8.44 (t, J = 2.0 Hz ,3H), 8.18 (td, J = 7.6, 2.0 Hz ,6H), 7.92–7.89 (m, 6H), 7.62 (dd, J = 7.6, 4.8 Hz, 3H), 4.40 (t, J = 6.0 Hz, 6H), 3.17 (t, J = 6.0 Hz, 6H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO-d_6) : δ = 149.2, 146.1, 140.6, 135.0, 125.2, 132.7, 119.0, 113.9, 51.3, 46.4 ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{30}H_{33}F_{18}N_{10}P_3$: 823.2168, trouvée 823.2258.

II.6.3. Synthèses et caractérisations des complexes

Complexe C1 $[Fe(mImPy)_3]^{2+}$:



Méthode classique : Dans un schlenk sous argon sont ajoutés le ligand (600 mg, 1,97 mmol) et $FeCl_2$ (82 mg, 0,65 mmol). Le mélange est solubilisé dans 6 mL de DMF anhydre. Le *tert*-butoxyde de potassium (243 mg, 2,16 mmol) est ensuite ajouté grâce à un tube à addition. La solution rouge/noire résultante est agitée pendant 10min. Après évaporation du DMF, le résidu obtenu est purifié sur colonne avec un mélange eau/acétone/KNO_3 (6/3/1) comme éluant. Les fractions rouges sont évaporées puis une solution de KPF_6 saturée y est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec 2 x 5 mL de diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 44%

Méthode avec pré-mélange : Dans un schlenk sous argon sont ajoutés le ligand (600 mg, 1,97 mmol) et $FeCl_2$ (82 mg, 0,65 mmol). Le mélange est solubilisé dans 6 mL de DMF anhydre, chauffé à 50°C (ou 110°C) et agité pendant 20 min. Le *tert*-butoxyde de potassium (243 mg, 2,16 mmol) est ensuite ajouté grâce à un tube à addition. La solution rouge/noire résultante est agitée pendant 1 heure à 50°C (ou 110°C). Une solution de KPF_6 saturée y est ajoutée. Le solide est filtré à chaud, lavé avec 2 x 5 mL de diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 40% (si T = 50°C) ou 44% (si T = 110°C)

***Mer*-C1 : RMN ^{1}H** (400 MHz, ACN-d_3) : δ = 8.22 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.11–8.08 (m,1H), 8.06 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 8.3 Hz , 1H) 7.87–7.80 (m, 3H), 7.69 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 5.8, 0.6 Hz, 1H), 7.29 (td, J = 5.6, 1.2 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.91–6.89 (m, 2H), 6.85–6.83 (dd, J = 5.8, 0.7 Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.82 (s, 3H), 2.70 (s, 3H) ppm.

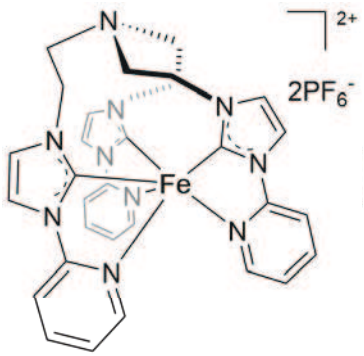
RMN ^{13}C (100 MHz, ACN-d_3) : δ = 209.5, 205.1, 204.5, 157.1, 156.3, 155.9, 155.7, 155.3, 152.5, 141.5, 140.2, 139.1, 129.0, 128.9, 128.8, 124.7, 123.4, 122.7, 118.9, 118.0, 117.8, 113.2, 112.4, 112.1, 37.0, 36.0, 35.8 ppm.

***Fac*-C1** : **RMN ^{1}H** (400 MHz, ACN-d_3) : δ = 8.11 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 8.11–8.06 (m,1H), 7.91 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.24–7.21 (m, 1H), 7.18 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.07 (dd, J = 5.7, 0.7 Hz, 1H), 2.97 (s, 3H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, ACN-d_3) : δ = 200.3, 151.1, 140.7, 128.5, 124.1, 118.2, 112.9, 36.7ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{27}H_{27}FeN_9^{2+}$: [M – 2PF_6] 266.5864, trouvée 266.5873.

Complexe C2 $[FeN(eImPy)_3]^{2+}$:



Dans un schlenk sous argon sont ajoutés le ligand (400 mg, 0,42 mmol) et $FeCl_2$ (40 mg, 0,38 mmol). Le mélange est solubilisé dans 15mL de DMF anhydre. Le *tert*-butoxyde de potassium (281 mg, 2.50 mmol) est ensuite ajouté grâce à un tube à addition. La solution rouge/noire résultante est agitée pendant 10min. Après évaporation du DMF, le résidu obtenu est purifié sur colonne avec un mélange eau/acétone/KNO3 (10/3/1) comme éluant. Les fractions rouges sont évaporées puis une solution de KPF_6 saturée y est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec 2x5 mL de diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 15%

RMN ^{1}H (400 MHz, ACN-d_3) : δ = 8.16 (s, 3H), 8.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H), 7.90 (dd, *J* = 8.6 Hz, 3H), 7.21–7.18 (m, 6H), 7.04 (d, *J* = 5.6 Hz, 3H), 3.60 (d, *J* = 14.6 Hz, 3H), 3.14 (d, *J* = 13.6 Hz, 3H), 2.84 (t, *J* = 14.6 Hz, 3H), 1.95 (t, 3H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, ACN-d_3) : δ = 207.5, 154.6, 150.7, 140.2, 127.2, 123.7, 119.2, 112.6, 63.8, 52.9 ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{30}H_{30}FeN_{10}^{2+}$: $[M - 2PF_6]$ 293.0997, trouvée 293.1020.

Chapitre III

Modulation des propriétés électroniques du noyau carbénique

III. Modulation des propriétés électroniques du noyau carbénique

III.1. Introduction

L'influence de plusieurs paramètres sur les caractéristiques physico-chimiques et photophysiques des complexes de fer(II) a été mise en évidence dans le chapitre précédent. Ainsi, les ligands NHC ont un rôle primordial pour obtenir des photo-sensibilisateurs organoferreux à longue durée de vie. En effet, il vient d'être montré que les ligands bidentés Py–NHC conduisent à un bon compromis entre le nombre de carbènes, permettant de déstabiliser les niveaux énergétiques du fer, et l'amélioration globale de la géométrie du complexe.

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes focalisés sur un seul type de ligand carbénique : l'imidazol-2-ylidène. Cependant, il existe des nombreux dérivés carbéniques dans la littérature.[85,86,87,88] Par exemple, par rapport à l'imidazol-2-ylidène, nous pourrions introduire trois hétéroatomes dans la structure comme le triazol-5-ylidène (Figure 52a), différents hétéroatomes comme l'oxygène (oxazol-2-ylidène) (Figure 52b) ou le soufre (thiazol-2-ylidènes) (Figure 52c), avoir une structure partiellement saturée (imidazolidin-2-ylidenes) (Figure 52d) ou un cycle à 6 atomes (azin-2-ylidène) (Figure 52e). Une autre modification possible est l'extension de la conjugaison π, comme dans le benzimidazol-2-ylidène (Figure 52f). Ces modulations entrainent des propriétés électroniques et structurelles permettant de moduler l'interaction avec le métal lors de la complexation tout en conservant un caractère σ-donneur provenant du carbène.

[85] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457.
[86] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
[87] R. E. Andrew, L. González-Sebastián, A. B. Chaplin, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1299.
[88] E. Peris, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988.

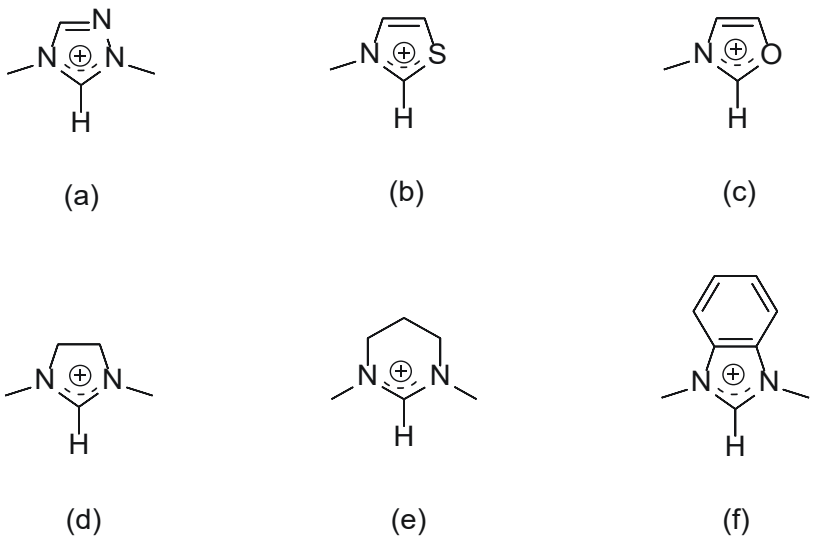


Figure 52 : *Structures de différents précurseurs carbéniques de (a) triazol-5-ylidène,(b) oxazol-2-ylidène,(c) thiazol-2-ylidène, (d) imidazolidin-2-ylidenes, (e) azin-2-ylidène et (f) benzimidazol-2-ylidène.*

Au vu des différences entre les structures des carbènes, les modulations électroniques reposent sur deux effets : les effets inductifs liés à une différence d'électronégativité entre les hétéroatomes, et les effets mésomères, qui sont fonction de la capacité à délocaliser des paires d'électrons π et non-liantes.

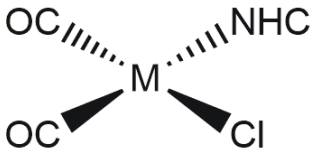
Les effets inductifs +I ou –I des atomes situés proches du carbone carbénique vont impacter la densité électronique située dans son orbitale sp^2 non liante. Mais ces effets vont également avoir une influence sur la multiplicité de spin du carbène (singulet ou triplet). En effet, l'électronégativité va jouer un rôle sur la différence d'énergie entre ces deux états de spin ainsi, un atome fortement électronégatif augmentera le gap d'énergie entre ces états. Dans le cas des NHCs, le carbone est entouré de deux azotes fortement électronégatifs, privilégiant un état singulet. Dans le cas des complexes octaédriques, cette combinaison d'effets va impacter le niveau e_g* lors de la complexation du métal par le carbène.

Les effets mésomères vont avoir quant à eux une influence sur le système π du précurseur. Ainsi, l'orbitale p vide du carbène va être plus ou moins occupée en fonction de la disponibilité des électrons π des azotes, modifiant ainsi les propriétés π-acceptrices du

carbène. Ces propriétés vont modifier la rétro-donation π du métal vers le carbène. Outre cet effet, le spectre UV-visible devrait également être impacté par la mésomérie accrue du système. En effet, le spectre possédera une absorption élargie et un décalage vers les longueurs d'ondes de basse énergie.

Néanmoins, il est difficile de prévoir à l'avance les effets que les différentes modulations auront sur les propriétés stéréo-électroniques des carbènes. Dans le but de pouvoir évaluer ces dernières, plusieurs méthodes ont été développées.

L'une des techniques les plus efficaces consiste à coordiner le ligand NHC avec un complexe à base de rhodium ou d'iridium portant également des ligands carbonyles (Figure 53).[89] En effet, les complexes avec ces types de métaux sont relativement stables à l'air et à l'eau, et peuvent donc facilement être analysés en spectroscopie infrarouge. Grâce à la spectroscopie, la fréquence vibrationnelle du carbonyle est étudiée. En effet, le complexe de rhodium est de structure plan-carrée. Ainsi, la longueur de la liaison rhodium-carbonyle en position *trans* par rapport au ligand NHC va être modifiée par influence *trans* en raison de l'effet σ-donneur. La rétro-donation vers le carbonyle est évaluée, permettant d'estimer la force du carbène.



M = Rh
Ir

cis-[MCl(CO)$_2$(NHC)]

Figure 53 : *Exemple de complexe permettant d'évaluer la force du carbène.*

Bien que cette option soit très efficace pour avoir une estimation fiable des effets des ligands NHC, elle est assez longue à mettre en place. Afin d'obtenir une estimation rapide des

[89] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663.

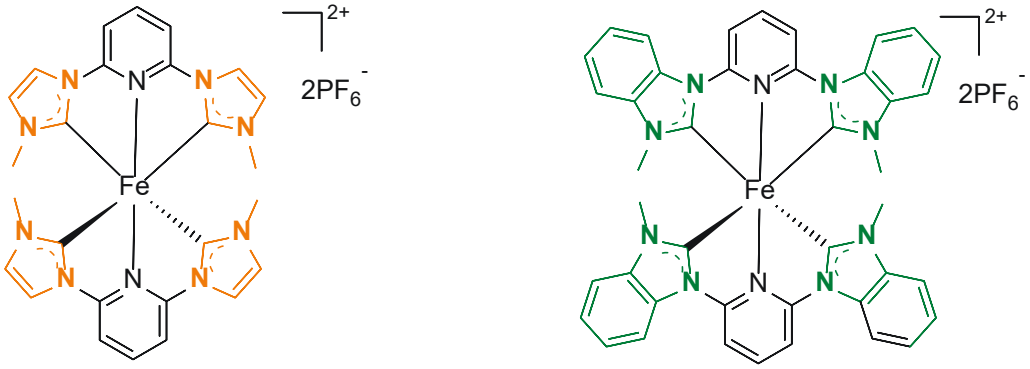
propriétés des carbènes, Ganter et coll. nous proposent une méthode indirecte de calcul.[90] En effet, ils approximent que les précurseurs azoliums sont des complexes, dont le métal serait l'hydrogène. Ainsi, il calcule la constante de couplage *J*(C-H) et pensent que l'amplitude de cette constante de couplage *J*(C–H) est corrélée avec le caractère σ de la liaison C–H et l'est inversement avec le caractère σ-donneur du précurseur NHC. Un couplage important mettra en évidence un caractère σ-donneur faible.

Par ailleurs, le paramètre électronique de Huynh (HEP) est également une technique indirecte se basant sur le spectre ^{13}C du complexe final.[91] Ainsi, plus le déplacement chimique du carbone carbénique est élevé, plus le ligand NHC est fort. Cependant, ce déplacement est aussi fonction du ligand en position *trans*.

Malgré les diverses méthodes pour estimer la force des ligands NHC, les données publiées sont souvent difficilement comparables à cause de l'utilisation de différents solvants. Afin de pouvoir comparer cette force, les complexes doivent posséder un contre-ion similaire et être étudiés dans le même solvant.

Dans le cadre des travaux déjà réalisés avec le fer, il a été montré au laboratoire que le remplacement des imidazolyl-2-idènes par des benzimidazol-2-ylidènes permet une forte modification des propriétés du complexe. Plus particulièrement, l'introduction de ces noyaux permet non seulement une déstabilisation des niveaux MC mais aussi une stabilisation du niveau t_{2g} par un renforcement de la rétro-donation π, liée à une délocalisation plus importante du système π. Malgré une déstabilisation du niveau MLCT, la durée de vie de l'état excité a sensiblement augmenté passant de 9 ps (**C0**) à 16 ps (**$[Fe(BzPyBz)_2]^{2+}$**) (Figure 54).[39,40]

[90] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2416.
[91] Q. Teng, H. V. Huynh, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 614.



C0

Durée de vie : 9 ps

$[Fe(BzPyBz)_2]^{2+}$

Durée de vie : 16 ps

Figure 54 : *Modulation de l'unité carbénique au sein des complexes tridentés : d'imidazolylidène (**C0**) à benzimidazolylidène (**$[Fe(BzPyBz)_2]^{2+}$**).*

Sur la base de ces résultats, nous nous sommes penchés sur différentes approches pour modifier le système π-conjugué de l'imidazol-2-ylidèneau sein des complexes bidentés, dans le but d'améliorer leurs propriétés photophysiques en termes, notamment, de durée de vie de l'état excité.

Généralement, l'extension de la conjugaison est principalement observée avec des carbènes de type benzimidazole où les carbones C-4 et C-5 de l'imidazole font partie du cycle aromatique conduisant ainsi au benzimidazol-2-ium (Figure 55a). Cependant, il est possible de faire varier la position de ce noyau entre les positions C-4 et N-3 (Figure 55b). Cette modification devrait impacter les propriétés du carbène car la distribution électronique entre les deux noyaux est différente. En effet, dans le cas (a), le carbène est complètement symétrique, tandis que dans le cas (b) il ne l'est pas et possède un azote pontant. Ainsi, les caractères π-accepteurs des deux composés devraient différer.

Nous souhaitons caractériser également l'influence d'un atome d'azote supplémentaire sur les propriétés du carbène (Figure 55c). Le caractère π-accepteur devrait ainsi être augmenté grâce à l'électronégativité de cet azote. Il serait intéressant d'observer les propriétés de ce nouveau complexe.

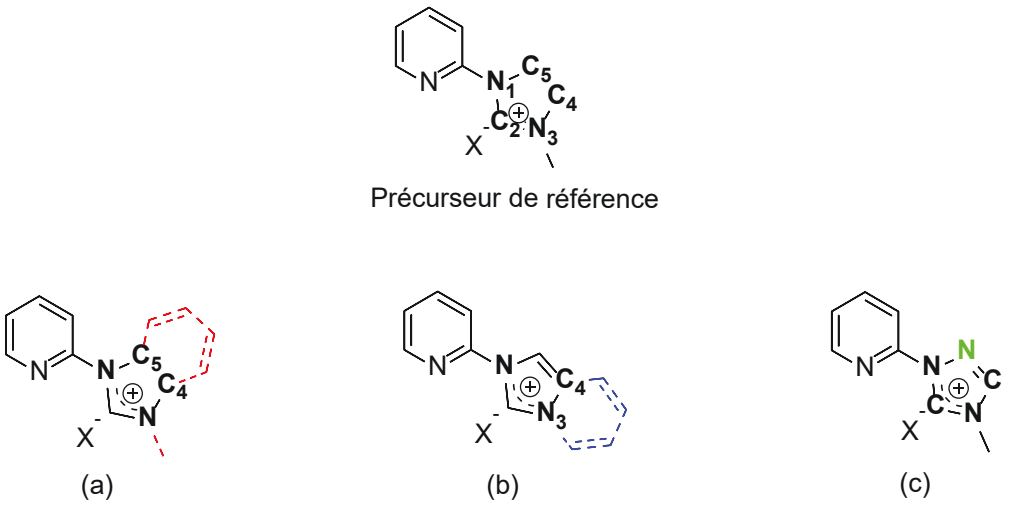


Figure 55 *: Exemple de nouveaux précurseurs à base de (a) benzimidazol-2-ium, (b)imidazo[1,5-a]pyridin-3-ium et (c) triazol-2-ium.*

L'imidazo[1,5-a]pyridinium (b) possède également l'avantage d'avoir deux sites permettant de pouvoir générer un carbène : en position 3 conduisant à un carbène dit normal, ou en position 1 conduisant à un carbène anormal (ou mésoionique). Il est également facile d'introduire des groupements permettant d'influencer les propriétés du carbène. Finalement, la position du noyau benzannelé peut amener à un encombrement stérique différent de celui généré par le benzimidazole.

L'objectif de ce chapitre consiste à synthétiser et caractériser de nouveaux complexes de fer issus des ligands présentés dans la Figure 55.

III.2. Synthèse des composés

III.2.1. Synthèse du précurseur benzimidazolium

Afin de synthétiser le dérivé benzimidazol-2-ylidène, nous avons utilisé la méthode optimisée pour le précurseur **L1**. Dans un premier temps, le benzimidazole a été introduit sur la 2-fluoropyridine selon une substitution nucléophile aromatique en présence de carbonate de potassium. Par rapport à la synthèse du précurseur **L1** (T = 180°C), une augmentation de la température jusqu'à 205ºC a été nécessaire. En effet, la température de fusion du

benzimidazole (T_{fus} = 170°C) est supérieure celle de l'imidazole. Ensuite, la quaternisation de l'azote pyridinique du benzimidazole a été effectuée avec un excès d'iodométhane grâce à une réaction sous irradiation micro-ondes. Après métathèse par les ions PF_6^-, le précurseur **L6** a été obtenu avec un rendement de 66%. (Schéma12).

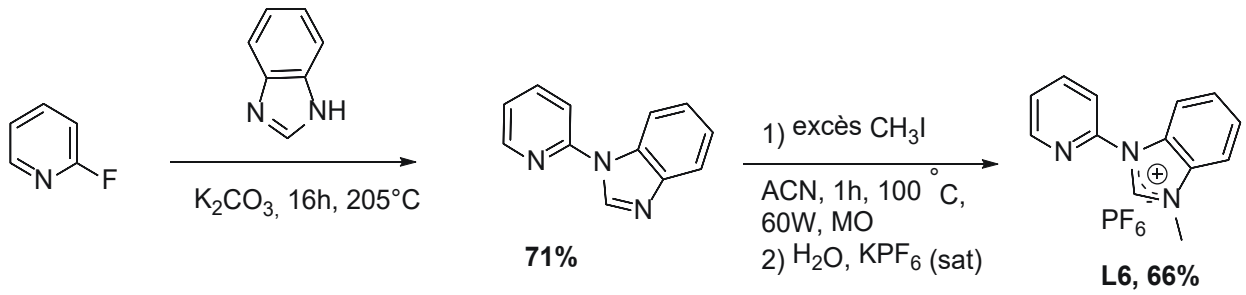


Schéma12 : *Synthèse du précurseur* ***L6****.*

III.2.2. Synthèse des précurseurs imidazo[1,5-*a*]pyridinium

Comme il a été évoqué précédemment, en vue d'étudier l'influence de la position du fragment benzannelé de la partie carbénique, nous avons voulu effectuer également la synthèse de précurseurs dérivés de l'imidazo[1,5-*a*]pyridinium. Aron et son équipe ont développé une réaction tri-composant mettant en jeu un dérivé possédant une amine primaire avec le picolinaldéhyde et le paraformaldéhyde (Schéma 13).[92]

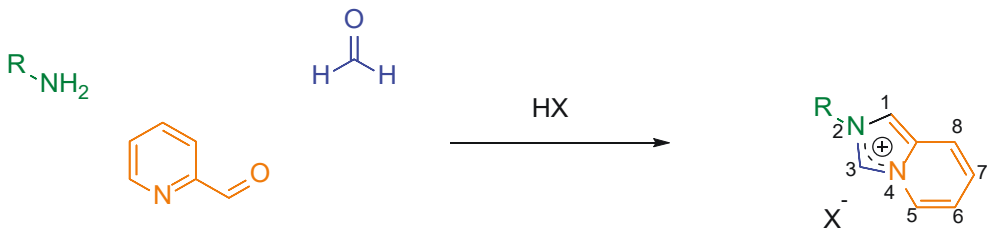


Schéma 13 : *Schéma général de synthèse des précurseurs imidazo[1,5-a]pyridinium. La numérotation du noyau a été effectuée comme si l'imidazo[1,5-a]pyridin-3-ium n'était pas substitué.*

[92] J. T. Hutt, Z. D. Aron, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5256.

Deux méthodes, en « one-pot » et en deux étapes, ont été utilisées en fonction des réactifs initiaux choisis. La première méthode consiste à mélanger les trois réactifs ainsi qu'une solution d'acide chlorhydrique 3M à température ambiante pendant des temps de réaction allant d'1h à 4 jours (Schéma 14, méthode (A)). Dans la seconde, une première réaction entre l'amine primaire et le paraformaldéhyde est d'abord réalisée. À la suite de l'obtention d'un mélange homogène, l'aldéhyde et l'acide sont ajoutés, puis laissés sous agitation pendant, à nouveau, 1h à 4 jours (Schéma 14, méthode (B)). Dans les deux méthodes, l'éthanol anhydre a été utilisé comme solvant. Cependant, il a également été montré que la même réaction effectuée dans l'eau conduit à des rendements supérieurs à 90% pour les deux méthodes. Lors de l'utilisation de composés possédant des groupements très électro-attracteurs, la réaction est plus difficile et nécessite des temps de réaction plus longs.

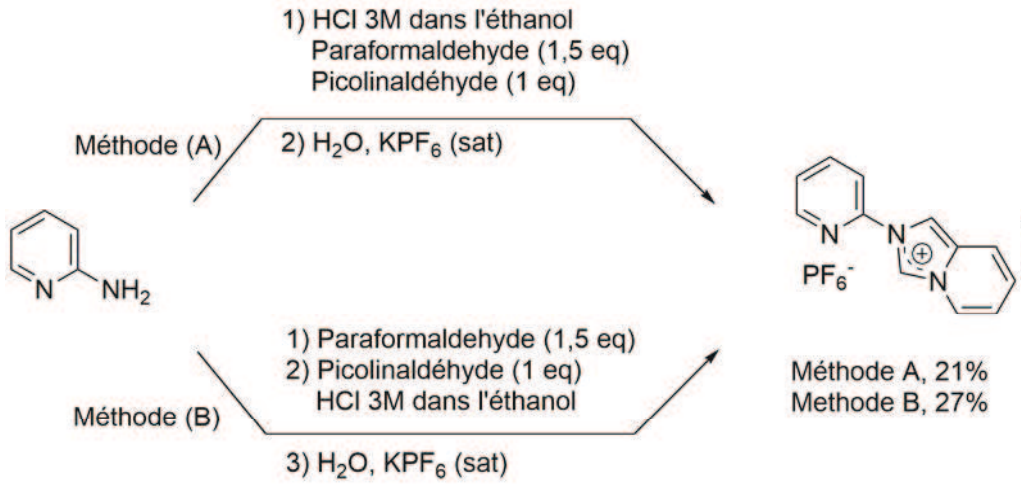


Schéma 14 : *Méthode de synthèse du ligand précurseur de NHC* ***L7.***

Deux mécanismes peuvent être envisagés en fonction de la méthode utilisée (Schéma 15). Dans les deux mécanismes, un intermédiaire imine est formé soit avec le paraformaldéhyde, soit avec le picolinaldéhyde. Ensuite, une cyclisation a lieu grâce à l'attaque de cette imine sur l'aldéhyde encore disponible dans le milieu. L'acide chlorhydrique catalyse les premières étapes d'addition-élimination et sert également à l'aromatisation du système benzannelé en fin de réaction. Le mécanisme (a) peut favoriser une double condensation du picolinaldéhyde sur l'amine, ce qui contribuerait à réduire le

rendement final. Dans la méthode (A), « one-pot », il peut y avoir une compétition entre ces deux mécanismes. Dans la méthode (B), le mécanisme (b) serait le seul possible.

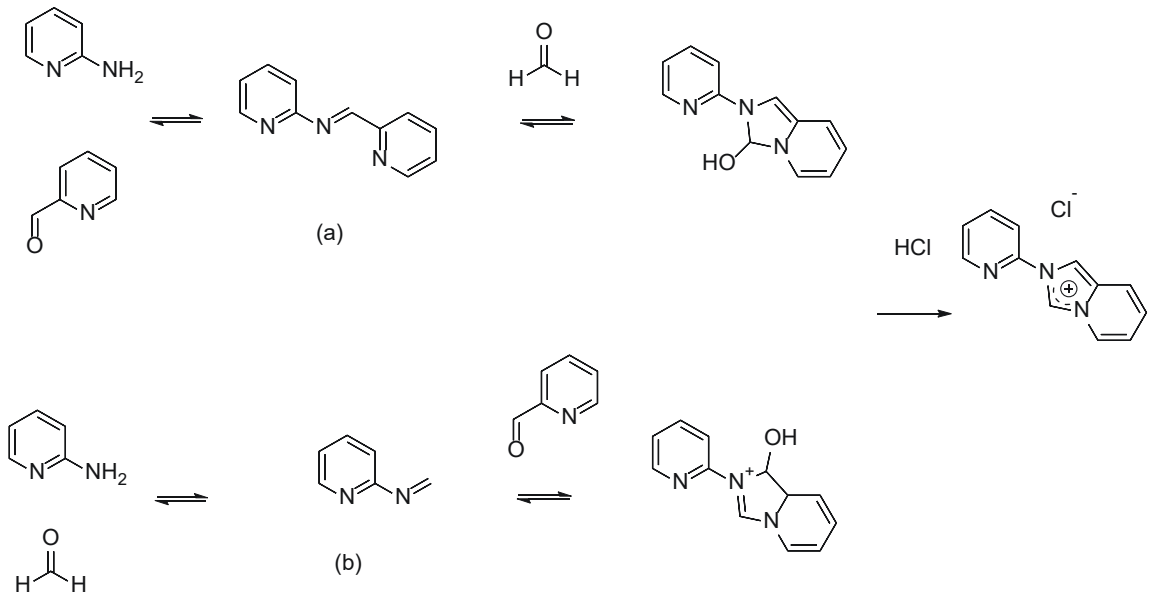


Schéma 15 : *Mécanismes possibles pour la synthèse des composés imidazo[1,5-a]pyridinium.*

Même si des nombreux dérivés de l'imidazo[1,5-*a*]pyridinium ont été décrits, aucun ne porte une pyridine sur l'azote pyrrolique. Ainsi, reprenant les conditions optimisées d'Aron, nous avons envisagé la mise au point de la synthèse de précurseurs de type pyridine–imidazo[1,5-*a*]pyridinium qui puisse permettre la chélation ultérieure d'un centre métallique.

Ainsi, les deux méthodes de synthèse ont été testées afin de voir laquelle conduisait aux meilleurs rendements. Dans notre synthèse, l'éthanol absolu a été choisi. Au vu des rendements obtenus dans l'eau, le solvant n'a pas à être anhydre. Afin de réduire les temps de réaction prévus pour une amine désactivée, un chauffage à 80ºC par irradiation micro-ondes a été sélectionné.

Tableau 8 : *Optimisation des conditions réactionnelles pour la synthèse de **L7**.*

Essai	Solvants	Méthodes	Rendement (%)
1	Ethanol	(A)/(B)	21/27
2	Isopropanol	(B)	52
3	Acétonitrile	(B)	98

Dans la première méthode « one-pot », le paraformaldéhyde et le picolinaldéhyde ont été ajoutés dans le milieu avec la 2-aminopyridine (Tableau 8, essai 1, méthode (A)). Le mélange a été chauffé sous irradiation micro-ondes à 80°C pendant 1h avec l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique 3M, permettant l'aromatisation du système en fin de réaction. Le composé **L7** a été obtenu, après métathèse et purification, avec un rendement de 21%. Ce rendement étant très faible, nous avons essayé la deuxième méthode.

La deuxième méthode est une réaction en deux étapes (Tableau 8, essai 1, méthode (B)). Dans un premier temps, la 2-aminopyridine et le paraformaldéhyde ont été solubilisés dans l'éthanol. Ce mélange a été chauffé pendant 30 min à 80°C sous irradiation micro-ondes permettant soit la solubilisation du paraformaldéhyde ou la formation d'une imine à partir des deux réactifs. Ainsi, la double condensation éventuelle du picolinaldéhyde sur l'amine devrait être limitée dans cette méthode. Puis le picolinaldéhyde a été additionné au milieu, suivi de l'ajout d'une solution 3M d'acide chlorhydrique et la solution est chauffée à 80°C pendant une heure supplémentaire toujours sous irradiation micro-ondes. Après purification, le composé **L7** a été obtenu avec un rendement de 27%.

Les deux méthodes conduisent à des rendements obtenus très proches. Ainsi, le chemin mécanistique ne semble pas influencer le rendement de la synthèse qui reste limité à 27%. Nous avons ensuite opté pour un changement de solvant de réactionnel.

En appliquant la méthode (B), en utilisant l'isopropanol moins protique que l'éthanol, le rendement de la réaction a été nettement amélioré de 27% à 52% (Tableau 8, essai 2). Ces résultats nous ont amené, par la suite, à sélectionner un solvant polaire aprotique, l'acétonitrile. Un excellent rendement de 98% a été alors obtenu (Tableau 8, essai 3). En conséquence, les solvants aprotiques semblent être plus appropriés pour ce type de réaction.

En effet, ces solvants permettent probablement de moins stabiliser les réactifs et l'intermédiaire réactionnel par liaisons hydrogènes et ainsi d'augmenter leur réactivité.

III.2.3. Synthèse de précurseurs imidazo[1,5-*a*]pyridinium fonctionnalisés

Au vu des bons rendements obtenus sur le composé **L7**, nous nous sommes proposés d'utiliser cette méthode afin d'introduire des groupements directement au niveau du noyau carbénique afin de modifier ses propriétés. Leur introduction se feront uniquement sur l'unité imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidène en position C-1 ou C-3 en fonction du produit de départ utilisé. Dans les deux cas, l'encombrement stérique du précurseur sera modifié et pourra engendrer une rigidité plus importante.

III.2.3.1. Fonctionnalisation du carbone C-1

Afin de modifier la position C-1, il est nécessaire d'utiliser une 2-acylpyridine au lieu du picolinylaldéhyde (Schéma 16). Ainsi, en fonction du dérivé utilisé, différents groupements, électro-attracteurs ou électro-donneurs, peuvent être introduits.

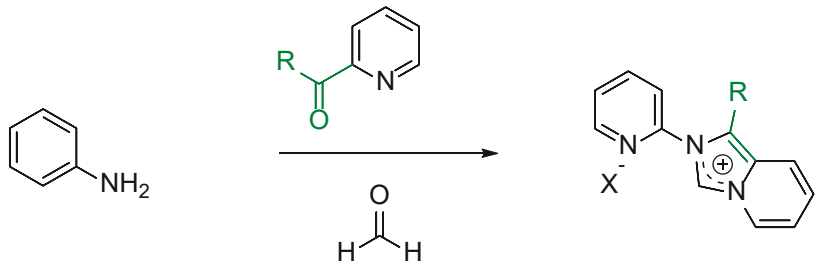


Schéma 16 : *Fonctionnalisation de l'imidazo[1,5-a]pyridin-3-ylidène en C-1.*

Différents groupements ont été envisagés. Tout d'abord, en position C-1, un groupement méthyle, électro-donneur, et un groupement trifluorométhyle, électro-attracteur, ont été testés. Cette introduction permet de comparer l'impact de l'effet inductif sur les

propriétés électroniques du carbène en C-3 par rapport au ligand **L7.** Pour essayer d'augmenter la couverture spectrale et l'encombrement stérique, un noyau phényle a été également sélectionné.

Le précurseur **L8** a été préparé en utilisant les meilleures conditions mises au point précédemment pour **L7**. A cette fin, le picolinaldéhyde a été remplacé par la 2-acétylpyridine afin d'introduire le groupement méthyle (Schéma 17). Dans ces conditions, le précurseur **L8** a été obtenu avec un rendement moyen de 45%. Cette diminution du rendement par rapport à **L7** est probablement due au remplacement d'un aldéhyde par une cétone, moins réactive. Un nouvel essai a ensuite été effectué, en chauffant le mélange à 100°C pendant l'étape d'addition de la cétone, ce qui a permis de porter le rendement à 67%.

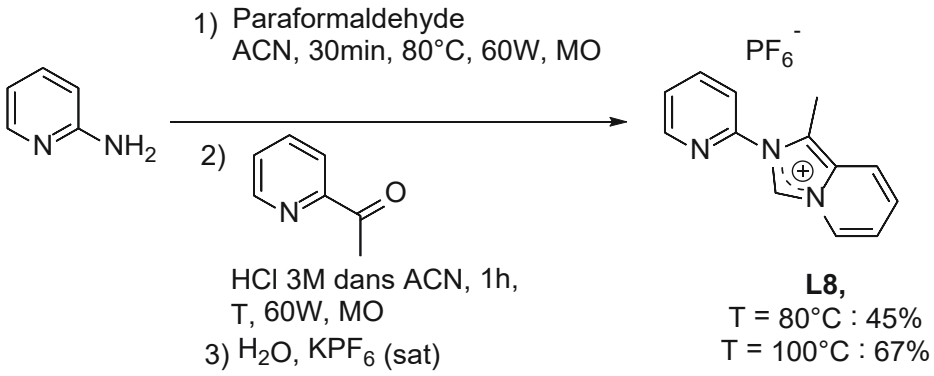


Schéma 17 : *Voie de synthèse du précurseur **L8**.*

Ces dernières conditions, à savoir une synthèse en deux étapes, la première à 80°C et la seconde à 100°C, ont été appliquées à la synthèse d'autres dérivés recherchés. La 2-trifluoroacétylpyridine et la 2-benzoylpyridine ont été utilisées afin d'introduire respectivement un groupement trifluorométhyle (précurseur **L9)** ou un phényle (précurseur **L10**) en position C-1 (Schéma 18). Malheureusement, aucune trace des produits attendus n'a été décelée.

Dans les deux cas de figure, un nouvel essai a été effectué en augmentant la température de l'étape 2 à 120°C. À nouveau, les produits escomptés ne se sont pas formés. D'une part, si l'effet électro-attracteur du groupement trifluorométhyle devrait augmenter la réactivité de la cétone par rapport à l'addition nucléophile de l'intermédiaire imine, ce même

groupement pourrait diminuer la nucléophilie du noyau pyridine, empêchant l'étape de cyclisation et donc la formation de **L9**. D'autre part, l'encombrement stérique de la 2-benzoylpyridine pourrait empêcher la formation de **L10**.

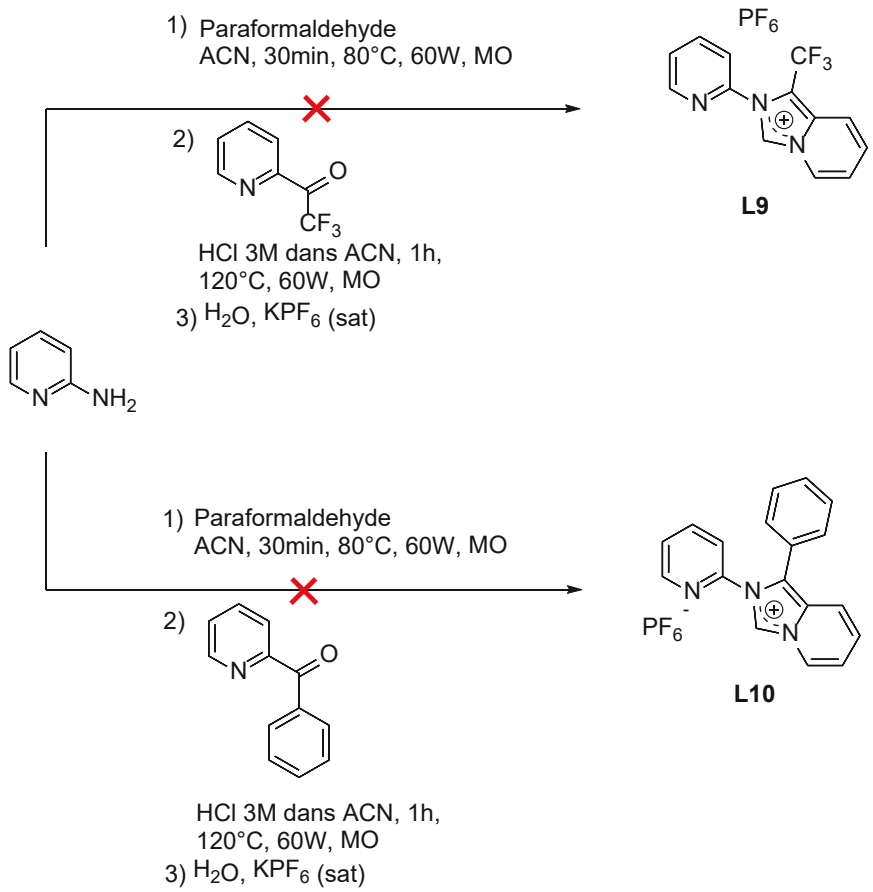


Schéma 18 : *Voies de synthèse des précurseurs **L9** et **L10**.*

III.2.3.2. Fonctionnalisation du carbone C-3

L'introduction d'un groupement en position C-3 s'effectue, à l'inverse, en remplaçant le paraformaldéhyde par un autre aldéhyde substitué (Schéma 19). Cette position étant bloquée, la formation d'un carbène en C-3 n'est plus possible. Par contre, l'acidité de la position C-1 est aussi suffisamment élevée pour pouvoir être facilement déprotonée, générant ainsi un carbène dit « anormal » ou mésoionique. Il convient de noter qu'une étude par spectroscopique infrarouge a montré que ce type de carbène possède des propriétés très

remarquables. En effet, le carbène en C-1 est plus donneur que le carbène en C-3.[93] Ainsi, une meilleure déstabilisation des niveaux centrés sur le fer devrait être attendue avec ce nouveau système.

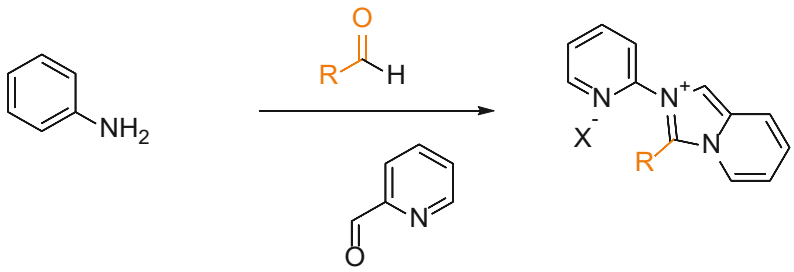


Schéma 19 : *Fonctionnalisation de l'imidazo[1,5-a]pyridin-3-ylidène en C-3.*

Par ailleurs, en position C-3, il n'a été considéré que l'introduction d'un groupement méthyle. Nous avons estimé que la réactivité du paraldéhyde serait moindre par rapport au paraformaldéhyde. Ainsi, les conditions utilisées pour la synthèse du précurseur **L11** sont celles utilisées pour la synthèse des précurseurs substitués (à 100°C). Ainsi, après la métathèse d'anion et la purification, **L11** a été obtenu avec un rendement satisfaisant de 59% (Schéma 20).

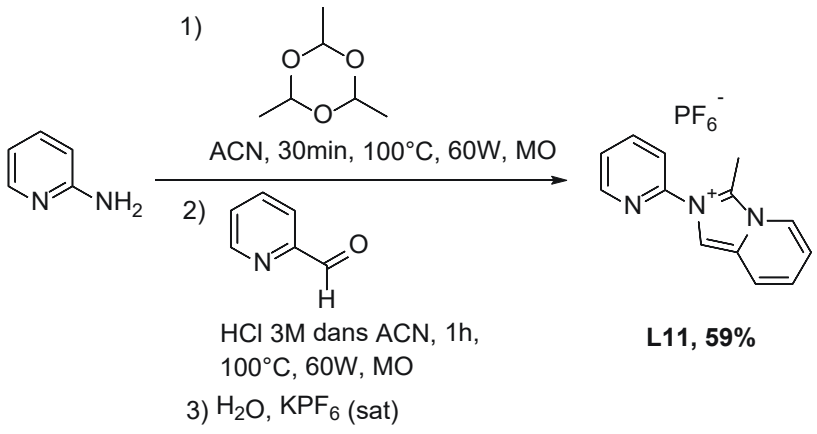


Schéma 20 : *Synthèse du précurseur **L11**.*

[93] A. Kovacevic, S. Gründemann, J. R. Miecznikowski, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Chem. Comm.* **2002**, 2580.

III.2.4. Synthèse du précurseur 1,2,4-triazolylpyridinium

Dans le but d'étudier l'influence de la présence d'un hétéroatome additionnel dans le squelette carbénique, nous avons envisagé la préparation d'un 1,2,4-triazolylidène. La synthèse du précurseur 1,2,4-triazolium a été réalisée selon un schéma de synthèse semblable à celui suivi pour le dérivé **L1** (Schéma 9). Après substitution nucléophile aromatique sans solvant du 1*H*-1,2,4-triazole sur la 2-fluoropyridine, un groupement méthyle est introduit sous irradiation micro-ondes conduisant au précurseur **L12** avec un rendement de 55% (Schéma 21).

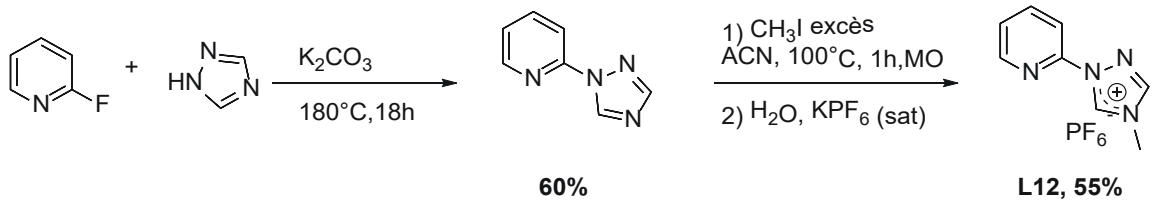


Schéma 21 : *Voie de synthèse du précurseur **L12**.*

III.3. Synthèse des complexes

Cinq nouveaux précurseurs de ligands ont donc été synthétisés : un dérivé du benzimidazolium (**L6**), trois dérivés de l'imidazo[1,5-*a*]pyridinium (**L7**, **L8** et **L11**), dont un précurseur de carbène anormal, et un dérivé du 1,2,4-triazolium (**L12**).

La complexation du Fe(II) a été réalisée selon la méthode initiale décrite dans le chapitre **1**. Ainsi, après solubilisation du précurseur correspondant et du chlorure de fer dans le DMF à température ambiante, le *tert*-butoxyde de potassium est ajouté afin de générer le carbène, puis le complexe final (Schéma 22). Les différents résultats sont montrés dans le Tableau 9.

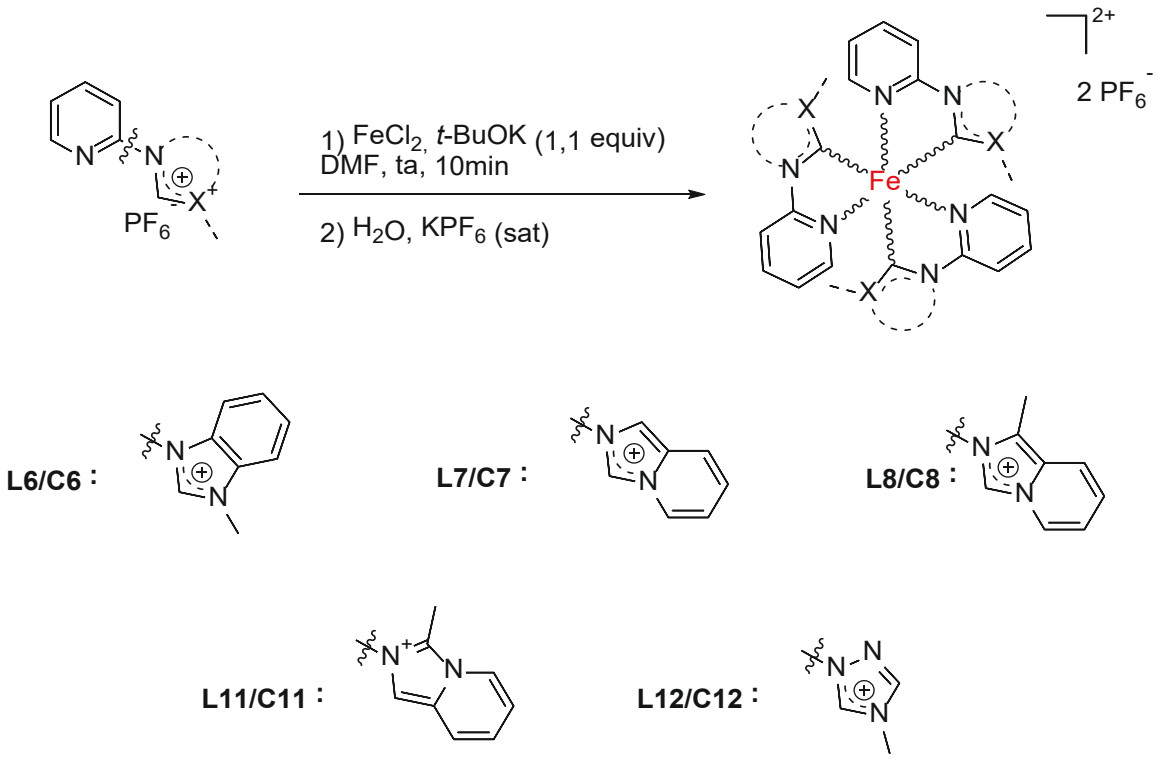


Schéma 22 : *Synthèse des complexes portant des carbènes à conjugaison π étendue.*

Tableau 9 : *Résultats des différentes complexations.*

Complexe	Rendement (%)	Ratio (*fac*/*mer*)
C6, $[Fe(mBzPy)_3]^{2+}$	33%	1/6
C7, $[Fe(ImpyPy)_3]^{2+}$	39%	1/3
C8, $[Fe(mImpyPy)_3]^{2+}$	27%	1/4
C11, $[Fe(ImpyPy)_3]^{2+}$	0%	0
C12, $[Fe(mTrPy)_3]^{2+}$	22%	1/8

Pour les trois précurseurs de carbènes dits « normaux » (**L6**, **L7** et **L8**), les complexes correspondants ont été obtenus avec des rendements modérés (**C6** : 33%, **C7** : 39% et **C8** : 27%). Il est intéressant de noter que des différences dans leurs propriétés optiques étaient déjà évidentes à la vue de la couleur des solides obtenus. En effet, le complexe **C6** possède une couleur orangée similaire à celle du complexe **C1**. En revanche, les complexes **C7** et **C8** possèdent quant à eux une couleur rouge.

Comme pour le ligand pyridine-imidazolylidène, la dissymétrie des ligands bidentés utilisés a conduit à nouveau à l'obtention des isomères géométriques. Le ratio du complexe **C6** est d'1 *fac* pour 6 *mer*. Le ratio des deux autres complexes **C7** et **C8** est environ le ratio statistique : 1 *fac* pour 3 *mer.*

En ce qui concerne le précurseur du carbène « anormal » **L11**, le complexe escompté n'a pas pu être obtenu. Le complexe semble se former en solution juste après l'ajout de la base d'après l'observation d'une couleur violette très intense caractéristique de la formation de ce type de complexes. Néanmoins, le composé se dégrade certainement très rapidement en solution étant donnée l'apparition très rapide d'une couleur marron, probablement attribuable à la formation d'oxydes de fer.

Au vu des difficultés à obtenir le complexe recherché, nous nous sommes tournés vers d'autres méthodes de synthèse. Dans un premier temps, la base *t*-BuOK a été remplacée parle KHDMS, mais aucune amélioration n'est notée. Enfin, une synthèse à basse température a été effectuée. Dans ce cas, la base a été ajoutée à froid dans la solution (-40 °C), avec une probable formation du complexe au vue à nouveau de la couleur violette. Malheureusement, le retour à température ambiante a conduit à la destruction du complexe.

Concernant la synthèse du complexe à base de 1,2,4-triazol-5-ylidènes, le complexe **C12** a été synthétisé avec un ratio de 1 *fac* pour 8 *mer* et un rendement de 22 %.

III.4. Caractérisations physico-chimiques des complexes

III.4.1. Spectroscopie UV-visible et électrochimie

Quatre nouveaux complexes bidentés pyridine–NHC, sous forme de mélange d'isomères *fac*/*mer*, ont été obtenus : un portant des benzimidazol-3-ylidènes (**C6**), deux portant des noyaux imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidène (**C7** et **C8**) et un dernier portant des 1,2,4-triazol-5-ylidène (**C12**). Ils ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible et voltamperométrie cyclique afin d'évaluer l'effet de la conjugaison sur l'unité carbénique, et

les données comparées à celles obtenues précédemment pour **C1**. L'impact de l'isomérie structurelle entre le motif benzimidazolylidène et l'imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidène sur les propriétés finales de ces complexes sera également analysé. Finalement, afin d'étudier l'influence du nombre d'hétéroatomes dans le cycle carbénique, les résultats du complexe portant les 1,2,4-triazol-5-ylidènes **C12** seront également montrés.

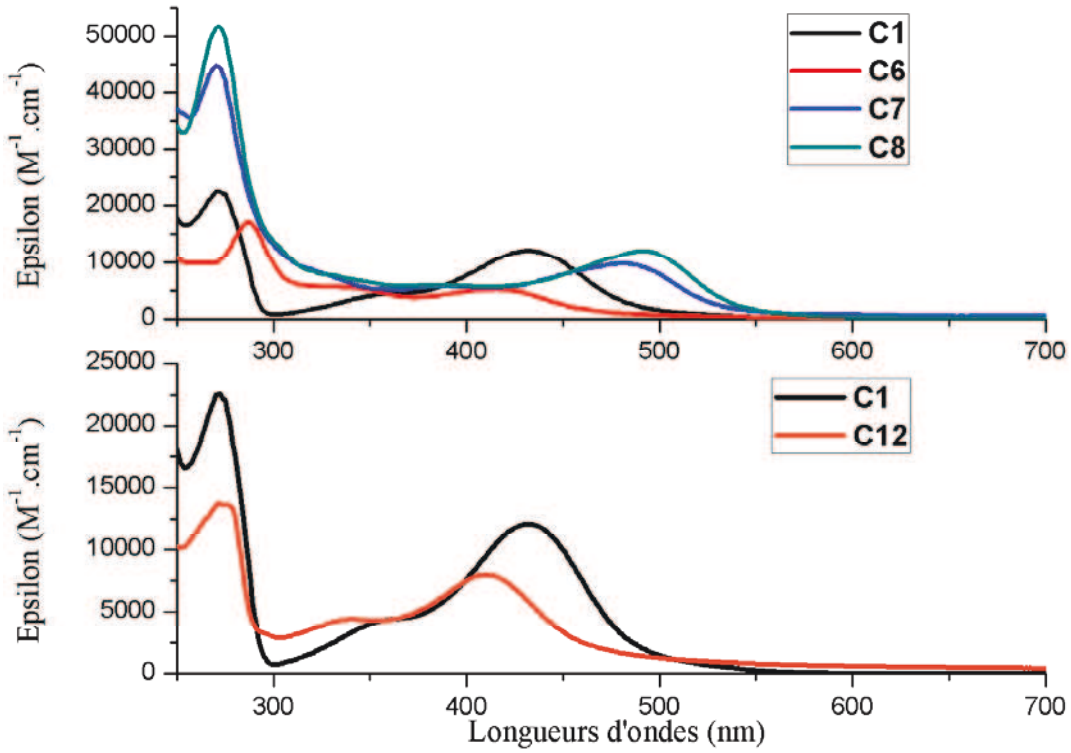


Figure 56 : *Spectres UV-visible des complexes **C1**, **C6**, **C7**, **C8** et **C12** dans une solution d'acétonitrile à température ambiante.*

Tableau 10 : *Valeurs de l'absorbance maximale et de coefficients d'extinction molaire mesurés dans l'acétonitrile à température ambiante.*

Complexe	$\lambda_{abs\text{-}max}$ (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)
C1	272 360 430	26000 5200 12000
C6	287 337 414	17000 6000 5000
C7	271 394 481	44000 5000 10000
C8	271 389 490	51725 5911 12074
C12	273 340 410	13654 4417 7980

Les complexes **C6**–**C8** et **C12** présentent tous un spectre UV-visible similaire à celui décrit pour d'autres complexes pyridine–NHC (Figure 56). Pour des raisons de comparaison, le spectre du complexe **C1** est également montré. La première bande, dans la région de l'UV-proche correspond à une transition π–π* intra-ligand. Bien que cette transition soit observée vers 271 nm pour les complexes **C1**, **C7**, **C8** et **C12**, un léger déplacement vers le rouge est obtenu pour **C6**. Il est également à noter que l'intensité de ce pic est variable, les composés à base d'imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidène (**C7** et **C8**) ont une bande très intense (entre 45000 et 50000 $M^{-1}.cm^{-1}$) par rapport aux autres (**C1**, **C6** et **C12**) (entre 15000 et 25000 $M^{-1}.cm^{-1}$). L'addition d'un noyau aromatique augmente fortement la valeur de ε en raison d'une délocalisation plus importante.

Par ailleurs, de manière surprenante, nous pouvons constater que les bandes MLCT évoluent très différemment en fonction de la position du fragment benzannelé. Par rapport à **C1**, un déplacement vers le bleu est constaté pour le dérivé benzimidazol-3-ylidène tandis qu'un déplacement vers le rouge est obtenu avec un noyau imidazo[1,5-*a*]pyridyl-3-ylidène.

Ainsi, une première bande correspondant à la transition entre le fer et le carbène ($d \rightarrow \pi_{carb}^*$) est observée à 337 nm (6000 $M^{-1}.cm^{-1}$), 394 nm (5000$M^{-1}.cm^{-1}$) et 389 nm (5911 $M^{-1}.cm^{-1}$) respectivement pour **C6**, **C7** et **C8**. Un effet bathochrome est observé dans le cas de composés contenant un imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidène (**C7** et **C8**). La deuxième bande MLCT impliquant une transition d(fer)$\rightarrow\pi^*$(pyridine) est plus intense et montre également un fort déplacement vers le rouge pour **C7** et **C8** (**C7** : 481 nm et **C8** : 490 nm, epsilon > 10000 $M^{-1}.cm^{-1}$) par rapport à **C6** (414 nm, 5000 $M^{-1}.cm^{-1}$). Il est également à noter le léger déplacement vers le rouge pour **C8**, possédant un groupement méthyle supplémentaire dans l'unité carbénique, par rapport à **C7**.

Dans le cas de l'introduction d'un noyau 1,2,4-triazol-5-ylidène **C12**, un décalage vers le bleu est observé pour les deux transitions MLCT d'une vingtaine de nm (340 nm pour la transition $d \rightarrow \pi_{carb}^*$, 410 nm pour la transition $d \rightarrow \pi_{py}^*$). Les intensités de ces pics sont cependant relativement similaires à celles observées pour **C1**.

Les propriétés redox des complexes ont également été étudiées par voltampérométrie cyclique. Le montage utilisé est identique à celui du chapitre **1**. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : *Potentiels d'oxydation et de réduction des différents complexes.*

Complexe	$E_{ox1/2}$ (V/ESC)[a]	E_{red}(V)[a]	ΔE(V)[b]
C1	0,67 (rev)	-1,88 (irrev) -1,93 (irrev)	2,62 2,59
C6	0,87 (rev)	-1,63 (rev)	2,50
C7	0,70 (rev)	-1,68 (rev)	2,38
C8	0,61 (rev) 1,6 (irrev)	-1,66 (rev)	2,27
C12	1,04 (rev)	-1,68 (rev)	2,74

[a] *Premier potentiel d'oxydation (ΔEp/mV) standardisé par rapport à Fc^+/Fc comme référence interne et converti par rapport à ECS en ajoutant 0,38 V ($E_{1/2}Fc^+/Fc$). Enregistré à 100 mV/s avec $Bu_4N^+PF_6^-$ (0,1M) ajouté à l'électrolyte. b) Bande interdite électrochimique ($\Delta E = E_{1/2ox} - E_{red}$).*

Les nouveaux complexes **C6**–**C8** et **C12** montrent tous une vague d'oxydation réversible dans le domaine 0,61–1,04 V associée au couple Fe^{III}/Fe^{II}. Cependant, d'après le Tableau 11, on peut noter que ces potentiels varient significativement en fonction de la position du cycle benzannelé et du ligand. Le potentiel du complexe **C6** est largement supérieur (0,87 V/ESC) à celui du complexe possédant des **C1** (0,67 V/ESC). Cette augmentation est moins marquée pour **C7** (0,70 V/ESC) et devient même légèrement inférieure pour **C8** (0,61 V/ESC). Enfin, le complexe **C12** portant des triazolylidènes voit son potentiel d'oxydation très fortement stabilisé. Ainsi, les orbitales du fer sont largement impactées par l'introduction des différentes espèces carbéniques, ce qui met en évidence des interactions bien distinctes pour les liaisons Fe–NHC.

Un comportement différent en réduction a été aussi observé pour la nouvelle série de complexes. En effet, les quatre complexes possèdent des processus réversibles avec une notable augmentation du potentiel aux alentours de -1,60 à -1,68 V/ECS par rapport à **C1** (-1,93 V/ECS). Il peut y avoir deux possibilités afin d'attribuer ces effets. L'effet du carbène

stabilise fortement les états de la pyridine, favorisant la réduction. Ou alors, la réduction n'a pas lieu au niveau de la pyridine mais directement au niveau du carbène.

Ainsi, les transferts électroniques étant réversibles, les différences observées pour les bandes interdites calculées à partir des potentiels redox (ΔE) sont en accord avec celles des énergies des transitions MLCT de plus basse énergie pour les complexes **C6**–**C8**. En effet, plus le ΔE diminue, plus les bandes d'absorptions sont décalées vers les longueurs d'ondes rouges.

Afin de comprendre l'évolution des différents niveaux d'énergie des niveaux HOMO et LUMO, un diagramme peut être construit à partir des différents potentiels d'oxydation et de réduction *(*Figure 57).

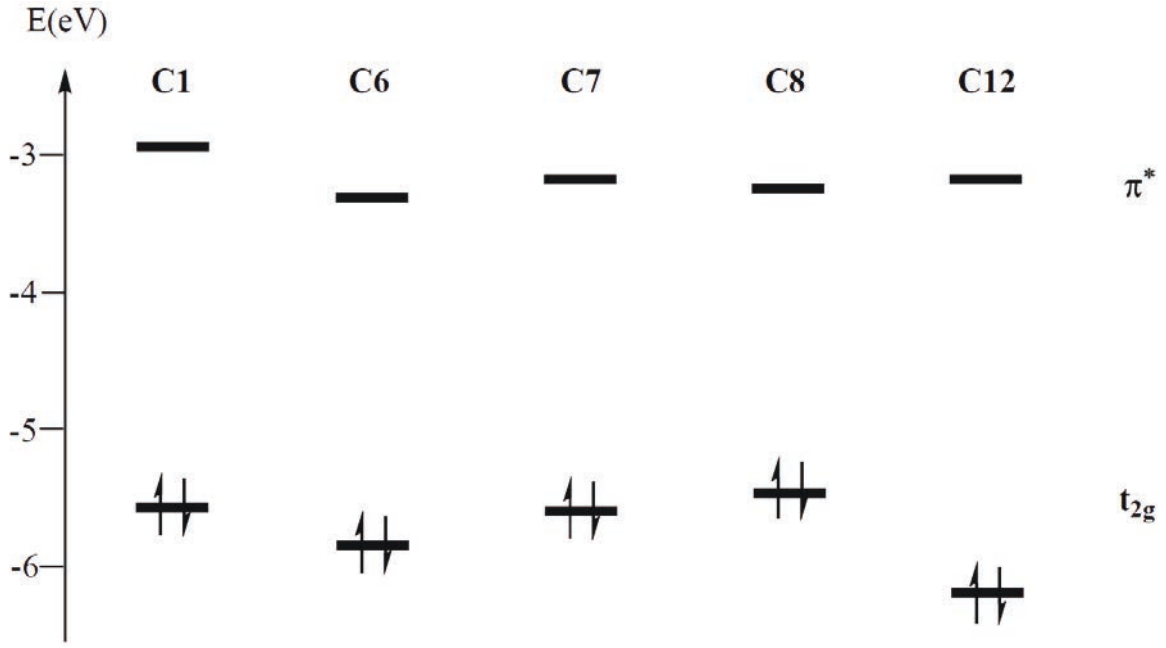


Figure 57 : *Niveaux énergétiques de la HOMO et LUMO pour les complexes.*

Nous allons nous concentrer dans un premier temps sur les complexes possédant un noyau benzannelé supplémentaire. En ce qui concerne les niveaux énergétiques des HOMO, ici pouvant être associés aux niveaux t_{2g}, le plus stabilisé correspond à celui du complexe **C6**, ce qui indique que le benzimidazol-3-ylidène est le carbène le plus π-accepteur. Par ailleurs, les caractéristiques π-acceptrices du noyau imidazo[1,5-*a*]pyrid-3-ylidène semblent être

similaires à celles de l'imidazol-2-ylidène. La présence du groupement méthyle dans le complexe **C8** déstabilise, par contre, la HOMO.

Les écarts énergétiques entre les HOMO des trois composés sont relativement importants, environ 0,17 eV entre **C6** et **C7** et 0,09 eV entre **C7** et **C8**. Cependant, le complexe **C7** possède un niveau similaire à **C1**. La géométrie devant être assez similaire, ils peuvent être directement comparables. Les niveaux LUMO sont quant à eux quasiment identiques mais montrent une forte stabilisation par rapport à **C1**.

Afin de rationaliser le comportement de chaque complexe, les formes mésomères limites de chaque carbène sont schématisées ci-dessous :

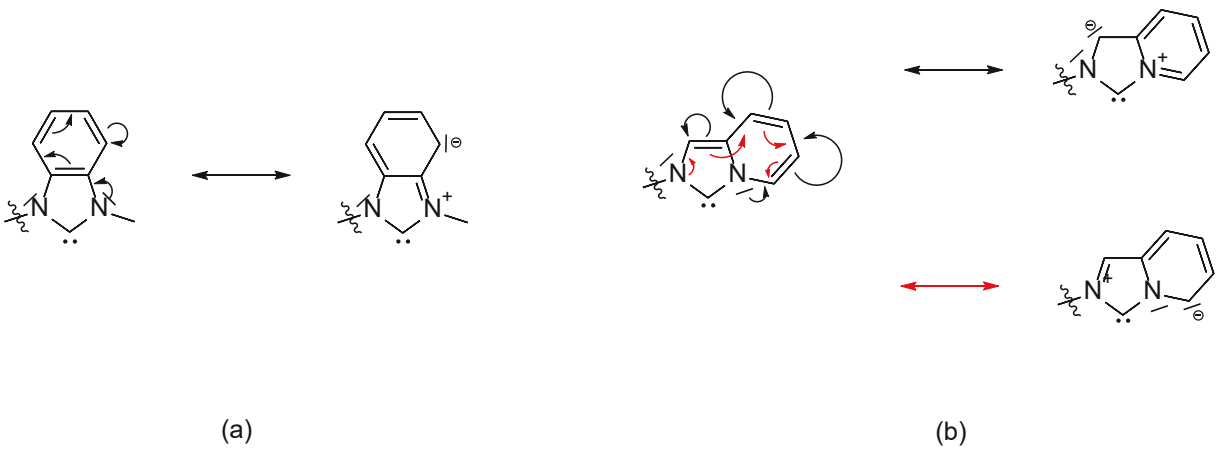


Schéma 23 : *Formes mésomères limites des carbènes (a) benzimidazol-3-ylidène et (b) imidazo[1,5-a]pyridin-3-ylidène.*

La capacité π-acceptrice est corrélée avec la disponibilité de l'orbitale p vide du carbone carbénique, laquelle est partiellement occupée par résonance des paires d'électrons non-liantes des azotes voisins. Or, dans le cas du benzimidazol-2-ylidène, ces paires d'électrons sont aussi conjuguées avec le cycle aromatique, ce qui diminue la donation vers l'orbitale p carbénique (Schéma 23, a). Ainsi, une augmentation de la rétro-donation π du métal est possible, entrainant une stabilisation du niveau t_{2g}.

Par ailleurs, les paires d'électrons non-liantes des azotes au sein du noyau imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidène sont aussi délocalisées dans le fragment benzannelé.

Cependant, en comparaison avec les formes mésomères du benzimidazol-2-ylidène, les charges partielles négatives se retrouvent à proximité de l'azote pyrrolique (Schéma 23, b). La donation vers l'orbitale p carbénique doit être alors favorisée, ce qui va avoir pour conséquence une rétro-donation π moins importante du métal et donc, une déstabilisation plus faible du système t_{2g}. Dans le cas du composé **C8**, l'effet électro-donneur du méthyle contribue encore plus à la donation vers l'orbitale p vide, le carbène étant le moins accepteur de tous les composés étudiés.

Dans le cas du complexe **C12**, un triazole remplace un imidazole. Le niveau HOMO se trouve alors fortement stabilisé et une différence de 0,37 eV est observée avec **C1**. Le niveau LUMO se trouve également stabilisé conduisant à un écart de 0,20 eV entre les deux complexes.

Afin de rationaliser le comportement de chaque complexe, les formes mésomères limites de chaque carbène sont schématisées ci-dessous (Schéma 24):



Schéma 24 : *Formes mésomères limites des carbènes (a) imidazol-2-ylidène et (b) triazol-2-ylidène.*

L'imidazolylidène possède une deux formes mésomères identiques en raison de la symétrie du motif. Le triazolylidène possède quant à lui un azote conduisant à deux formes mésomères distinctes. Ainsi, la charge partielle négative créée se trouve soit sur un carbone, soit sur un azote. L'azote (3) étant plus électronégatif que le carbone (2,5), l'intermédiaire azoté est plus stable que le carboné. La répulsion entre l'atome de carbone et l'atome d'azote

dans l'imidazole est donc plus importante, conduisant à un peuplement de l'orbitale p du carbène.

Si nous regardons la seconde forme mésomère du triazolylidène, elle ressemble à celle de l'imidazolylidène. Cependant, l'effet électro-attracteur de l'azote diminue la répulsion entre le doublet du carbanion et l'azote situé à proximité du carbone carbénique. Ainsi, le doublet est à nouveau moins disponible pour peupler l'orbitale p du carbène.

Ces deux effets favorisent donc la rétro-donation π du fer vers le ligand triazolylidène, impactant ainsi le niveau t_{2g} de **C12**. Ainsi, ce niveau se trouve plus stabilisé que dans le complexe **C1**.

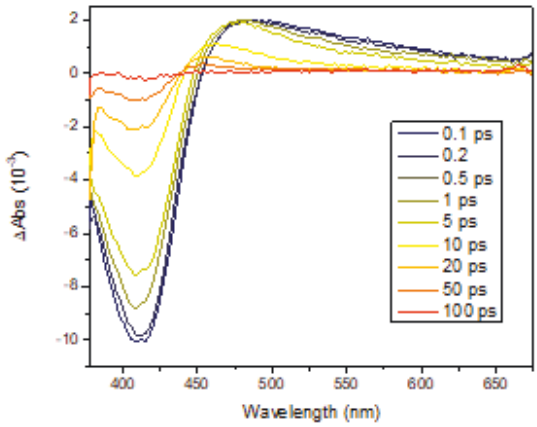
La position du noyau aromatique a son importance sur les propriétés physico-chimiques des différents complexes. En effet, lors du changement du fragment benzannelé, l'oxydation du fer est modifiée en raison d'effets électroniques différents. Nous observons un déplacement hypsochromiques du spectre UV-visible dans le cas du noyau benzimidazolylidène, dû à un caractère π plus marqué, contrairement aux complexes portant des noyaux imidazopyridinylidènes, qui voit un déplacement bathochromiques. L'introduction de groupements électro-donneurs sur le système carbénique modifie également l'oxydation entrainant avec une déstabilisation. On peut donc penser qu'à l'inverse, les groupements électro-attracteurs auraient pu stabiliser le niveau t_{2g} du métal.

L'introduction d'un hétéroatome supplémentaire, un azote, montre une stabilisation accrue du niveau t_{2g} grâce à un rétro-donation π plus importante. En effet, l'azote étant plus électronégatif que le carbone, va attirer les électrons rendant les orbitales p du carbène plus disponible pour accepter la rétro-donation du métal.

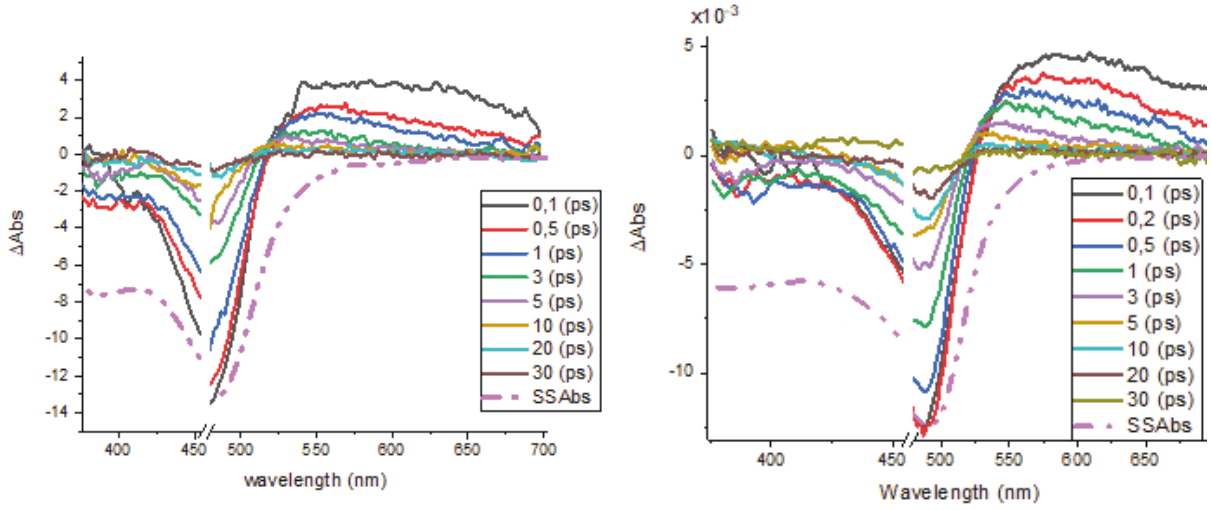
Afin d'étudier la conséquence cette introduction sur la durée de vie de l'état excité, nous avons l'étudier les spectres d'absorptions transitoires ce ses nouveaux complexes.

III.4.2. Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde

Les spectres d'absorption transitoire des complexes **C7**, **C8** et **C9** ont été mesurés dans l'acétonitrile avec une longueur d'onde d'excitation de la pompe à 400 nm avec des pulsations à environ 50 fs (Figure 58). Le complexe **C12** est en cours d'analyse.



(a)



(b) (c)

Figure 58 : *Spectres d'absorption transitoire de (a)* ***C6****, (b)* ***C7*** *et (c)* ***C8*** *dans l'acétonitrile après excitation à 400nm.*

Les spectres d'absorption transitoire sont similaires à **C1**. Une bande de blanchiment est observée à partir de 300 nm pour tous les complexes jusqu'à 460 nm pour **C6** avec un pic à 415 nm, 520 nm pour **C7** avec deux pics à 460 nm et 380 nm et 525 nm pour **C8** avec également deux pics à 470 nm et 375 nm. Le signal positif est, quant à lui attribuable à l'ESA à partir de 460 nm pour **C6**, 520 nm pour **C7** et 525 nm pour **C8**. Ce signal, contrairement à **C1**, est moins décalé vers le bleu aux longues durées de vie. Le maximum de l'absorbance est atteint vers 0,1 ps pour tous les complexes jusqu'à obtenir un spectre qui n'évolue plus vers 20 ps.

Tableau 12 : *Durée de vie des états excités pour les complexes **C1**, **C6**, **C7** et **C8**.*

Durée de vie	C1 (ps)	C6 (ps)	C7 (ps)	C8 (ps)
τ_1 (A)[a]	0,3	0,5 (5%)	0,7 (30 %)	0,5 (28 %)
τ_2 (A)	2,5	4 (68 %)	3 (56 %)	2 (46 %)
τ_3 (A)	17,5	21 (27 %)	25 (14 %)	24 (26 %)

[a] *facteur pré-exponentiel.*

L'état excité des trois complexes décroit selon un processus parallèle tout comme le complexe **C1**. Ainsi, l'analyse cinétique de l'évolution spectrale permet de déterminer 3 durées de vie dans les trois régions du spectre. A nouveau, une première décroissance τ_1 très rapide est obtenue, suivie par une seconde τ_2, similaire à **C1**, (entre 0,3 – 0,7 ps pour τ_1, 2 – 4 ps pour τ_2). Pour la dernière composante τ_3, une relaxation plus lente est à signaler (21 ps pour **C6**, 25 ps pour **C7** et 24 ps pour **C8**). Néanmoins, pour **C6**, l'amplitude est beaucoup plus pour importante que pour les deux autres complexes.

Ainsi, quand l'imidazolylidène est substitué par un noyau plus conjugué, la durée de vie de l'état excité est améliorée de façon conséquente permettant d'envisager des applications avec ces complexes.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avions pour objectif de moduler les propriétés photophysiques de complexes organoferreux portant différents systèmes carbéniques.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse de dérivés possédant un noyau benzannelé sur deux positions distinctes de l'imidazole : un dérivé benzimidazolylidène ainsi que des dérivés imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidène, dont une nouvelle méthode de synthèse sous irradiation micro-onde a été mise au point.

Le complexe possédant le noyau benzimidazolylidène présente un spectre d'absorbance décalé vers les longueurs d'ondes bleues tandis que les complexes imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidène possèdent une meilleure couverture spectrale. L'introduction de

groupements électro-donneurs permet accroitre cette amélioration. Une rétro-donation π du métal vers le ligand moins important déstabilise le niveau t_{2g}, due à une disponibilité plus importante du doublet de l'azote vers l'orbitale p vide du carbène. Ce phénomène est également mis en évidence au niveau des potentiels d'oxydoréduction des différents complexes.

Nous observons également une augmentation de la durée de vie de l'état excité des nouveaux complexes jusqu'à 25 ps qui peut être traduite par une meilleure déstabilisation des niveaux centrés sur le métal.

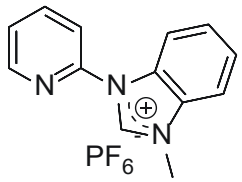
Afin de modifier les propriétés du complexe, nous avons également augmenté le nombre d'hétéroatomes au sein du cycle carbénique. Le complexe **C12** contenant trois 1,2,4-triazolylidènes a été synthétisé, puis caractérisé. L'absorbance du complexe est très décalée vers les longueurs d'ondes bleues. Le potentiel d'oxydo-réduction montre une oxydation bien plus difficile pour ce nouveau système. En effet, l'effet attracteur de l'azote supplémentaire diminue la disponibilité du doublet de l'azote vers les orbitales p du carbène. Ainsi, la rétro-donation π est favorisée stabilisant les états t_{2g} du complexe. Pour le moment, la durée de vie de l'état excité MLCT est en cours d'étude.

III.6. Matériels et Méthodes

Les matériels et les appareillages utilisés dans ce chapitre sont identiques à ceux décrits dans le chapitre II.6.1.

III.6.1. Synthèses et caractérisations des ligands

Ligand L6 :

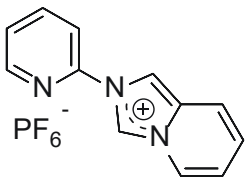


Dans un tube à micro-ondes, la 2-(1*H*-benzimidaz-1-yl)pyridine (400 mg, 2,05 mmol) et un excès de iodométhane (2,20 mL, 20,51 mmol) sont dissous dans de l'acétonitrile. Le mélange est ensuite chauffé à 100°C et 50W pendant 1h. Après refroidissement, une solution de KPF_6 saturée est ajoutée. Le solide ainsi formé est filtré, lavé avec 2 x 10 mL d'une solution de KPF_6 saturée et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 66%

NMR ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 10.40 (s, 1H), 8.77 (ddd, *J* = 0.80, 1.80, 4.80 Hz, 1H), 8.48 - 8.43 (m, 1H), 8.27 (dt, *J* = 8.10, 2.00 Hz, 1 H), 8.15 - 8.10 (m, 1 H), 8.01 (td, *J* = 8.300, 1.04 Hz, 1H), 7.82 - 7.75 (m, 2H), 7.71 (ddd, *J* = 7.48, 4.78, 1.04 Hz, 1H), 4.18 (s, 3H) ppm.

Ligand L7 :



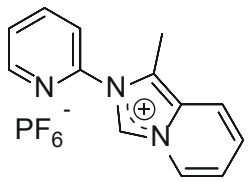
Méthode A : Dans un tube à micro-ondes est ajouté l'aminopyridine (400 mg, 4,25 mmol), paraformaldéhyde (192 mg, 6,38 mmol) et le picolinaldéhyde (0,41 mL, 4,25 mmol) dissous dans 4mL d'acétonitrile et 2 mL d'une solution d'HCl 3M dans l'acétonitrile. Le mélange est puis chauffé pendant 1 min à 80°C sous irradiation micro-ondes (60W). Après évaporation du solvant, le mélange est dissous dans l'eau puis une solution saturée de KPF_6 est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec du diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Méthode B : Dans un tube à micro-ondes est ajouté l'aminopyridine (400 mg, 4,25 mmol) et le paraformaldéhyde (192 mg, 6,38 mmol) dissous dans 4 mL d'acétonitrile. Le mélange est puis chauffé pendant 30 min à 80°C sous irradiation micro-ondes (60W). Le picolinaldéhyde (0,41 mL, 4,25 mmol) et 2 mL d'une solution d'HCl 3M dans l'acétonitrile sont ajoutés au mélange puis la solution est chauffée à nouveau 1h à 80°C sous irradiation micro-ondes (60W). Après évaporation du solvant, le mélange est dissous dans l'eau puis une solution saturée de KPF_6 est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec du diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 98%

NMR ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 10.57 (s, 1 H), 8.99 (s, 1 H), 8.74 (ddd, *J* = 4.80, 1.80, 0.80 Hz, 1 H), 8.60 (dd, *J* = 7.18, 0.88 Hz, 1 H), 8.29 (td, *J* = 7.50, 1.80 Hz, 1 H), 8.21 (d, *J* = 8.10 Hz, 1 H), 7.93 (d, *J* = 9.32 Hz, 1 H), 7.73 (ddd, *J* = 7.43, 4.78, 0.88 Hz, 1 H), 7.34 (ddd, *J* = 9.30, 2.30, 0.80 Hz, 1 H), 7.28 (td, *J* = 6.80, 1.30 Hz, 1 H) ppm.

Ligand L8 :

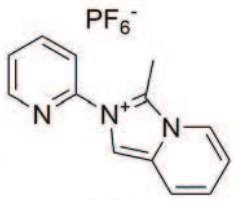


Dans un tube à micro-ondes est ajouté l'aminopyridine (400 mg, 4,25 mmol) et le paraformaldéhyde (192 mg, 6,38 mmol) dissous dans 4 mL d'acétonitrile. Le mélange est puis chauffé pendant 30 min à 80°C sous irradiation micro-ondes (60W). La 2-acétylpyridine (0,48 mL, 4,25 mmol) et 2 mL d'une solution d'HCl 3M dans l'acétonitrile sont ajoutées au mélange puis la solution est chauffée à nouveau 1h à 100°C sous irradiation micro-ondes (60W). Après évaporation du solvant, le mélange est dissous dans l'eau puis une solution saturée de KPF_6 est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec du diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 67%

NMR ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 10.16 (s, 1H), 8.90 - 8.74(m, 1H), 8.60 - 8.45 (m, 1H), 8.29 (dt, *J* = 7.81, 1.76 Hz, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.56 Hz, 1H), 7.99 - 7.93 (m, 1H), 7.80 (ddd, *J* = 7.55, 4.78, 1.01 Hz, 1H), 7.32 - 7.19 (m, 2H), 2.71 (s, 3H) ppm.

Ligand L11 :

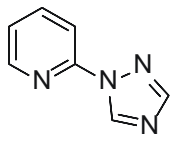


Dans un tube à micro-ondes est ajouté l'aminopyridine (400 mg, 4,25 mmol et le paraldéhyde (0,85 mL, 6,38 mmol) dissous dans 4 mL d'acétonitrile. Le mélange est puis chauffé pendant 30 min à 80°C sous irradiation micro-ondes (60W). Le picolinaldéhyde (0,40 mL, 4,25 mmol) et 2mL d'une solution d'HCl 3M dans l'acétonitrile sont ajoutés au mélange puis la solution est chauffée à nouveau 1h à 100°C sous irradiation micro-ondes (60W). Après évaporation du solvant, le mélange est dissous dans l'eau puis une solution saturée de KPF_6 est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec du diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 59%

NMR ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) : δ= 8.80 - 8.78 (ddd, *J* = 4.78, 1.76, 0.76 Hz, 1H), 8.59 - 8.55 (m, 2H), 8.28 (dt, *J* = 7.81, 2.01 Hz, 1H), 7.93 - 7.86 (m, 2H), 7.79 (ddd, *J* = 7.55, 4.91, 0.88 Hz, 1H), 7.34 - 7.24 (m, 2H), 2.98 (s, 3H) ppm.

2-(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)pyridine :

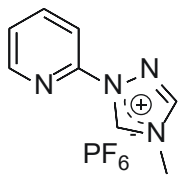


Dans un ballon de 100 mL sont ajoutés la fluoropyridine (1g, 10,3 mmol), 1*H*-1,2,4-triazole (2,10g, 30.9 mmol) et le carbonate de potassium (2.85g, 20.61 mmol). Le mélange est chauffé à 180°C pendant 18h. De l'eau (30mL) est ajoutée et le produit est extrait avec 3 x 15mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée 3 fois avec 20 mL d'une solution de Na_2CO_3 saturée, séchée avec $MgSO_4$ et évaporée sous pression réduite.

Rdt : 60%

NMR ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$-d) : δ = 9.19 (s, 1 H), 8.48 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 8.11 (s, 1 H), 7.96 - 7.86 (m, 2 H), 7.32 (s, 1 H) ppm.

Ligand L12 :



Dans un tube à micro-ondes, la 2-(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)pyridine (200mg , 1,38 mmol) et un excès de iodométhane (0,85mL, 13,8 mmol) sont dissous dans 1mL d'acétonitrile. Le mélange est ensuite chauffé à 85°C et 50W pendant 1h. Après refroidissement, une solution de KPF_6 saturée est ajoutée. Le solide ainsi formé est filtré, lavé avec du diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 55%

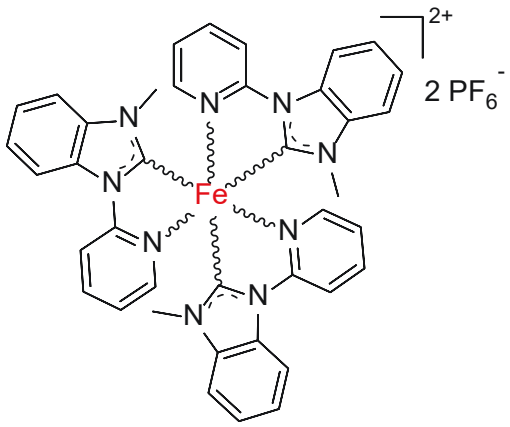
NMR ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) : δ= 10.93 (s, 1H), 9.34 (s, 1H), 8.67 (dd, *J* = 4.78, 1.01 Hz, 1H), 8.22 (dt, *J*= 8.08, 1.45 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.08 Hz, 1H), 7.70 (ddd, *J* = 7.56, 4.28 0.78, 1H), 3.99 (s, 1H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO-d_6) : *δ* = 149.3, 147.0, 146.3, 141.9, 141.0, 126.1, 113.7, 34.5 ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_8H_9N_4PF_6$: [M – PF_6] 161.0822, trouvée 161.0891.

III.6.2. Synthèses et caractérisations des complexes

Complexe C6 :



Dans un schlenk sous argon est ajouté le ligand **L6** (200 mg, 0,56 mmol) et $FeCl_2$ (24 mg, 0,19 mmol). Le mélange est solubilisé dans 2 mL de DMF anhydre. Le *tert*-butoxyde de potassium (70 mg, 0,62 mmol) est ensuite ajouté grâce à un tube à addition. La solution rouge/noire est agitée pendant 10min. Après évaporation du DMF, le résidu est séparé sur colonne avec eau/acétone/KNO_3 (10/2/1) comme éluant. Les fractions rouges sont évaporées puis une solution de KPF_6 saturée y est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec 2x5 mL de diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

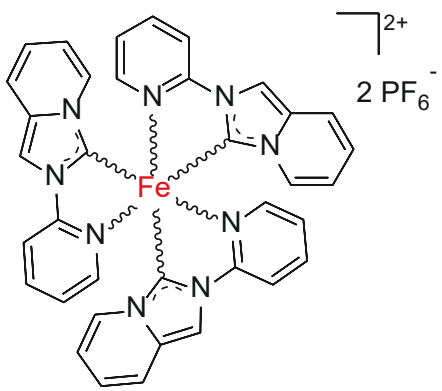
Rdt : 33%

RMN ^{1}H (400 MHz, ACN-d_3) : δ = 8.51 (d, J = 8.31 Hz, 1 H), 8.44 (d, J = 8.30 Hz, 1 H), 8.32 (d, J = 7.81 Hz, 1 H), 8.11 - 8.28 (m, 7 H), 8.08 (d, J = 4.78 Hz, 1 H), 7.91 - 8.00 (m, 2 H), 7.43 - 7.68 (m, 13 H), 7.21 - 7.29 (m, 2 H), 7.10 (d, J = 5.30 Hz, 1 H), 6.88 - 7.00 (m, 3 H), 3.41 (s, 3 H), 3.19 (s, 9 H), 2.94 (s, 3 H), 2.89 (s, 3 H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, ACN-d_3) : δ = 218.2, 218.2, 215.7, 215.7, 157.4, 156.9, 156.3, 155.9, 155.8, 155.0, 152.4, 150.8, 142.2, 141.5, 141.1, 140.0, 140.0, 139.7, 139.6, 139.2, 132.9, 132.5, 132.5, 132.4, 125.9, 125.9, 125.7, 125.7, 125.6, 125.5, 125.3, 124.9, 124.6, 124.0, 123.4, 122.8, 114.7, 114.4, 113.9, 133.5, 113.2, 113.1, 112.5, 122.4, 112.3, 111.9, 111.7, 111.2, 34.3, 34.0, 32.5, 32.4 ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{39}H_{33}FeN_9P_2F_{12}$: [M – 2PF_6] 341.6099, trouvée 341.6104.

Complexe C7 :



Dans un schlenk sous argon est ajouté le ligand **L7** (200mg, 0,59 mmol) et $FeCl_2$ (25 mg, 0,19 mmol). Le mélange est solubilisé dans 2 mL de DMF anhydre. Le *tert*-butoxyde de potassium (72 mg, 0,64 mmol) est ensuite ajouté grâce à un tube à addition. La solution rouge/noire est agitée pendant 10min. Après évaporation du DMF, le résidu est séparé sur colonne avec eau/acétone/KNO_3 (9/2/1) comme éluant. Les fractions rouges sont évaporées puis une solution de KPF_6 saturée y est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec 2x5 mL de diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

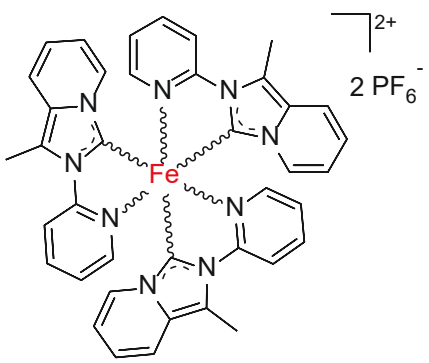
Rdt : 38%

NMR ^{1}H (400 MHz, ACN-d_3) : δ = 8.65 (s, 1 H), 8.55 (s, 1 H), 8.52 (s, 1 H), 8.46 (s, 1 H), 8.12 - 8.31 (m, 5 H), 7.94 - 8.04 (m, 4 H), 7.82 (dd, *J*=5.80, 0.80 Hz, 1 H), 7.57 (td, *J* = 9.30, 1.30 Hz, 2 H), 7.47 (d, *J* = 9.30 Hz, 2 H), 7.29 - 7.37 (m, 3 H), 7.14 (d, 1 H), 6.99 - 7.10 (m, 3 H), 6.78 - 6.94 (m, 4 H), 6.32 (m, 4 H), 5.99 (dd, *J* = 7.30, 1.00 Hz, 1 H), 5.70 (dd, *J* = 7.50, 1.00 Hz, 1 H), 5.62 (dd, *J* = 7.30, 1.00 Hz, 1 H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, ACN-d_3) : *δ* = 200.2, 198.4, 195.7, 195.0, 194.1, 157.6, 156.6, 156.4, 155.9, 155.5, 154.6, 153.1, 151.6, 142.1, 141.3, 141.1, 140.1, 136.5, 136.4, 136.3, 136.2, 126.0, 125.9, 125.6, 125.3, 125.2, 125,0, 125.0, 124.9, 124.8, 124.8, 124.7, 124.1, 120.6, 120.5, 120.5, 120.5, 116.9, 116.7, 116.2, 115.9, 114.9, 114.4, 114.4, 113.9, 110.6, 109.6, 109.5 ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{36}H_{27}FeN_9P_2F_{12}$: [M – 2PF_6] 320.5864, trouvée 320.5856.

Complexe C8 :



Dans un schlenk sous argon est ajouté le ligand **L8** (200 mg, 0,56 mmol) et $FeCl_2$ (24 mg, 0,19 mmol). Le mélange est solubilisé dans 2 mL de DMF anhydre. Le *tert*-butoxide de potassium (70 mg, 0,62 mmol) est ensuite ajouté grâce à un tube à addition. La solution rouge/noire est agitée pendant 10min. Après évaporation du DMF, le résidu est séparé sur colonne avec eau/acétone/KNO_3 (9/2/1) comme éluant. Les fractions rouges sont évaporées puis une solution de KPF_6 saturée y est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec 2x5 mL de diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

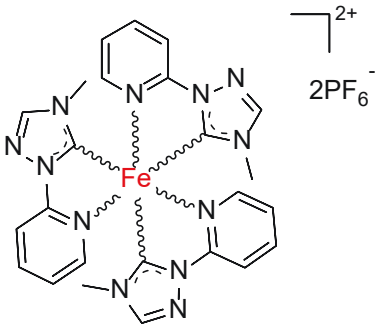
Rdt : 27%

RMN ^{1}H (400 MHz, ACN-d_3) : δ = 8.42 (d, *J* = 8.55 Hz, 1H), 8.31 (d, *J* = 8.55 Hz, 1H), 8.18 - 8.06 (m, 4H), 7.94 - 7.87 (m, 2H), 7.83 (dd, *J* = 5.54, 1.76 Hz, 1H), 7.46 - 7.39 (m, 3H), 7.35 (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.29 - 7.24 (m, 2H), 7.15 (dd, *J* = 5.55, 1.46 Hz, 1H), 7.11 (dd, *J* = 6.05, 1.08 Hz, 1H), 7.02 (t, *J* = 6.54 Hz, 1H), 6.96 (t, *J* = 6.51 Hz, 1H), 6.77 - 6.62 (m, 4H), 6.28 (t, *J* = 6.24 Hz, 1H), 6.22 - 6.07 (m, 4H), 5.85 (d, *J* = 7.46 Hz, 1H), 5.55 (d, *J* = 7.46 Hz, 1H), 5.51 (d, *J* = 7.46 Hz, 1H), 3.02 (s, 3H), 2.92 (s, 6H), 2.86 (s, 3H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, ACN-d_3) : *δ* = 200.2, 198.5, 197.6, 195.8, 194.1, 157.9, 157.8, 156.8, 157,0 156.7, 155.8, 153.3, 151.8, 141.5, 140.8, 140.5, 139.4, 133.2, 133.2, 133.0, 132.9, 125.6, 125.5, 125.0, 125.0, 124.7, 142.7, 124.4, 123.7, 122.9, 122.8, 122.8, 122.7, 122.4, 122.3, 121.4, 121.2, 119.8, 119.7, 119.7, 116.7, 116.6, 116.6, 116.1, 116.0, 116.0, 115.7, 115.4, 12.3, 12.1, 12.1, 12.0 ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{39}H_{33}FeN_9P_2F_{12}$: [M – 2PF_6] 341.6102, trouvée 341.6099.

Complexe C12 :



Dans un schlenk sous argon sont ajoutés le ligand (200mg, 0,65 mmol) et $FeCl_2$ (27 mg, 0,21mmol). Le mélange est solubilisé dans 2 mL de DMF anhydre. Le *tert*-butoxyde de potassium (80 mg, 0,71 mmol) est ensuite ajouté grâce à un tube à addition. La solution rouge/noire résultante est agitée pendant 10min. Après évaporation du DMF, le résidu obtenu est purifié sur colonne avec un mélange eau/acétone/KNO_3 (6/3/1) comme éluant. Les fractions rouges sont évaporées puis une solution de KPF_6 saturée y est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec 2x5 mL de diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 22%

RMN ^{1}H (400 MHz, ACN-d_3) : δ = 8.60 (s, 1 H), 8.57 (s, 1 H), 8.36 (s, 1 H), 8.33 (s, 1 H), 8.25 - 8.15 (m, 3 H), 8.10 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.95 - 7.88 (m, 3 H), 7.84 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.42 - 7.32 (m, 3 H), 7.10 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.04 - 6.97 (m, 2 H), 6.77 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 3.33 (s, 3 H), 3.04 (s, 3 H), 2.91 (s, 3 H), 2.75 (s, 3 H) ppm.
ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{24}H_{24}FeN_{12}P_2F_{12}$: [M – $2PF_6$] 268.0793, trouvée 268.0933.

Chapitre IV :

Synthèses de complexes fonctionnalisés pour des applications en cellules DSSCs

IV. Synthèses de complexes fonctionnalisés pour des applications en cellules DSSCs

IV.1. Introduction

Les complexes organométalliques à état excité de longue durée de vie sont utilisés dans de nombreuses applications comme nous avons déjà pu le voir. Dans notre laboratoire, les applications principalement visées sont les dispositifs solaires type DSSCs.[94,95] La séparation de charge photo-induite au sein de ces complexes permet de générer un courant électrique lorsqu'ils sont couplés électroniquement avec un semi-conducteur.

Nous nous sommes concentré, ici, sur la synthèse de colorants organoferreux, pouvant être un choix alternatif et intéressant aux colorants typiquement utilisés. En effet, le fer est très abondant et donc peu cher. L'utilisation de composés de fer permettrait de diminuer les coûts de fabrication des colorants par rapport à ceux à base de ruthénium, couramment utilisés. Cependant, à l'heure actuelle, les rendements obtenus avec des complexes de fer (II) utilisant des ligands de type polyimine-NHC sont faibles.[40,95] En effet, malgré des durées de vie de l'état excité suffisantes pour l'injection électronique (16 ps pour **$[Fe(ImCPyIm)_2]^{2+}$**) (Figure 59)**.** Des problèmes de diffusion ou de recombinaisons électroniques contribuent à réduire l'efficacité de la cellule.

[94] M. Beley, P. C. Gros, *Organometallics* **2014**, *33*, 4590.
[95] T. Duchanois, L. Liu, M. Pastore, A. Monari, C. Cebrián, Y. Trolez, M. Darari, K. Magra, A. Francés-Monerris, E. Domenichini, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Inorganics* **2018**, *6*, 63.

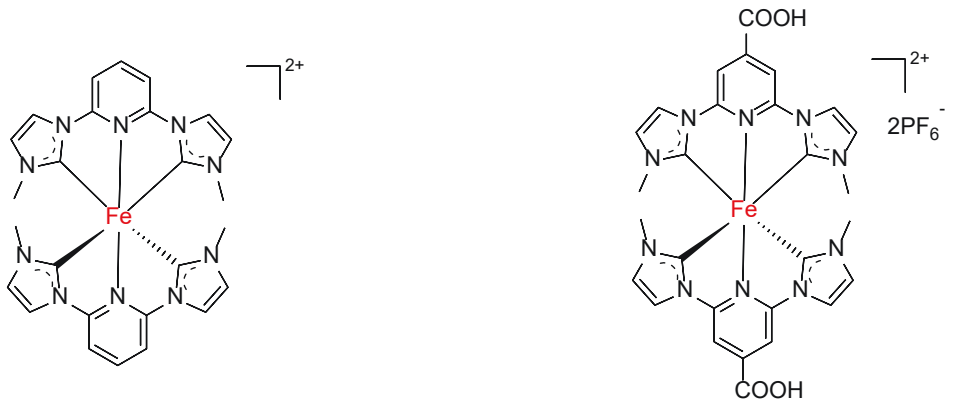


Figure 59 : *Structures des complexes à ligands tridentés (a) non greffable **C0** et (b) greffable **[Fe(ImCPyIm)$_2$]$^{2+}$**.*

Comme nous l'avons vu précédemment, les complexes ferreux portant des ligands bidentés décrits dans ce manuscrit possèdent des durées de vie de l'état excité ^{3}MLCT relativement longues en comparaison avec celles des complexes tridentés décrits antérieurement (17 ps pour le complexe **C1**). Nous avons donc décidé de développer des complexes de fer à ligands bidentés possédant des fonctions d'accroches pour une potentielle application en conversion d'énergie solaire.

Une cellule DSSC est constituée d'une photo-anode composée d'un verre conducteur portant un semi-conducteur (TiO_2) sur lequel est chimisorbé un sensibilisateur, d'une cathode ainsi que d'un médiateur redox permettant de régénérer l'état fondamental du sensibilisateur après le transfert d'électrons. De nombreux types de liaisons ont été étudiés pour le greffage du sensibilisateur comme les liaisons covalentes, électrostatiques, hydrogènes ou encore Van der Waals. Dans une cellule DSSC, les liaisons fortes sont privilégiées entre le complexe et le semi-conducteur afin de favoriser la stabilité du système et, plus important encore, l'injection électronique. Ainsi, différentes fonctions peuvent être introduites tels les acides (carboxylique, cyanoacrylique, phosphonique, sulfonique), les pyridines ou encore les catéchols (Figure 60).[96]

[96]L. Zhang, J. M. Cole, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3427.

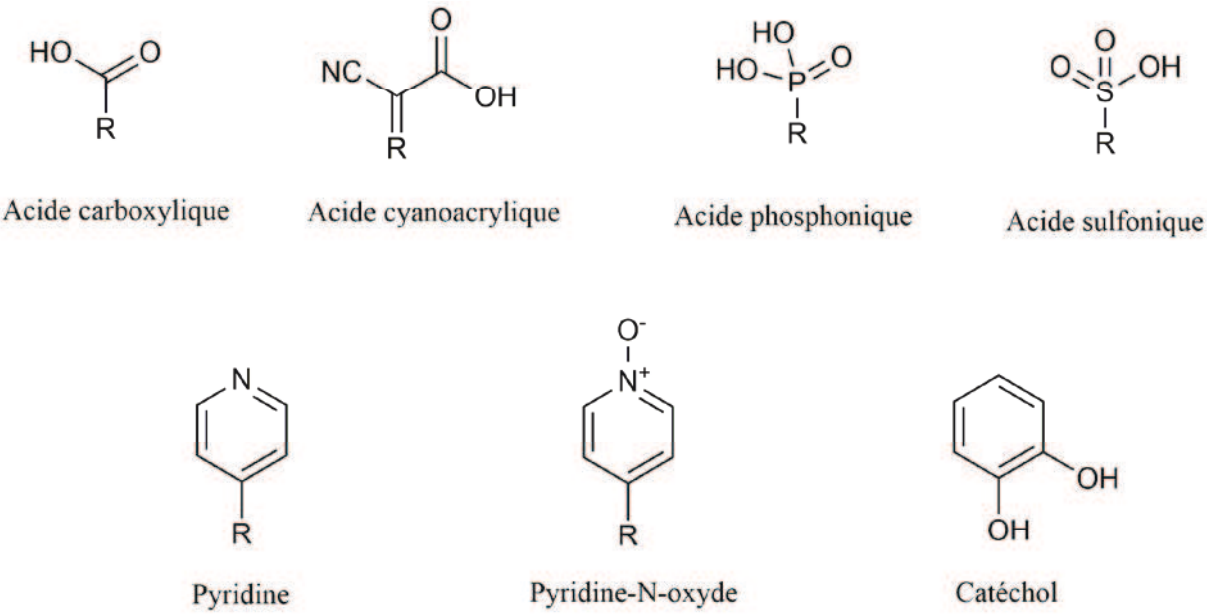


Figure 60 : *Exemples de fonctions d'ancrage.*

Les fonctions acides carboxyliques sont principalement utilisées en tant que fonctions d'accroches en raison des fonctions esters qu'elles peuvent facilement former avec les groupements hydroxyle à la surface du semi-conducteur. De surcroît, les dérivés carboxyliques sont généralement faciles à synthétiser et sont relativement stables. Divers modes d'interaction sont possibles entre les acides carboxyliques et la surface de TiO_2 (Figure 61).[50,96] Afin d'obtenir une meilleure stabilité, les modes de connexion de type bidenté sont préférables. Cependant, ces fonctions peuvent également conduire à des liaisons hydrogène avec la surface du semi-conducteur. Ces liaisons sont relativement fortes, et favorisent ainsi une chimisorption rapide.

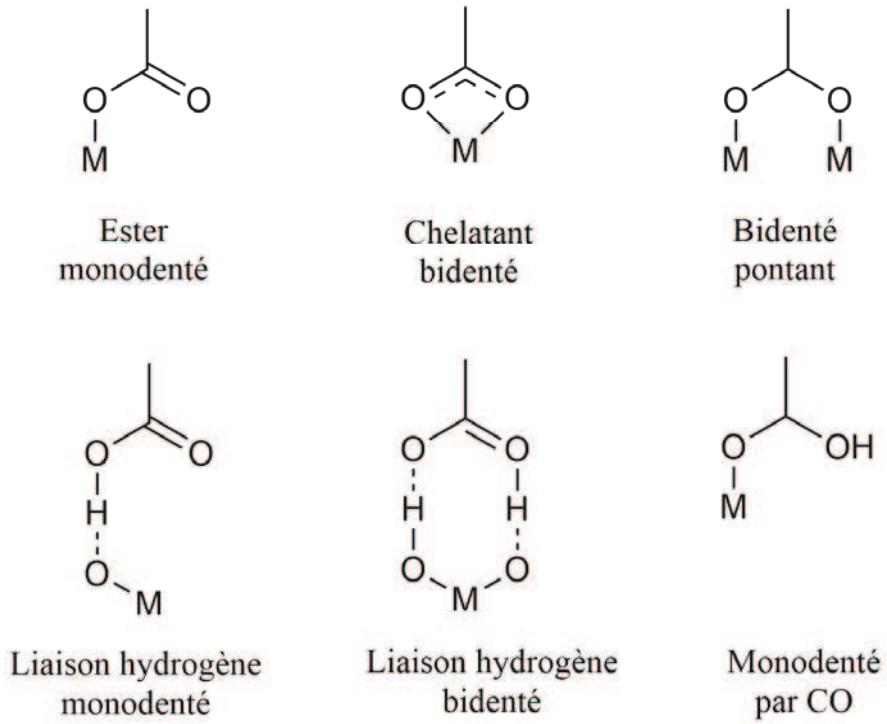


Figure 61 : *Modes de connexion entre l'acide carboxylique et la surface du semi-conducteur.*

Par ailleurs, l'avantage de l'introduction d'une fonction acide carboxylique ne se limite pas seulement à une fixation efficace du colorant. En effet, par sa nature électro-attractrice, ce groupement va augmenter la capacité à accepter une charge électronique du motif auquel il est relié. Ainsi, l'introduction de ce groupement d'accroche sur un ligand impliqué dans une transition MLCT permet d'amener l'électron photo-excité proche de la surface du semi-conducteur pour faciliter son transfert.

Deux transitions MLCT sont observées dans les complexes que nous avons synthétisés : une transition Fe→carbène et une transition Fe→pyridine. La transition impliquant la pyridine est plus intense, plus large et de plus basse énergie, couvrant en conséquence une partie plus importante du spectre visible. Ainsi, la pyridine semble être le meilleur choix afin d'accueillir la fonction d'accroche. Il y a trois positions (ortho, méta, para) sur la pyridine permettant d'introduire cette fonction. La fonction ortho est exclue en raison de l'encombrement stérique. En effet, cette position se trouve proche d'un des autres ligands coordinant le fer. La position para est beaucoup plus favorable que la position méta, dû à une délocalisation de la charge beaucoup plus importante.

Après avoir pris connaissance de ces paramètres pour former un colorant greffable, nous avons envisagé la synthèse des complexes présentés dans la Figure 62.

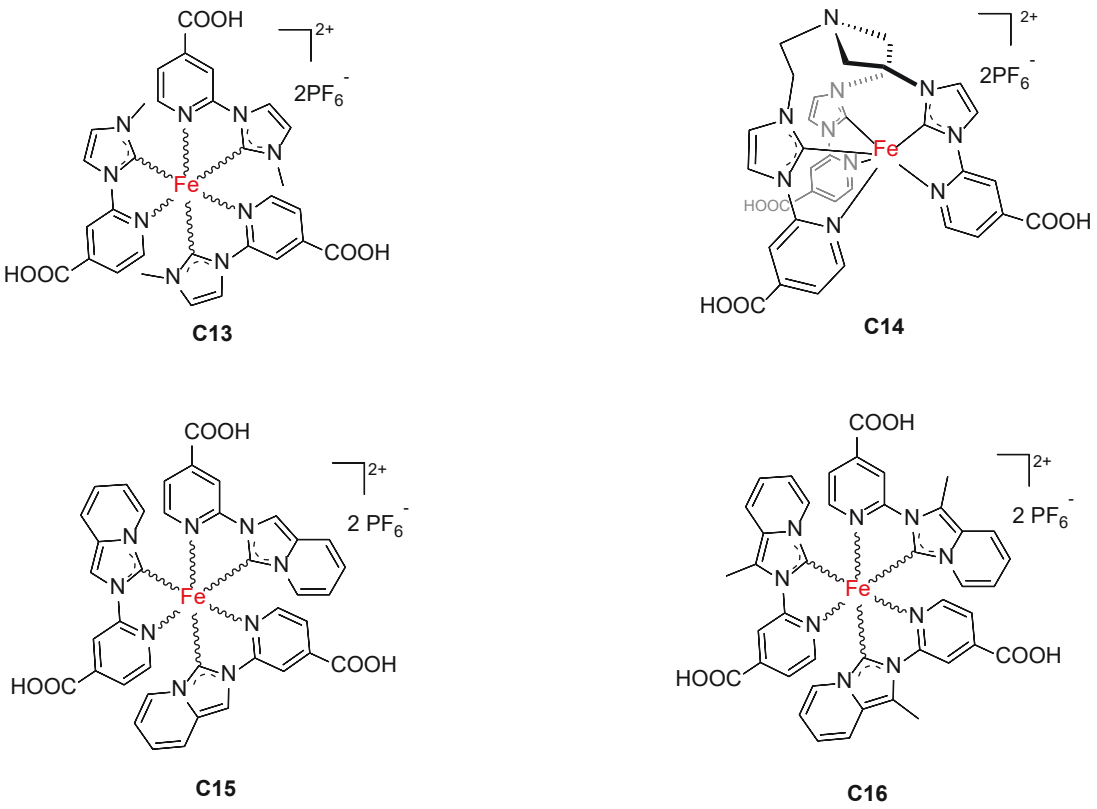


Figure 62 : *Structures des complexes greffables.*

Afin de comparer l'efficacité des complexes bidentés à celle de leurs homologues tridentés, nous nous sommes tout d'abord proposés de synthétiser le complexe **C13**. La présence de trois fonctions d'accroches, au lieu de deux pour l'homologue tridenté, pourrait permettre une meilleure fixation du colorant sur le semi-conducteur. De plus, l'orientation des sites d'accrochage peut être beaucoup plus favorable pour les complexes possédant des ligands bidentés. Ainsi, dans un complexe bidenté facial, les trois fonctions pourraient se fixer au semi-conducteur contre un seul pour un complexe tridenté (Figure 63). Il est important de noter que plus le nombre de fonctions acides liées à la surface est important, plus l'injection de l'électron est efficace. Dans ce contexte, la synthèse du dérivé carboxylé du complexe facial **C14**, devrait permettre une adsorption très efficace. Enfin, de par leurs propriétés optiques plus intéressantes que celles du complexe pyridine-benzimidazolylidène **C7**, nous

avons également envisagé la synthèse des complexes **C15** et **C16** à base des imidazo[1,5-*a*]pyridylidènes.

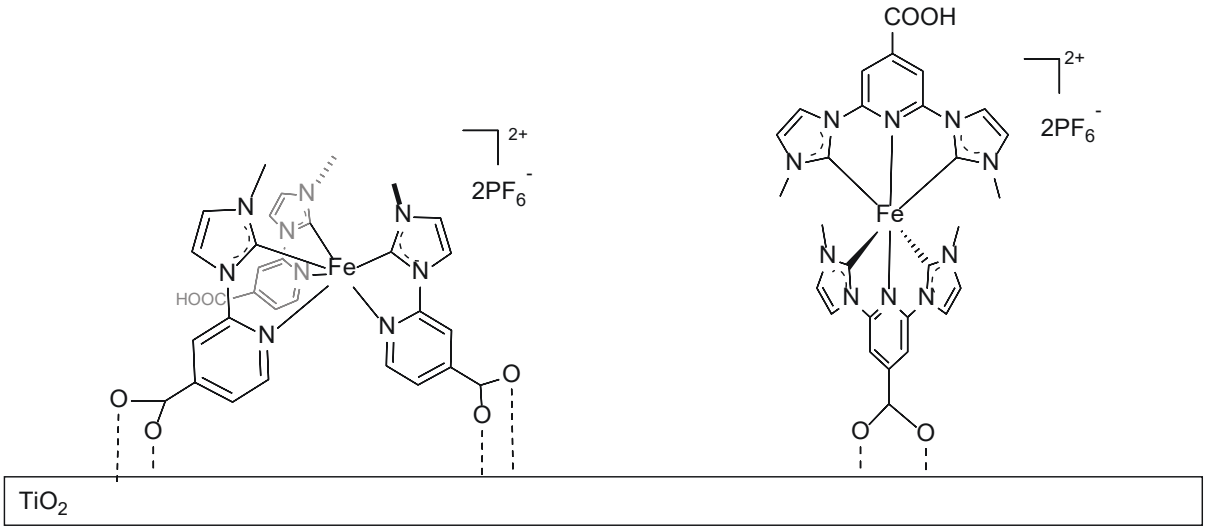


Figure 63 : *Fixation des complexes (a)* **fac-*C1*** *et (b)* ***[Fe(ImCPyIm)$_2$]$^{2+}$*** *sur le dioxide de titane.*

IV.2. Synthèse des ligands fonctionnalisés

IV.2.1. Synthèse du précurseur d'acide imidazolylisonicotique

Compte tenu de la disponibilité des pyridines commerciales, nous avons conçu la synthèse du ligand **L13** à partir de dérivés carboxylés. Plusieurs voies de synthèse peuvent être envisagées. Il est possible d'utiliser la synthèse déjà développée pour **L1** en deux étapes. Cette méthode de synthèse permettrait également de synthétiser le précurseur **L14**, si nous choisissions d'introduire un tripode. La synthèse peut également s'effectuer en une seule étape, avec l'addition directe du 1-méthylimidazole.

Nous nous sommes intéressés tout d'abord à la synthèse du précurseur **L13** en deux étapes. Pour ce faire, il est nécessaire dans un premier temps de coupler la 4-carboxy-2-halogénopyridine avec un imidazole (Schéma 25). Cependant, la présence du groupement carboxylique rend plus difficile la synthèse. En effet, ces composés sont moins solubles dans

les solvants organiques d'une part, et les propriétés acides du carboxyliques peuvent s'avérer gênantes lors de la génération du nucléophile, imidazolate, d'autre part.

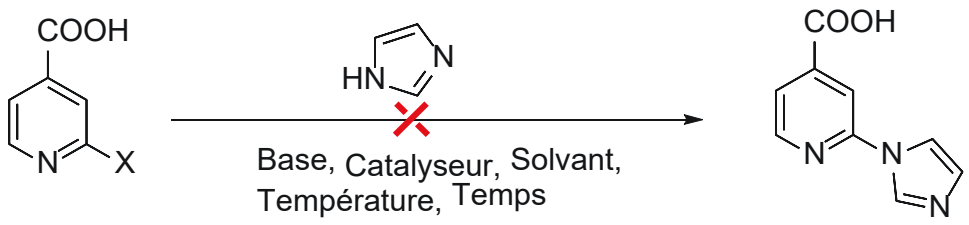


Schéma 25 : *Synthèse de l'intermédiaire acide 2-imidazolylisonicotique.*

Nous avons utilisé, dans un premier temps, des conditions réactionnelles similaires à celles de la synthèse des précurseurs non carboxylés, à savoir K_2CO_3 comme base et une synthèse sans solvant à 150°C pendant 16h. L'analyse du milieu réactionnel a montré que le seul composé présent était le produit de départ. Ainsi, il se peut qu'une méthode sans solvant ne soit pas adaptée pour cette réaction. Du DMF a donc été ajouté au milieu afin de solubiliser tout les réactifs et avoir un milieu de réaction homogène. Cependant, le produit escompté n'a toujours pas pu être obtenu.

Diverses bases ont été testées telles que le carbonate de césium, l'hydroxyde de potassium ou encore l'hydrure de sodium DMF à 150°C. A nouveau après purification, aucune trace du produit n'a été observée.

Les résultats négatifs obtenus précédemment avec les réactions de type SNAr nous ont conduits à envisager par la suite un mécanisme de couplage pour la création de la liaison C–N, qui peut être considérée comme une arylation de l'imidazole. Pour ce faire, plusieurs types de couplage existent en fonction du système catalytique et des réactifs utilisés.[97] Nous avons choisi d'utiliser la réaction d'Ullmann, déjà utilisée pour l'introduction du benzimidazole sur un noyau pyridinique carboxylé.[40,98] Cette réaction fait intervenir un catalyseur à base de cuivre, Cu(I), mais le mécanisme du couplage n'a cependant pas encore bien été compris. Dans nos travaux, nous avons sélectionné l'iodure de cuivre comme source métallique. Ainsi, deux essais ont été effectués en parallèle avec respectivement K_2CO_3 et Cs_2CO_3 comme

[97] J. Bariwal, E. V. der Eycken, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9283.
[98] C. Sambiagio, S. P. Marsden, A. J. Blacker, P. C. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525.

bases, et CuI comme catalyseur, à 150°C pendant 16h. Malheureusement, le produit désiré n'a pu être synthétisé dans ces conditions.

Afin d'effectuer un chauffage plus efficace, nous avons opté pour une réaction sous irradiation micro-ondes. Ainsi, en reprenant les conditions déjà optimisées pour les noyaux benzimidazoles, c'est-à-dire Cs_2CO_3 et CuI, la synthèse a été effectuée sous irradiation micro-ondes à 150°C pendant 30 min et pendant 1 heure. Le produit escompté n'a de nouveau pas été obtenu.

L'ajout de ligands dans les réactions d'Ullmann peut favoriser le couplage, grâce à une meilleure stabilisation et/ou solubilisation du catalyseur.[98] Ainsi, nous avons utilisé la L-proline comme ligand, en combinaison avec le carbonate de potassium. Le produit ne s'est pas formé sous chauffage conventionnel ni sous irradiation micro-ondes à 150°C. Le constat est identique si la base est de l'hydrure de sodium.

D'après la revue de Sambiagio, les iodo- ou bromo-pyridines semblent être plus réactifs que leurs homologues chlorés. Bien que le mécanisme de la réaction d'Ullmann ne soit pas encore clairement établi, il montre que la première étape de la réaction implique une addition oxydante de l'halogénure sur le cuivre. Nous avons effectué trois essais avec la 2-bromo-4-carboxypyridine catalysé par l'iodure de cuivre. Un premier essai est effectué, dans les conditions décrites dans la publication de Duchanois, en utilisant le carbonate de césium, puis deux autres avec l'hydrure de sodium comme base, à 140°C sous chauffage classique ou sous chauffage par irradiation micro-ondes. Le produit désiré n'a pu être obtenu dans ces conditions, la réactivité du produit halogéné initial ne semble donc pas être le paramètre déterminant.

Nous avons finalement décidé d'explorer une nouvelle voie de synthèse en une seule étape. Ainsi, une réaction de SNAr est effectuée entre le 1-méthylimidazole et la 4-carboxy-2-halogenopyridine. Le dérivé fluoré n'étant pas commercial, l'acide 2-chloroisonicotique a été utilisé et mis en présence d'un excès de 1-méthylimidazole. Le réactif initial étant soluble dans le 1-méthylimidazole, nous avons choisi de ne pas utiliser de solvant (Schéma 26). Il a cependant été nécessaire d'optimiser les conditions de synthèse (Tableau 13).

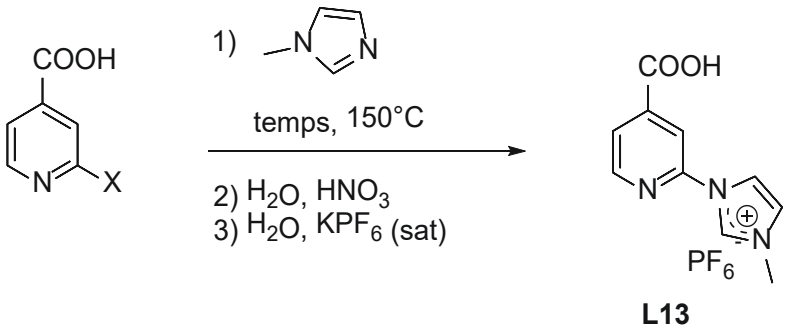


Schéma 26 : *Voie de synthèse du ligand **L13** en une seule étape.*

Tableau 13 : *Optimisation des conditions réactionnelles de la synthèse de **L13**.*

Essai	Dérivé	T (°C)	temps (h)	Rendement (%)
1	Cl	150	24	35
2	Cl	150	72	44
3	Cl	150	96	60

Le mélange réactionnel a été chauffé à 150°C pendant 24h, 72h et 96h afin d'optimiser le rendement de la réaction (essai 1, 2 et 3). Pour obtenir le précurseur, la métathèse avec les ions PF_6^- a été effectuée. La solution saturée de KPF_6 étant légèrement basique, il est nécessaire d'ajouter par la suite une solution d'acide nitrique dilué, jusqu'à obtenir une solution avec un pH = 2. Cette étape permet la protonation les groupements carboxyliques. Le produit, récupéré par filtration, a été obtenu avec un rendement de 60% après 96h.

IV.2.2. Synthèse du précurseur tripodal

Nous nous sommes intéressés à l'obtention d'un précurseur tripodal carboxylé **L14**, afin d'obtenir un complexe purement facial. Néanmoins, la synthèse utilisée pour obtenir **L2** ne peut pas être appliquée pour ce nouveau précurseur. En effet, nous n'avons pas réussi à synthétiser l'acide 2-imidazolylisonicotique, intermédiaire devant être connecté par la suite par le tripode.

D’autres voies de synthèse ont donc été envisagées en établissant un schéma rétrosynthétique. Plusieurs modes de connection peuvent conduire au composé **L14** (Schéma 27).

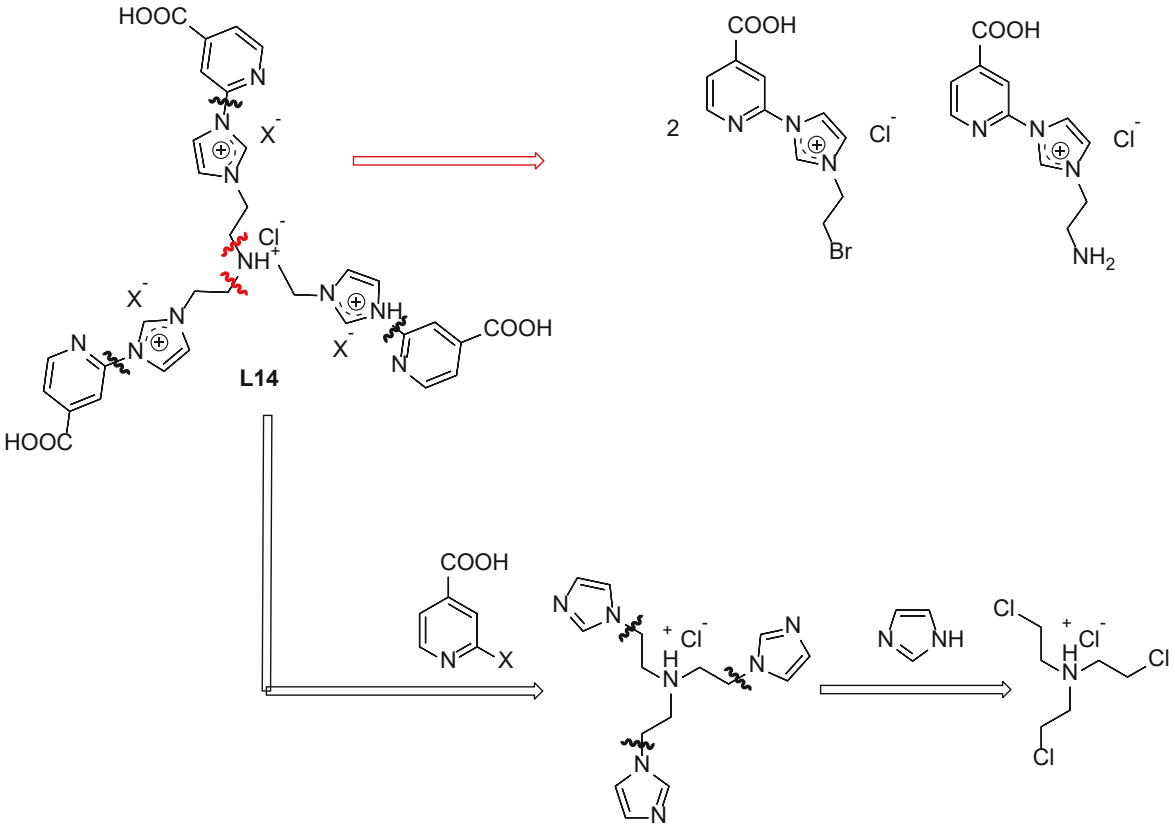


Schéma 27 : *Analyse rétrosynthètique, non exhaustif, du précurseur **L14**.*

Une synthèse alternative du précurseur **L14** consisterait à coupler entre elles des imidazopyridines déjà fonctionnalisées avec soit un halogène, soit une amine (Voie rouge). Cette méthode est inspirée de celle déjà mise au point par Lehn avec des systèmes bipyridiniques. Par ailleurs, une SNAr entre une 4-carboxy-2-halogénopyridine et un tripode contenant des imidazoles pourrait également permettre l’accès à **L14**. (Voie noire)

Sur la base de nos résultats, nous avons choisi la deuxième option. Ainsi, pour la synthèse de l’intermédiaire tris(imidazoéthan)amine, nous avons choisi de partir de l’amine trichlorée précédemment décrite sur laquelle les imidazoles sont introduits grâce à une réaction de type SN2 (Schéma 28). La tris(chloroéthan)amine est mise en présence de 1*H*-

imidazole et de carbonate de potassium, tous les deux en excès. Différentes conditions ont été testées, lesquelles sont présentées dans le Schéma 28.

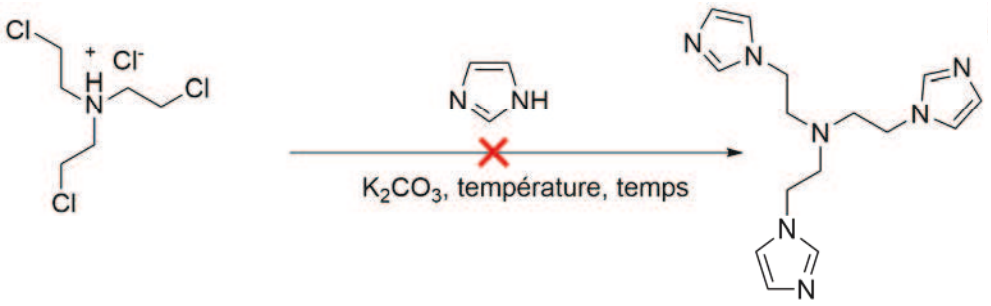


Schéma 28 : *Synthèse de l'intermédiaire tris(imidazoéthan)amine.*

En s'inspirant de la synthèse des dérivés pyridylimidazoles, un premier essai a été réalisé sans solvant en raison du bas point de fusion de l'imidazole (T_{fus} = 90°C). Ainsi, le tripode a été mis en contact avec de l'imidazole et du K_2CO_3, et le mélange résultant a été chauffé à 140°C pendant 40 minutes sous irradiation micro-ondes. Ce chauffage est nécessaire car le dérivé chloré est moins réactif dans les réactions de substitution nucléophile. Lors de l'analyse de la solution, aucune trace de produit n'a été détectée.

Afin d'avoir un mélange homogène des réactifs, deux essais en utilisant le DMF comme solvant ont été réalisés. Un chauffage conventionnel à 140°C pendant 16h, ou même sous irradiation micro-ondes à 140 °C pendant 40 min, n'ont pas permis d'obtenir le composé désiré.

Suspectant un faible réactivité de la liaison C-Cl, le chlore a été substitué par un iode en utilisant la réaction de Finkelstein par réaction avec KI dans l'acétonitrile (Schéma 29).[99,100] Ainsi, la tris(cloroéthan)amine et KI sont chauffés à reflux dans l'acétonitrile pendant 16h. Sur l'intermédiaire iodé, qui n'a pas été isolé, ont été ajoutés l'imidazole et l'hydrure de sodium. Le mélange résultant est chauffé à reflux pendant 16h. Le composé tris(imidazoéthan)amine a été obtenu avec un rendement de 42 %.

[99] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528.
[100] T. W. Baughman, J. C. Sworen, K. B. Wagener, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10943.

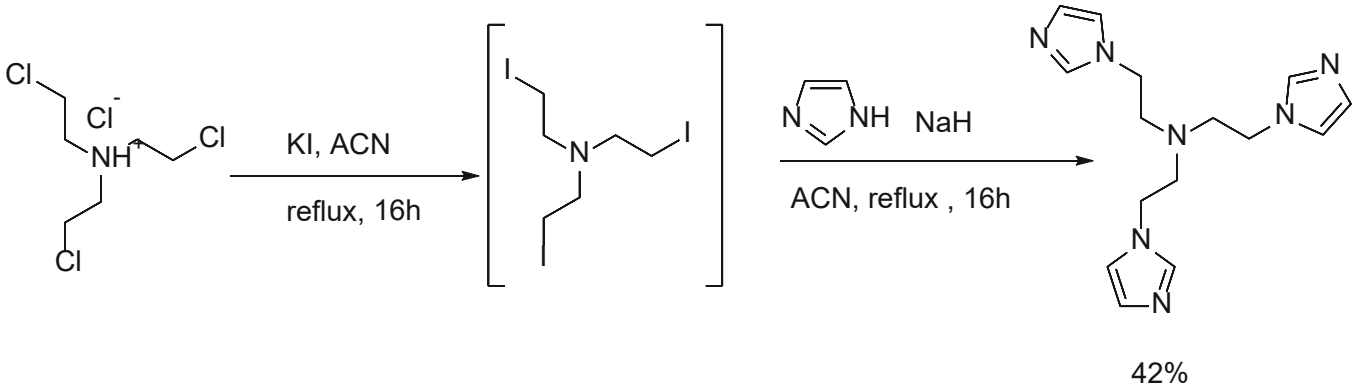


Schéma 29 : *Synthèse alternative du composé tris(imidazoéthan)amine.*

Une fois l'intermédiaire trisimidazole obtenu, la réaction avec la pyridine a été effectuée (Schéma 30).

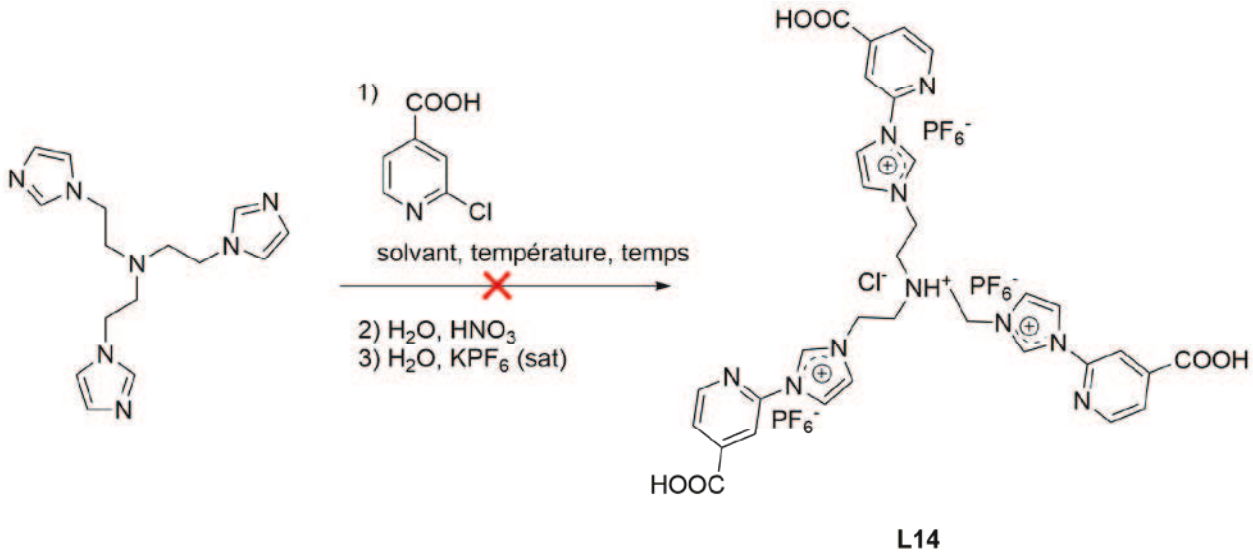


Schéma 30 : *Synthèse alternative du précurseur **L14**.*

Afin d'obtenir le précurseur, nous avons choisi des conditions de réaction avec solvant. L'influence du solvant a été étudiée en choisissant, un solvant protique, l'isopropanol, et un aprotique, le DMF. Par ailleurs, en raison du dérivé chloré sélectionné pour la réaction de substitution nucléophile aromatique, un chauffage à 150ºC par micro-ondes a été effectué. Malheureusement, le produit n'a été formé dans aucun des cas.

Il est possible que des temps de réaction courts, même sous chauffage micro-ondes, ne soient pas suffisants pour introduire trois unités pyridine sur un même tripode tris-imidazole. Ainsi, nous avons opté pour une réaction sous chauffage conventionnel à 150ºC dans le DMF pendant 3 jours. À nouveau, le produit ne s'est pas formé.

Au vu des difficultés à obtenir ce précurseur, nous nous sommes tournés vers d'autres composés plus accessibles.

IV.2.3. Synthèse des précurseurs imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylium

Les complexes possédant un noyau imidazo[1,5-a]pyridin-3-ylidène montrent un spectre UV-visible bien plus décalé vers les grandes longueurs d'onde et possèdent une couverture spectrale plus importante que ceux à base de carbènes benzimidazolylidènes. Nous avons donc envisagé de synthétiser les analogues greffables des complexes **C8** et **C9** en reprenant le protocole optimisé sous irradiation micro-ondes. La synthèse de ces précurseurs carboxylés est présentée dans le Schéma 31. Après métathèse et reprotonation du carboxylate, les précurseurs **L15** et **L16** ont été synthétisé avec un rendement de respectivement 45 % et 40 % (Schéma 31).

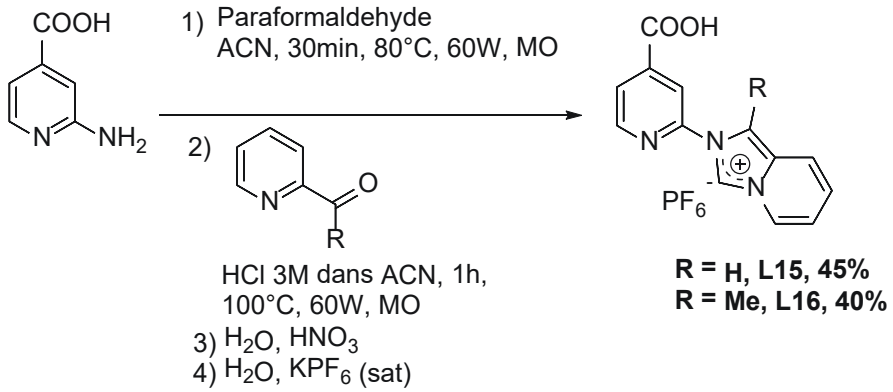


Schéma 31 : *Synthèse des précurseurs **L15** et **L16**.*

IV.3. Synthèse des complexes

IV.3.1. Synthèse des complexes à base de précurseur imidazolium

Comme il a été décrit précédemment, trois nouveaux précurseurs portant des fonctions carboxyliques ont été obtenus, à base d'imidazolium (**L13**) et d'imidazo[1,5-*a*]pyridinium (**L15** et **L16**).

La synthèse des complexes correspondants a été ensuite optimisée afin de prendre en compte la présence du groupement acide. Pour ce faire, le précurseur **L13** a été sélectionné, toujours en présence de $FeCl_2$ comme source métallique et *t*-BuOK comme base (Schéma 32).

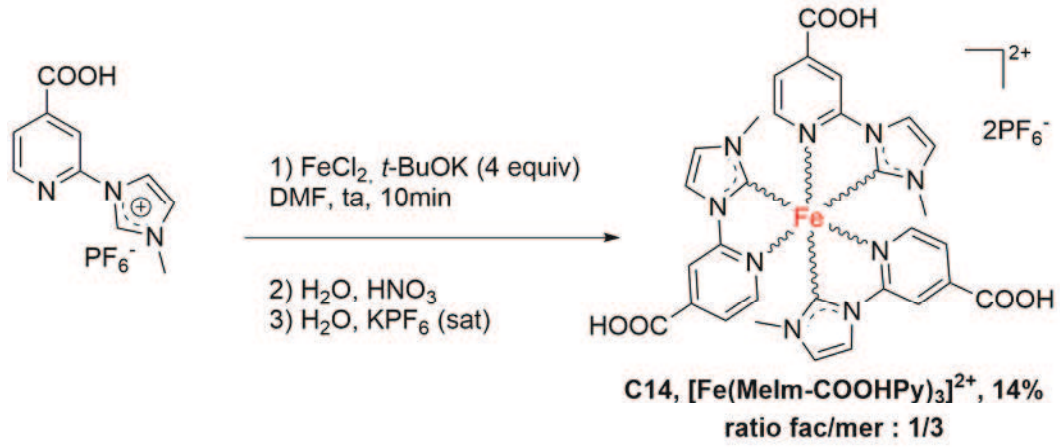


Schéma 32 : *Synthèse du complexe **C13**.*

Tout d'abord, la quantité de base a dû être ajustée puisqu'il faut prendre en compte la déprotonation de l'acide carboxylique. Ainsi, un premier essai a été mené avec un léger excès de base, soit 2,5 équivalents par ligand, afin d'assurer la déprotonation des deux sites. Après 10 minutes de mélange, une plaque CCM a montré cependant la présence de précurseur **L13** dans le milieu.

Au vu des résultats, nous avons donc tenté une nouvelle synthèse en ajustant la quantité de base. Ainsi, 4 équivalents de base sont ajoutés afin d'assurer la déprotonation de l'ensemble des fonctions acides ainsi que la générationdes carbènes. Dans ces conditions, tout

le ligand a bien été consommé et la solution est devenue orange, laissant présager la présence d'un complexe de fer.

Comme pour l'obtention des précurseurs, il a été nécessaire de reprotonner les carboxylates afin d'obtenir le complexe grâce à l'ajout d'une solution d'acide nitrique diluée jusqu'à un pH d'environ 2. La solution vire vers une couleur rose/violette, traduisant le passage d'un carboxylate à un acide carboxylique. Ensuite, une solution de KPF_6 saturée a été ajoutée afin de récupérer le complexe. Néanmoins, aucun précipité n'a été obtenu. Afin d'obtenir le complexe, une extration avec l'acétate d'éthyle permet de faire passer sélectivement le complexe complètement protoné en phase organique. Cependant, il est nécessaire de prendre certaines précautions durant le lavage, qui est effectué à l'eau.

A l'issue des étapes précédentes, un solide rose a été obtenu avec un rendement de 14%. Ce rendement est bien inférieur à celui obtenu avec le complexe **C1**. En effet, le lavage solubilise légèrement le complexe, ne permettant pas d'obtenir la totalité du composé.

L'analyse RMN du proton a permis de mettre en évidence la formation du complexe recherché (Figure 64). D'une part, le signal H-2 de l'imidazolium dans la région 9–11 ppm disparait. Par ailleurs, en comparant les spectres de proton de **C1** et **C13**, la disparation du signal de l'hydrogène pyridinique H-4 présent sur le spectre de **C1** montre bien la substitution par une fonction acide carboxylique en **C13**. De plus, le décalage du spectre à champ plus faible est principalement dû à l'effet attracteur de l'acide carboxylique. Concernant les signaux des groupements méthyles, les protons aliphatiques aux alentours de 3 ppm sont quasiment identiques entre les deux complexes. Le ratio a ainsi pu être été estimé à 1 *fac* pour 3 *mer* qui est le ration statistique de la complexation.

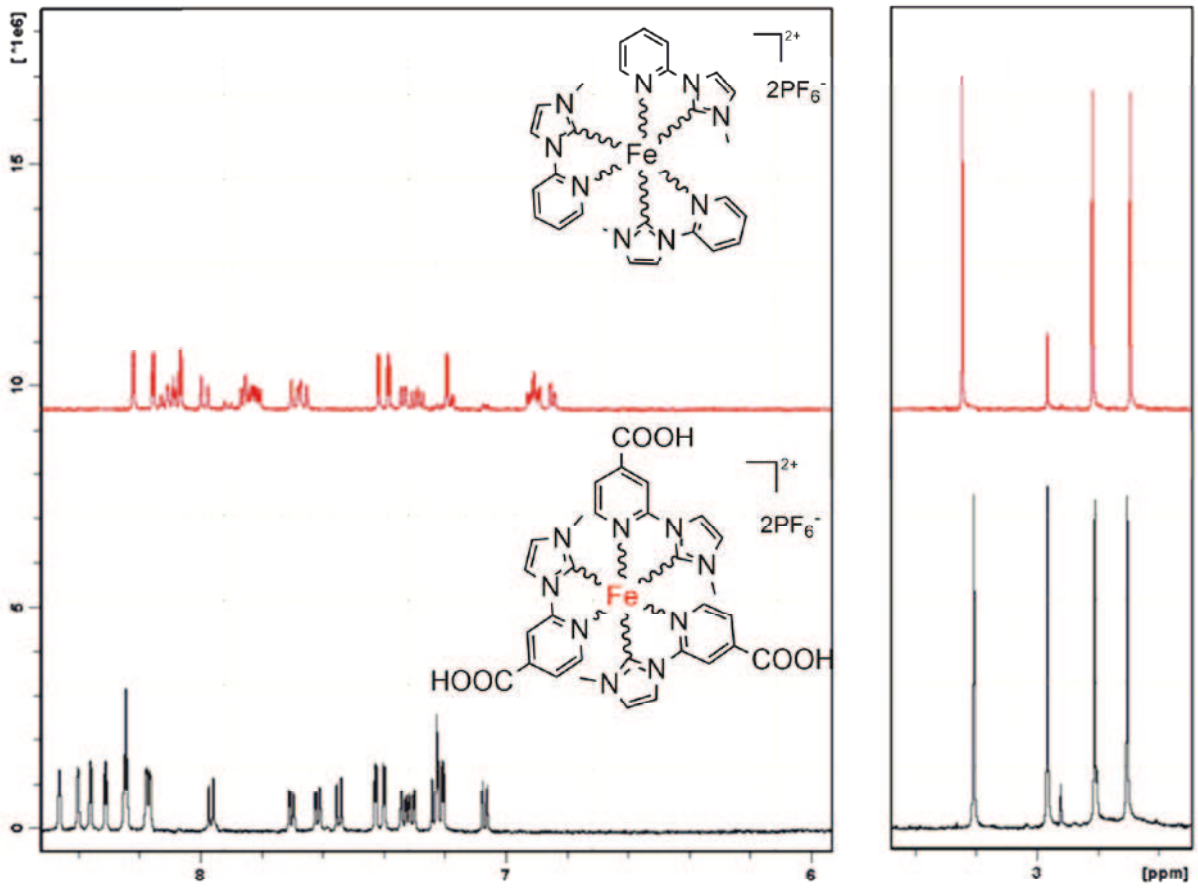


Figure 64 : *Comparaison des spectres de RMN ^{1}H de **C1** en haut et de **C13** en bas.*

Le complexe **C13** est cependant très sensible à l'acide nitrique, la moindre trace de cet acide après précipitation provoque la décomposition du complexe. Il est donc nécessaire de laver parfaitement le produit obtenu.

IV.3.2. Synthèse du complexe à base de précurseur imidazol[1,5-*a*]pyridinium

Une fois le protocole de synthèse optimisé pour le complexe carboxylique **C13**, il a été appliqué aux précurseurs imidazol[1,5-a]pyridiniums (**L15** et **L16**). Ainsi, 4 équivalents de base sont ajoutés dans le milieu après solubilisation du précurseur et du dichlorure de fer dans le milieu DMF (Schéma 33).

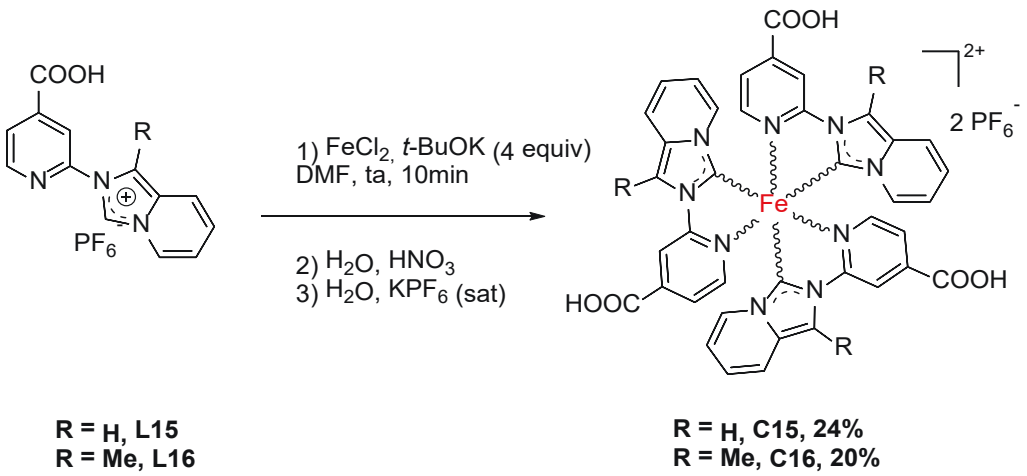


Schéma 33 : *Synthèse des complexes **C15** et **C16**.*

Un comportement différent de celui de **C13** a été observé pour ces nouveaux complexes. En effet, après ajout de la solution diluée de HNO_3, les complexes précipitent directement hors de la solution. Les complexes **C15** et **C16** ont été obtenus avec des rendements de respectivement 24% et 20%. Les solides récupérés présentent une teinte violette intense, en comparaison avec la teinte rose de **C13**, ce qui permet de prévoir des différences au niveau des propriétés optiques de ces complexes.

Les complexes ont été caractérisés par RMN, permettant d'estimer le ratio d'isomères obtenu pour ces composés, ainsi que par spectrométrie de masse. Les ratios sont respectivement de 1 *fac* pour 9 *mer* pour **C15** et de 1 *fac* pour 5 *mer* pour **C16**. Le ratio diffère des complexes **C8** et **C9**, qui possèdent un ratio proche de 1/3.

Nous avons ainsi obtenu trois nouveaux complexes **C13**, **C15** et **C16**. Nous avons ensuite étudié les propriétés afin de savoir s'il est possible de faire une cellule DSSC à partir de ces nouveaux complexes.

IV.4. Caractérisation physico-chimique des complexes

IV.4.1. Spectroscopie UV-visible et électrochimie

Les spectres UV-visible ainsi que les potentiels d'oxydation et de réduction ont été déterminés pour ces nouveaux complexes. Par des soucis de comparaison, les spectres des complexes portant des imidazolylidènes sont présentés dans la Figure 65a, et ceux des complexes portant des imidazol[1,5-*a*]pyridinylidènes dans la Figure 65b.

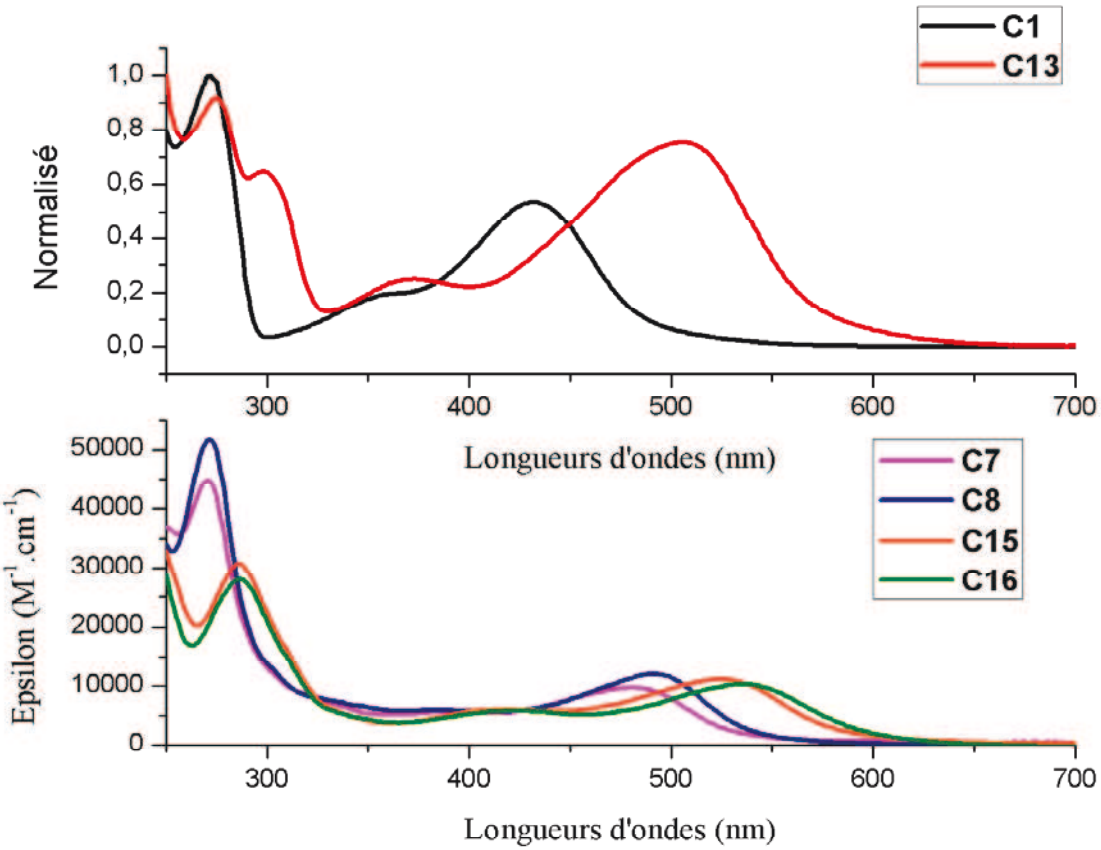


Figure 65 : *Spectres UV-visible (a) des complexes **C1** et **C13** et (b) des complexes **C8**, **C9**, **C15** et **C16** dans une solution d'acétonitrile à température ambiante.*

Tableau 14 : *Valeurs d'absorbance maximale et de coefficient d'absorption molaire mesurés dans l'acétonitrile à température ambiante.*

Complexe	$\lambda_{abs\text{-}max}$ (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)
C1	272 360 430	26000 5200 12000
C7	271 394 481	44000 5000 10000
C8	271 389 490	51725 5911 12074
C13	274 370 505	
C15	286 416 524	30800 6010 11200
C16	287 420 534	28000 5750 10200

Les spectres obtenus présentent un profil similaire à ceux des complexes déjà étudiés précédemment, avec une bande intense à haute énergie correspondante à des transitions π-π* ainsi que deux bandes moins intenses à de plus basses énergies associées à des transitions MLCT. La transition intra-ligand π-π* est quasiment identique pour les complexes **C1** et **C13** (272 nm). Cependant un déplacement vers le rouge de cette transition est observé pour les complexes imidazol[1,5-*a*]pyridinylidène (271 nm pour **C7** et **C8** et 286 nm pour **C15** et **C16**). Les deux transitions MLCT montrent également un déplacement vers le rouge par rapport aux complexes non carboxylés (1350 cm^{-1} pour la transition d(fer)→π*(carbène) et 1706 cm^{-1} pour la transition d(fer)→π*(pyridine)). A nouveau, un déplacement bathochrome est observé pour **C16** par rapport à **C15**.

La présence d'un groupement carboxylique, électro-attracteur, stabilise les niveaux du ligand. Il modifie également le système π de la pyridine. Le groupement méthyle va quant à

lui déstabiliser les niveaux du métal et donc diminuer l'énergie de transition des niveaux MLCT. Ces effets devraient être confirmés par l'électrochimie.

Les propriétés redox des complexes ont été étudiées par voltampérométrie cyclique. Un montage à trois électrodes a été utilisé : une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS), une électrode de travail en carbone vitreux et une contre-électrode en platine. Les voltampérogrammes ont été tracés dans l'acétonitrile avec de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium 0,1 M comme électrolyte support. Le couple redox Fc^+/Fc a été utilisé comme référence interne. Les résultats ont été résumés dans Tableau 15.

Tableau 15 : *Potentiels d'oxydation et de réduction des différents complexes.*

Complexe	$E_{ox1/2}$ (V/ECS)[a]	E_{red}(V/ECS)[a]	ΔE(V)[b]
C1	0,67(rev)	-1,88 (irrev) -1,93 (irrev)	2,55 2,60
C7	0,70 (rev)	-1,68 (rev)	2,30
C8	0,61 (rev) 1,60 (irrev)	-1,66 (rev)	2,27
C13	0,80 (rev)	-1,44 (irrev)	2.24
C15	0,83 (rev)	-1,35 (irrev) -1,72 (rev)	2,18 2,55
C16	0,78 (rev)	-1,35 (irrev) -1,68 (rev)	2,13 2,46

[a] Premier potentiel d'oxydation (ΔEp/mV) standardisé par rapport à Fc^+/Fc comme référence interne et converti par rapport à ECS en ajoutant 0,38 V ($E_{1/2}Fc^+/Fc$ vs ECS). Enregistré à 100 mV/s avec Bu_4NPF_6 (0,1M) ajouté à l'électrolyte. [b] Bande interdite électrochimique ($\Delta E = E_{1/2ox} - E_{red}$)

Au vu de ces résultats, nous pouvons constater que les nouveaux complexes possèdent une seule vague d'oxydation attribuable à l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) comme pour les

exemples antérieurs. En particulier, nous pouvons remarquer que les complexes portant des groupements carboxyliques sont plus difficiles à oxyder (E_{ox}**C13** = 0,80 V, E_{ox}**C15** = 0,83 V et E_{ox}**C16** = 0,78 V) par rapport à leurs homologues non carboxylés (respectivement, E_{ox}**C1**= 0,67V, E_{ox}**C7**= 0,70 V et E_{ox}**C8** = 0,61 V). Par ailleurs, nous remarquons à nouveau que le complexe portant des groupements méthyles possède un potentiel d'oxydation plus faible.

Dans le domaine des potentiels négatifs, une vague de réduction est observée vers -1,44 V pour **C13**. Pour les complexes **C15** et **C16**, deux vagues de réduction sont obtenues. Une première réduction irréversible aux alentours de -1,35 V pour les deux complexes similaires au complexe **C13**, suivie d'une seconde réversible (E_{red}**C15** = -1,72 V et E_{red}**C16** = -1,68 V), toutes les deux ayant environ la même intensité. Cette seconde réduction est équivalent à celle observée pour les complexes ne portant pas l'acide carboxylique (E_{red}**C7** = -1,68 V et E_{red}**C8** = -1,66V). Cependant, la première réduction ressemble celle observée pour d'autres complexes analogues portant des ligands tridentés carboxypyridine–NHC. En conséquence, les processus de réduction semblent s'effectuer au niveau des ligands, dans les unités carboxypyridine et imidazopyridine successivement.

Afin de comprendre comment évoluent les différents niveaux d'énergie des HOMO et LUMO, un diagramme peut être construit grâce aux différents potentiels d'oxydation et de réduction (Figure 66).

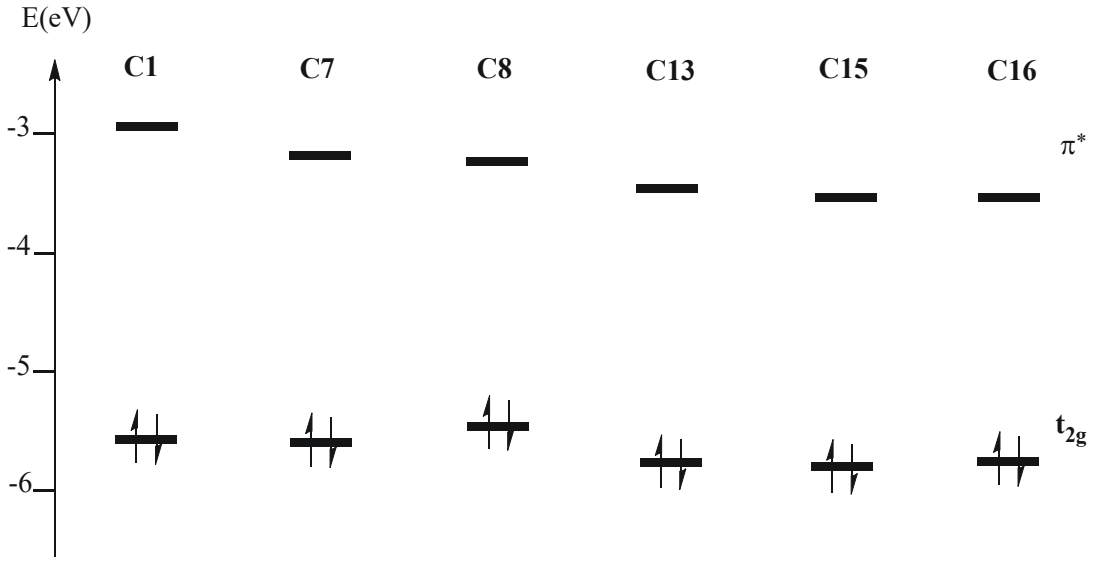


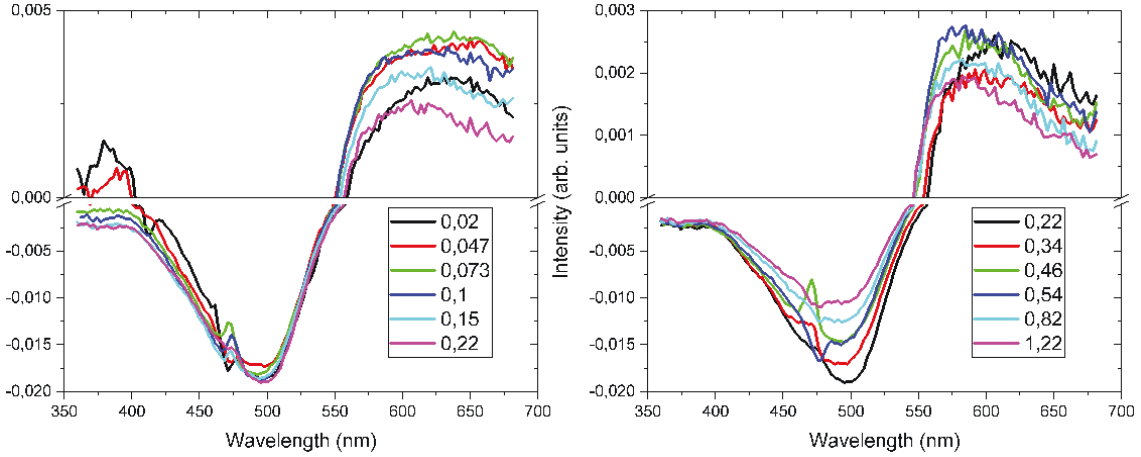
Figure 66 : *Niveaux énergétiques de la HOMO et LUMO pour les complexes **C1**, **C7**, **C8**, **C13**, **C15** et **C16**.*

Les niveaux HOMO sont fortement stabilisés par la présence de l'acide carboxylique. En effet, un écart d'environ 0,15 eV est observé. L'effet électro-attracteur de l'acide carboxylique accentue le caractère π-accepteur de la pyridine, ce qui doit se traduire par une rétrodonation π plus importante du métal vers la pyridine, avec en conséquence la stabilisation du niveau t_{2g}.

La variation des LUMO est encore plus considérable, avec une stabilisation de ces orbitales d'environ 0,25 eV. La présence de la fonction carboxylique sur la pyridine stabilise notablement le niveau π* pour les complexes **C13**, **C15** et **C16**. Ce niveau semble être même plus stable que ce lui localisé sur le noyau imidazo[1,5-a]pyridin-3-ylidène pour **C15** et **C16**, ce qui est en accord avec les deux vagues de réduction observées. Logiquement, cette différence disparait au sein des complexes non-carboxylés **C1**, **C7** et **C8**, pour lesquels une seule vague de réduction a été observée.

IV.4.2. Spectroscopies d'absorption transitoire femtoseconde

Afin d'éviter des possibles problèmes de solubilité, les spectres d'absorption transitoire femtosecondes des complexes carboxylés **C13**, **C15** et **C16** ont été mesurés dans le méthanol au lieu de l'acétonitrile utilisé pour les composés précédemment décrits. Les spectres ont été obtenus à une longueur d'onde d'excitation de la pompe de 470 nm pour **C13** et de 520 nm pour **C15** et **C16**, avec des pulsations d'environ 50 fs (Figure 67).



(a)

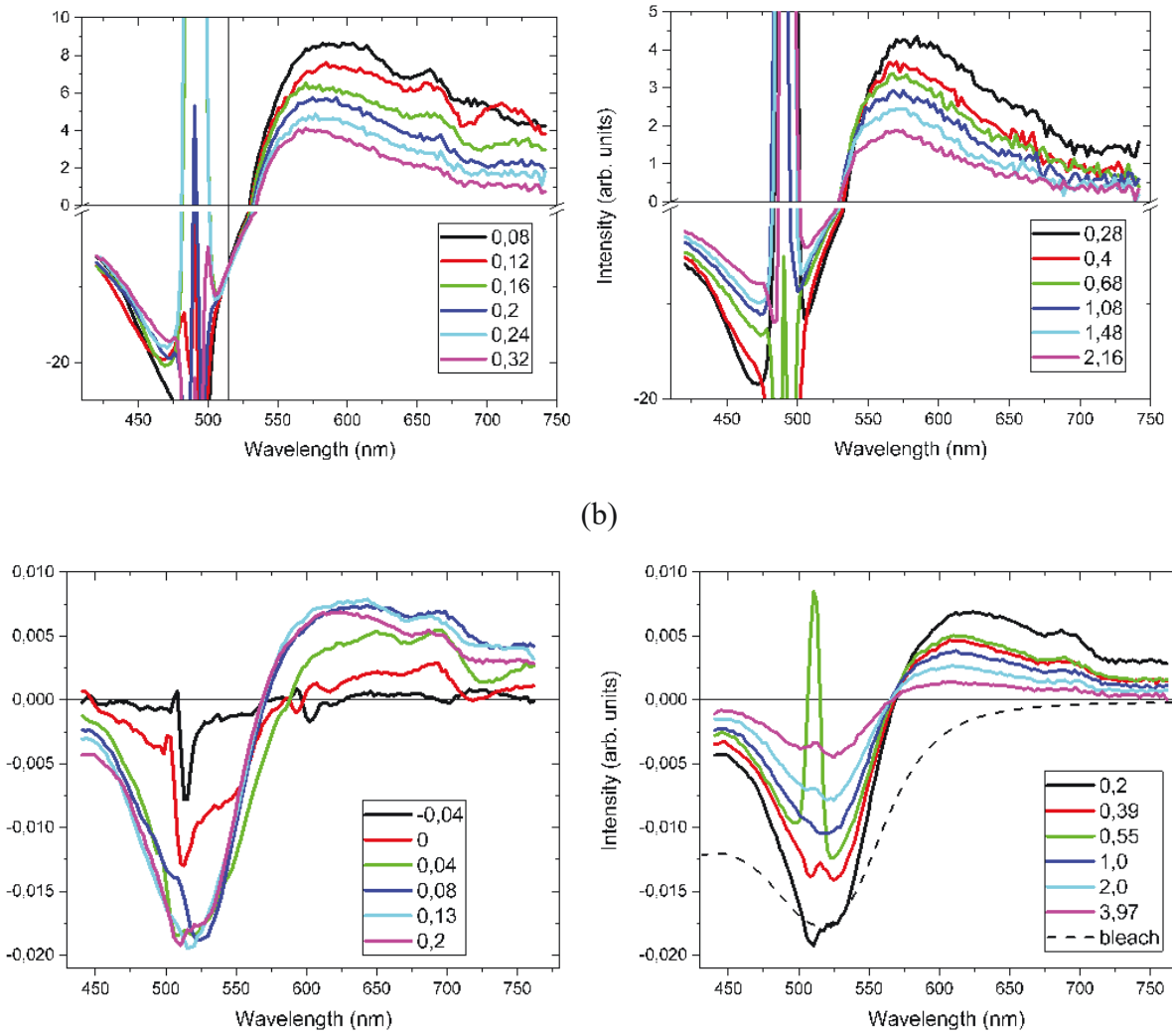


Figure 67 : *Spectres d'absorption transitoire dans le méthanol après excitation à 470 nm de (a)* ***C13*** *et après excitation à 520 nm de (b)* ***C15*** *et (c)* ***C16****. À gauche, l'échelle de temps est donnée en fs et à droite, en ps.*

L'aspect des spectres d'absorption transitoire est similaire que celui observé pour les autres complexes. Une première bande de blanchiment est observée à partir de 430 nm jusqu'à 560 nm pour **C13** avec un pic à 500 nm, 540 nm pour **C15** avec un pic à 525 nm et 560 nm pour **C16** avec un pic à 520 nm. Comme nous avons déjà remarqué, il y a un décalage vers les longueurs d'ondes rouges des complexes carboxylés par rapport à leurs homologues non carboxylés. Pour les complexes **C15** et **C16**, une bande additionnelle a été observée vers 520 nm correspondant à la dispersion du faisceau du laser. Les bandes positives sont attribuables à l'ESA correspondant à l'état excité de la molécule à partir de 560 nm pour **C13**, 540 nm pour

C15 et 560 nm pour **C16**. Pour tous les complexes, le maximum de l'absorbance est atteint vers 0,1 ps avec une décroissance très rapide.

Tableau 16 : *Durée de vie des états excités pour les complexes **C1**, **C7**, **C8**, **C13**, **C15** et **C16**.*

Durée de vie	C1 (ps)	C7 (ps)	C8 (ps)	C13 (ps)	C15 (ps)	C16 (ps)
τ_1 (A)[a]	0,3	0,7	0,5	0,1	0,1	0,1
τ_2 (A)[a]	2,5	3	2	1,5	2,5 (90%)	2,8 (90%)
τ_3 (A)[a]	17,5	25	24	7	>50 (10%)	50 (10%)

[a] *Facteur pré-exponentiel*

Il est intéressant de noter que ces résultats montrent une relaxation différente, de cette classe de complexes, en fonction de la présence du noyau imidazolylidène ou imidazopyridinidène. En effet, **C13** suit un processus de relaxation parallèle, identique à **C1**. Cependant, la cinétique de relaxation est notamment plus rapide pour ce premier. Si bien les durées de $\tau_1$et τ_2 sont légèrement plus courtes (0,1 ps et 1,5 ps pour **C13**, 0,3 ps et 2,5 ps pour **C1**), τ_3 se voit réduite de près de 10 ps (7 ps pour **C13**, 17,5 pour **C1**)

La relaxation de **C15** et **C16** semble suivre quant à eux un chemin de relaxation légèrement différent (Figure 68). Ainsi, après une première décroissance très rapide τ_1 (0,1 ps) correspondant au croisement intersystème de l'état ^{1}MLCT vers l'état ^{3}MLCT, une deuxième τ_2 (2,5 ps) intervient soit avec un retour à l'état fondamental, soit avec un passage à un état indéterminé X. La troisième décroissance τ_3 serait ainsi attribuable à la relaxation de l'état X vers l'état fondamental. La durée de vie de cet état X est très remarquable de l'ordre de 50 ps, ce qui constitue un des meilleurs résultats décrits pour les complexes de fer(II) pyridine–NHC. Malheureusement, la contribution de cette composante n'est que de 10%

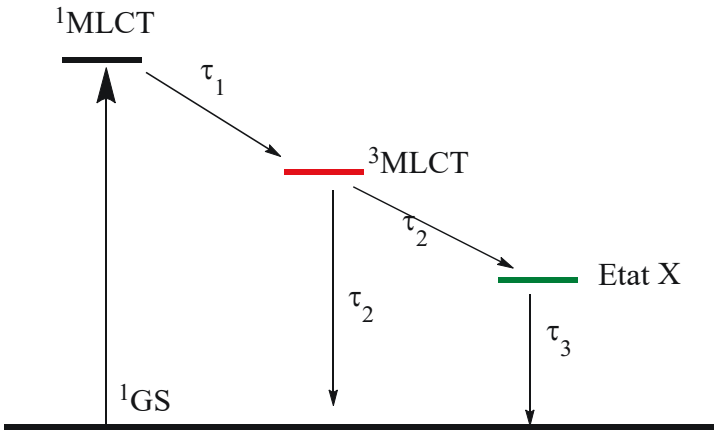


Figure 68 : *Voie de relaxation de l'état excité pour les complexes **C15** et **C16**.*

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé trois nouveaux complexes à base de ligands bidentés possédant des fonctions d'accroches. Les acides carboxyliques ont été choisis pour leur facilité d'introduction en offrant une chimisorption efficace sur le TiO_2 par liaison ester et/ou hydrogène. En particulier, la synthèse des ligands bidentés, à base d'imidazole et imidazo[1,5-*a*]pyridine, ainsi que les complexes associés a été réalisé avec succès. Néanmoins, l'obtention d'un complexe carboxylé tripodal n'a pas été possible malgré l'utilisation de différentes approches synthétiques.

Ces nouveaux complexes présentent des propriétés photo-physiques très intéressantes. Ils présentent des spectres d'absorptions décalés vers les longueurs d'onde de basse énergie, améliorant ainsi la couverture spectrale des complexes. Il est intéressant à noter que les complexes portant des imidazo[1,5-*a*]pyridines présentent un décalage encore plus important. L'introduction du groupement carboxylique, par son caractère électro-attracteur, permet de stabiliser le niveau LUMO (π^*), ce qui a été également confirmé par électrochimie.

Par ailleurs, la caractérisation de l'état excité par spectroscopie d'absorption transitoire a révélé un comportement distinct pour cette série de complexes. Le complexe **C13** à base d'imidazol-2-ylidènes montre une décroissante parallèle similaire à celle aux complexes bidentés déjà étudiés (comme **C1)**, mais avec une durée de vie plus courte de l'ordre de 7 ps. En revanche, les deux autres complexes **C15** et **C16** portant le noyau imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidène présentent une décroissance intermédiaire entre une modèle séquentielle et une

modèle parallèle. En effet, après un croisement intersystème vers l'état ^{3}MLCT, un dernier passage vers un état excité de nature non déterminée a été observé, avec une relaxation finale vers l'état fondamental à la fois depuis ce niveau X (10%) et le niveau ^{3}MLCT (90%). De manière très intéressante, la durée de vie de cet état X est de l'ordre de 50 ps dans les deux cas.

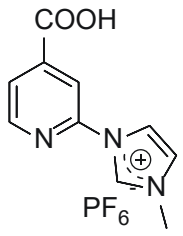
Si bien les propriétés optiques de ces complexes bidentés semblent être en accord pour fabriquer des cellules types DSSCs, la faible durée de vie moyenne caractérisant l'état excité de ces molécules pourrait ne pas favoriser l'injection électronique. L'étude de ces nouveaux complexes dans des dispositifs DSSCs est en cours au laboratoire.

IV.6. Matériels et Méthodes

Les matériels et les appareillages utilisés dans ce chapitre sont identiques à ceux décrits dans le chapitre II.6.1.

IV.6.1. Synthèses et caractérisations des ligands

Ligand L13 :



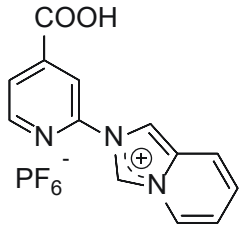
Dans un ballon de 10 mL est ajoutée la pyridine (1 eq) et le 1-méthylimidazole (5 eq). Le mélange est chauffé pendant 4 jours à 160 °C. Après refroidissement, une solution de HNO_3 diluée est ajoutée suivie d'une solution saturée de KPF_6 saturée. Le solide ainsi formé est filtré, lavé avec 2x10mL du diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 60%

RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 10.14 (s, 1 H), 8.83 (d, *J*=0.76 Hz, 1 H), 8.62 (t, *J*=1.89 Hz, 1 H), 8.41 (d, *J*=1.01 Hz, 1 H), 8.03 (dd, *J*=4.91, 1.13 Hz, 1 H), 7.96 (t, *J*=1.76 Hz, 1 H), 3.97 (s, 3 H) ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{10}H_{10}N_3O_2PF_6$: [M – PF_6] 204.0768, trouvée 204.0838.

Ligand L15 :



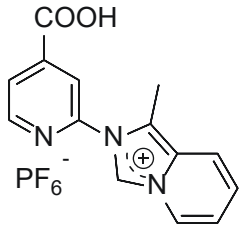
Dans un tube à micro-ondes est ajouté, la 2-amino-4-carboxypyridine (200 mg, 1,45 mmol) et le paraformaldéhyde (65 mg, 1,45 mmol) dissous dans 2 mL d'acétonitrile. Le mélange est puis chauffé pendant 30 min à 80°C sous irradiation micro-ondes (60W). Le picolinaldéhyde (0,14 mL, 4,25 mmol) et 1 mL d'une solution d'HCl 3M dans l'acétonitrile sont ajoutés au mélange puis la solution est chauffée à nouveau 1h à 80°C sous irradiation micro-ondes (60W). Après évaporation du solvant, le mélange est dissous dans l'eau puis une solution saturée de KPF_6 est ajoutée. Le solide est filtré, lavé avec du diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 45 %

RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 10.72 (d, *J* = 1.26 Hz, 1 H), 9.14 (s, 1 H), 8.92 (dd, *J* = 5.04, 0.50 Hz, 1 H), 8.63 - 8.57 (m, 2 H), 8.11 (dd, *J* = 5.04, 1.26 Hz, 1 H), 7.92 (d, *J* = 9.32 Hz, 1 H), 7.40 - 7.25 (m, 2 H) ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{13}H_{10}N_3O_2PF_6$: [M – PF_6] 240.0768, trouvée 240.0721.

Ligand L16 :



Dans un tube à micro-ondes est ajouté, la 2-amino-4-carboxypyridine (200 mg, 1,45 mmol) et le paraformaldéhyde (0,16 mL, 1,45 mmol) dissous dans 2 mL d'acétonitrile. Le mélange est puis chauffé pendant 30 min à 80°C sous irradiation micro-ondes (60W). La 2-acétylpyridine (0,16 mL, 4,25 mmol) et 1 mL d'une solution d'HCl 3M dans l'acétonitrile sont ajoutées au mélange puis la solution est chauffée à nouveau 1h à 100°C sous irradiation micro-ondes (60W). Après évaporation du solvant, le mélange est dissous dans l'eau puis une solution saturée de KPF_6 est ajouté. Le solide est filtré, lavé avec du diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 40 %

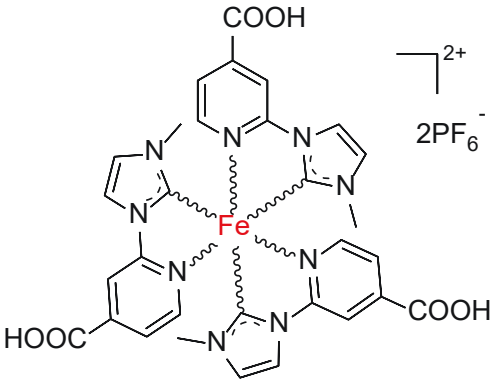
RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 10.24 (s, 1 H), 8.97 (dd, *J* = 5.04, 0.50 Hz, 1 H), 8.55 - 8.50 (m, 1 H), 8.36 - 8.31 (m, 1 H), 8.18 (dd, *J* = 5.04, 1.26 Hz, 1 H), 8.06 - 8.00 (m, 1 H), 7.30 - 7.21 (m, 2 H), 2.71 (s, 3 H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO-d_6) : δ = 164.8, 150.9, 147.8, 142.3, 126.9, 126.3, 125.1, 123.8, 123.6, 121.7, 119.7, 118.7, 118.3, 9.2 ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{14}H_{12}N_3O_2PF_6$: [M – PF_6] 254.0924, trouvée 254.1028.

IV.6.2. Synthèses et caractérisations des complexes

Complexe C13 :



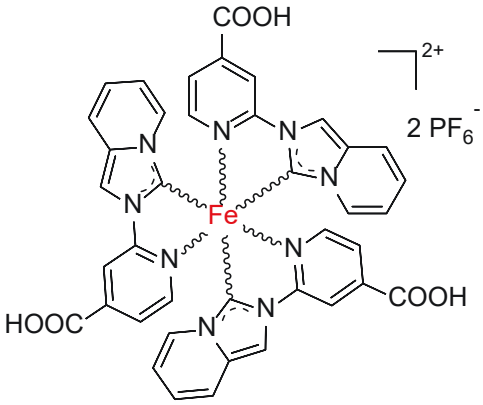
Dans un schlenk sous argon est ajouté le ligand (250mg, 0.72 mmol) et $FeCl_2$ (30 mg, 0.24 mmol). Le mélange est solubilisé dans 3 mL de DMF anhydre. Le *tert*-butoxyde de potassium (321 mg, 2.86 mmol) est ensuite ajouté grâce à un tube à addition. La solution rouge/noire est agitée pendant 1 heure. Après évaporation du DMF, le résidu est séparé sur colonne avec eau/acétone/KNO_3 (6/3/1) comme éluant. Les fractions rouges sont évaporées puis une solution KPF6 saturée y est ajoutée suivie d'une solution d'HNO_3 pour atteindre un pH = 2. Le produit est ensuite extrait avec 2x 20 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec 2x10 mL d'une solution de NaCl saturée, séchée avec $MgSO_4$ et puis concentrée. Du diéthyléther est ajouté afin de faire précipiter le complexe. Le solide rouge/violet est filtré, lavé avec 2 x 5 mL de diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 14%

RMN ^{1}H (400 MHz, ACN-d_3) : δ = 8.43 (d, *J* = 1.01 Hz, 1 H), 8.37 (d, *J* = 0.76 Hz, 1 H), 8.34 (d, *J* = 2.27Hz, 1 H), 8.28 (d, *J* = 2.27 Hz, 1 H), 8.19 - 8.25 (m, 2 H), 8.14 (dd, *J* = 4.66, 1.13 Hz, 2 H), 7.94(d, *J* = 5.54 Hz, 1 H), 7.68 (dd, *J* = 5.79, 1.51Hz, 1 H), 7.59 (dd, *J* = 5.92, 1.64 Hz, 1 H), 7.52 (d, *J* = 5.79 Hz ,1 H), 7.40 (d, *J* = 2.27 Hz, 1 H),7.37(d, *J* = 2.01 Hz, 1 H),

7.33 - 7.25 (m, 2 H), 7.23 - 7.15 (m, 3 H), 7.04 (d, *J* = 6.29 Hz, 1 H), 3.18 (s, 3 H), 2.94 (s, 3 H), 2.79 (s, 3 H), 2.68 (s, 3 H) ppm

Complexe C15 :



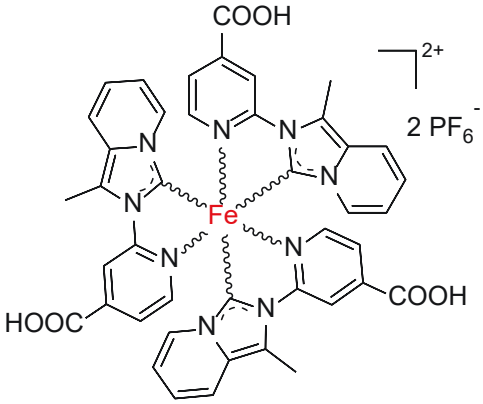
Dans un schlenk sous argon est ajouté le ligand (250 mg, 0.73 mmol) et $FeCl_2$ (31 mg, 0.24 mmol). Le mélange est solubilisé dans 3 mL de DMF sec. Le *tert*-butoxyde de potassium (329 mg, 2.93 mmol) est ensuite ajouté grâce à un tube à addition. La solution rouge/noire est agitée pendant 1 heure. Puis une solution KPF_6 saturée est ajoutée dans le milieu suivie d'une solution d'HNO_3 pour atteindre un pH = 2. Le solide violet est filtré, lavé avec 2 x 5 mL de diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 24 %

RMN ^{1}H (400 MHz, ACN-d_3) : δ = 8.77 (s, 1 H), 8.69 (s, 2 H), 8.68 (s, 1 H), 8.63 (s, 1 H), 8.59 (s, 1 H), 8.45 (s, 1 H), 8.39 (s, 1 H), 7.88 (d, *J* = 6.0 Hz, 1 H), 7.72 - 7.64 (m, 2 H), 7.57 - 7.37 (m, 7 H), 7.27 (d, *J* = 6.3 Hz, 1 H), 7.21 (d, *J* = 6.0 Hz, 1 H), 6.92 - 6.78 (m, 4 H), 6.41 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.36 - 6.19 (m, 4 H), 5.93 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 5.73 (dd, *J* = 1.0, 7.3 Hz, 1 H), 5.65 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H) ppm.

ESI-MS *m/z* calculée pour $C_{39}H_{27}FeN_9O_6P_2F_{12}$: [M – 2PF_6] 386,5711 trouvée 386,5637.

Complexe C16 :



Dans un schlenk sous argon est ajouté le ligand (250 mg, 0.70 mmol) et $FeCl_2$ (30 mg, 0.23 mmol). Le mélange est solubilisé dans 3 mL de DMF anhydre. Le *tert*-butoxide de potassium (316 mg, 2.82 mmol) est ensuite ajouté grâce à un tube à addition. La solution rouge/noire est agitée pendant 1 heure. Puis une solution KPF_6 saturée est ajoutée dans le milieu suivie

d'une solution d'HNO_3 pour atteindre un pH = 2. Le solide violet est filtré, lavé avec 2 x 5 mL de diéthyléther et séché sous vide avec P_2O_5.

Rdt : 20 %

RMN ^{1}H (400 MHz, ACN-d_3) : δ = 8.76 (s, 1 H), 8.66 (s, 1 H), 8.53 (s, 1 H), 8.47 (s, 1 H), 7.91 (d, *J* = 5.50 Hz, 1 H), 7.68 - 7.64 (m, 2 H), 7.57 (d, *J* = 6.00 Hz, 1 H), 7.49 - 7.35 (m, 7 H), 7.29 (t, *J* = 6.29 Hz, 2 H), 6.80 - 6.66 (m, 4 H), 6.32 (t, *J* = 6.30 Hz, 1 H), 6.23 (t, *J* = 6.50 Hz, 2 H), 6.18 (d, *J* = 6.55 Hz, 1 H), 6.09 (d, *J* = 7.30 Hz, 1 H), 5.83 (d, *J* = 7.50 Hz, 1 H), 5.60 (t, *J* = 6.30 Hz, 1 H), 3.06 (s, 3 H), 2.99 (s, 3 H), 2.97 (s, 3 H), 2.93 (s, 3 H) ppm

Chapitre V :

Conclusion et perspectives

V. Conclusion

Ce travail de thèse porte sur une approche multidisciplinaire pour le développement de nouveaux complexes organoferreux photo-actifs. Ainsi, nous avons mis au point la synthèse de différentes familles de complexes à base de ligands NHC d'une part, et nous avons décrit leur caractérisation d'autre part.

Dans le chapitre II, nous avons étudié dans un premier temps, un complexe bidenté à base de ligands pyridine-NHC. En raison de la dissymétrie du ligand utilisé, la synthèse de ce complexe nous a conduits à l'obtention d'un mélange d'isomères facial et méridional, lesquels n'ont pas pu être séparés expérimentalement. Des calculs théoriques ont montré, cependant, que l'isomère facial devrait posséder une relaxation de l'état excité MLCT plus lente que celle de l'isomère méridional, ce qui est plus intéressant pour de possibles applications en tant que photosensibilisateur. Ainsi, nous avons cherché des voies de synthèse pour l'obtention sélective de l'isomère facial. D'une part, nous avons introduit une base tripodale afin de connecter les ligands pyridine-NHC entre eux, nous conduisant à la synthèse d'un complexe hémicage. D'autre part, nous avons étudié l'influence de la température sur le ratio des isomères, montrant qu'à haute température le complexe facial est celui favorisé.

En ce qui concerne les propriétés de cette première série de complexes, nous avons observé que l'introduction de ligands bidentés déplace le spectre d'absorbance vers les longueurs d'ondes bleues en comparaison avec les complexes tridentés homologues, avec l'isomère *fac* étant légèrement décalé vers le rouge par rapport à l'isomère *mer*. Néanmoins, les durées de vie sont nettement améliorées, presque deux fois plus longues que pour les complexes tridentés, atteignant 17 ps pour les complexes portant des ligands bidentés ou tripodé.

Dans le chapitre III, nous avons modulé la partie carbénique des complexes de fer(II). Nous avons étudié dans un premier temps l'influence de l'introduction d'un fragment benzannelé sur différentes positions d'un noyau imidazolylidène, ce qui a conduit à l'obtention des NHC à propriétés bien distinctes. En effet, le spectre UV-visible d'un complexe portant des noyaux benzimidazoles est décalé vers le bleu, alors qu'un décalage vers les longueurs d'ondes rouges est observé pour les noyaux imidazopyridines, en comparaison avec celui portant des imidazolylidènes. Dans un second temps, un hétéroatome,

l'azote, a été ajouté et un décalage vers le bleu du spectre a été également observé. Ces résultats ont été corrélés avec les potentiels électrochimiques, ce qui a permis de mettre en évidence la différente rétrodonation π au sein de ces complexes avec une notable stabilisation de l'état π* du ligand. Même si à l'heure actuelle nous n'avons pas de résultats pour le complexe à base de 1,2,4-triazolylidènes, la durée de vie de l'état excité des complexes à NHC π -étendu est remarquablement améliorée jusqu'à 25 ps.

Dans le chapitre IV, nous avons utilisé les complexes possédant les meilleures propriétés, à savoir des bonnes durées de vie et/ou des absorptions larges, afin d'introduire une fonction d'accroche, ici un acide carboxylique. De part leur nature électro-attractrice, les spectres UV-visible des complexes carboxylés sont décalés vers les longueurs d'ondes rouges, améliorant ainsi d'avantage la couverture spectrale. L'introduction de la fonction carboxylique a permis également la stabilisation de la HOMO et de la LUMO des complexes confirmée par l'électrochimie. Contrairement à d'autres complexes de Fe(II) pyridyl-NHC carboxylés, la spectroscopie d'absorption transitoire a montré une relaxation globalement plus rapide que leurs homologues non carboxylés. Cependant, lors de cette relaxation les molécules atteignent un état excité de nature non identifiée avec une durée de vie supérieure à 50 ps, ce qui est parmi les plus longues jamais décrites pour des complexes organoferreux.

En conclusion, nous avons réussi à améliorer les durées de vie MLCT ainsi que les absorbances de complexes bidentés à base de fer(II). Nous avons remarqué une relation entre la structure et les propriétés du complexe. Les ligands bidentés apportent une géométrie globale améliorée par rapport aux ligands tridentés, bien qu'ils possèdent une unité carbénique de moins. La symétrie faciale semble présenter une relaxation de l'état excité plus lente. Afin d'améliorer d'avantage la durée de vie de l'état excité, les systèmes carbéniques π-conjugués semblent être un bon compromis. Dans certains cas, en fonction de la localisation du noyau benzannelé, l'absorption UV-visible du complexe est également améliorée.

Perspectives

Nous venons de voir que les complexes de fer(II) présentés dans ce travail possèdent des propriétés très intéressantes grâce aux ligands NHC combinés à une géométrie optimisée et donc, persévérer dans cette voie est fort souhaitable. Cependant, il reste encore des

paramètres à étudier afin de comprendre certains comportements obtenus avec ce type de ligands.

Il est nécessaire de généraliser la synthèse du complexe purement facial afin de pouvoir l'appliquer à d'autres complexes bidentés de fer.

Les complexes portant des ligands bidentés ci-étudiés possèdent une relaxation de type parallèle différente de celle séquentielle pour les complexes portant des ligands tridentés. Plusieurs explications peuvent être proposées. Parce que les processus de relaxation des isomères *fac* et *mer* sont différents, on pourrait attribuer chacun des deux états excités de basse énergie identifiés dans la cinétique de relaxation d'un mélange *fac*/*mer* à chaque isomère. Or, le complexe tripodé de symétrie purement faciale suit également un processus de relaxation parallèle. Ainsi, il est possible que la dissymétrie du ligand bidenté amène un moment dipolaire différent qui puisse expliquer ce comportement. Afin de le comprendre, nous pourrions envisager la synthèse d'un ligand tridenté dissymétrique, par exemple à base d'imidazolylidène et de benzimidazolylidène, pour déterminer si la désexcitation suit aussi un processus parallèle (Figure 69).

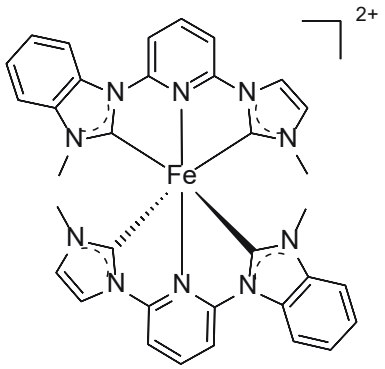


Figure 69 *: Structure de complexe de Fe(II) tridenté portant un ligand dissymétrique.*

Par ailleurs, nous avons constaté l'effet remarquable de l'utilisation de carbènes benzannelés en différentes positions sur les propriétés des complexes finaux. Dans ce contexte, afin de stabiliser d'avantage le niveau t_{2g} (et donc déstabiliser le niveau MC), nous pourrions envisager d'étendre à nouveau la conjugaison dans le but d'obtenir un ligand où la pyridine et la partie NHC soient complètement fusionnées (Figure 70). Néanmoins, le niveau

MLCT serait également impacté, avec une stabilisation supplémentaire de l'orbitale π* du ligand. Ainsi, il serait intéressant de voir quel stabilisation sera la plus importante.

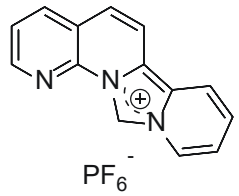


Figure 70 : *Structure de précurseur totalement fusionné.*

Compte tenu les durées de vie de l'état excité relativement longues, l'efficacité de ces complexes en tant que colorants dans un dispositif DSSC serait à évaluer. De plus, il serait particulièrement intéressant de déterminer si l'orientation des acides carboxyliques au sein des complexes faciaux favorise la fixation du colorant sur le semi-conducteur. Finalement, il pourrait s'avérer nécessaire de revoir la conception de nos colorants. En effet, les résultats en électrochimie laissent penser que la densité électronique se localise de façon non négligeable dans l'unité carbénique après la photoexcitation. Des calculs théoriques sont en cours afin de vérifier cette hypothèse et la préparation de complexes portant la fonction d'accroche sur l'unité NHC est envisagée (Figure 71).

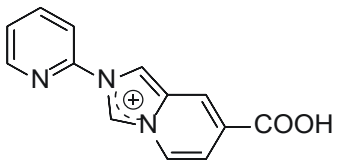


Figure 71 *: Exemple de précurseur greffable.*

Inorganic Chemistry
Article
Cite This: Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081
pubs.acs.org/IC

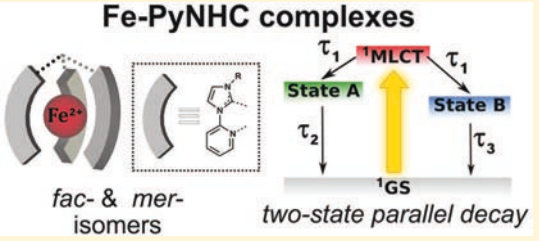
Impact of the *fac*/*mer* Isomerism on the Excited-State Dynamics of Pyridyl-carbene Fe(II) Complexes

Kevin Magra,[†] Edoardo Domenichini,[∥] Antonio Francés-Monerris,[‡] Cristina Cebrián,[†] Marc Beley,[§] Mohamed Darari,[§] Mariachiara Pastore,[‡] Antonio Monari,[‡] Xavier Assfeld,[‡] Stefan Haacke,[∥] and Philippe C. Gros*[,§]

[†]Université de Lorraine, CNRS, L2CM, F-57000 Metz, France
[‡]Université de Lorraine, CNRS, LPCT, F-54000 Nancy, France
[§]Université de Lorraine, CNRS, L2CM, F-54000 Nancy, France
[∥]Université de Strasbourg, CNRS, IPCMS, F-67000 Strasbourg, France

Supporting Information

ABSTRACT: The control of photophysical properties of iron complexes and especially of their excited states decay is a great challenge in the search for sustainable alternatives to noble metals in photochemical applications. Herein we report the synthesis and investigations of the photophysics of *mer* and *fac* iron complexes bearing bidentate pyridyl-NHC ligands, coordinating the iron with three ligand-field-enhancing carbene bonds. Ultrafast transient absorption spectroscopy reveals two distinct excited state populations for both *mer* and *fac* forms, ascribed to the populations of the T_1 and the T_2 states, respectively, which decay to the ground state via parallel pathways. We find 3−4 ps and 15−20 ps excited-state lifetimes, with respective amplitudes depending on the isomer. The longer lifetime exceeds the one reported for iron complexes with tridentate ligands analogues involving four iron−carbene bonds. By combining experimental and computational results, a mechanism based on the differential trapping of the triplet states in spin-crossover regions is proposed for the first time to explain the impact of the *fac*/*mer* isomerism on the overall excited-state lifetimes. Our results clearly highlight the impact of bidentate pyridyl-NHC ligands on the photophysics of iron complexes, especially the paramount role of *fac*/*mer* isomerism in modulating the overall decay process, which can be potentially exploited in the design of new Fe(II)-based photoactive compounds.



INTRODUCTION

The replacement of platinoids (Pt, Ru, Ir) by other more accessible metals in photoactive systems constitutes a great scientific and technological challenge. This accomplishment is crucial for the development of cheaper and more ecofriendly light-driven devices such as organic light-emitting diodes (OLEDs)[1] or dye-sensitized solar cells (DSSCs).[2] As a matter of fact, in the DSSCs field, ruthenium complexes have dominated the scene and boosted the technological development thanks to their optimal electrochemical and photophysical properties, such as an efficient coverage of the solar spectrum and a fast electron transfer via long-lived metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states.[3,4] However, the low abundance, high price, and non-negligible toxicity of ruthenium definitely represent a major limit in view of large-scale technological applications. Thus, the quest for sustainable alternatives has pushed the scientific community to develop analogous iron-based compounds, the latter being a cheaper, more abundant, and less toxic element, as it was pioneered by Ferrere two decades ago.[5,6]

Nevertheless, the population of low-energy metal-centered (MC) states in typical iron polyimine complexes leads to the ultrafast deactivation of the MLCT states initially accessed upon light excitation of the complex, consequently losing the suitable photophysical properties operative in ruthenium analogues.[7,8]

Hence, the development of iron-based optically active devices will necessarily imply the synthesis and production of systems presenting long-lived MLCT states. In turn, this task is a veritable scientific challenge and necessitates to achieve a thorough understanding of the fine photophysical process dictating the MLCT deactivation and most importantly the nontrivial coupling between electronic and vibrational effects. In this respect, the comprehension of the fundamental factors tuning the excited state relaxation and of their subtle interplay is fundamental.

Considerable success in increasing the excited-state lifetime of organometallic iron complexes has been achieved in the very last years thanks to the use of *N*-heterocyclic carbenes (NHC) as ligands. Indeed, the combined strong σ-donating and weak-to-moderate π-accepting character of NHC induces a higher splitting of the iron d orbitals, resulting in a destabilization of the MC states over the MLCT manifold consequently

Received: January 15, 2019
Published: April 5, 2019

Downloaded via UNIV DE LORRAINE on October 23, 2019 at 20:22:32 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

© 2019 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

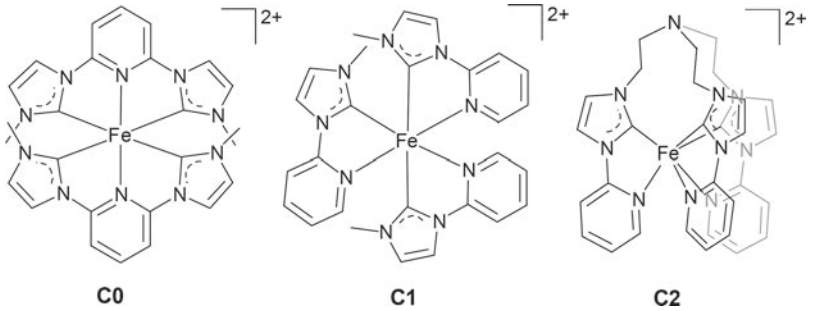
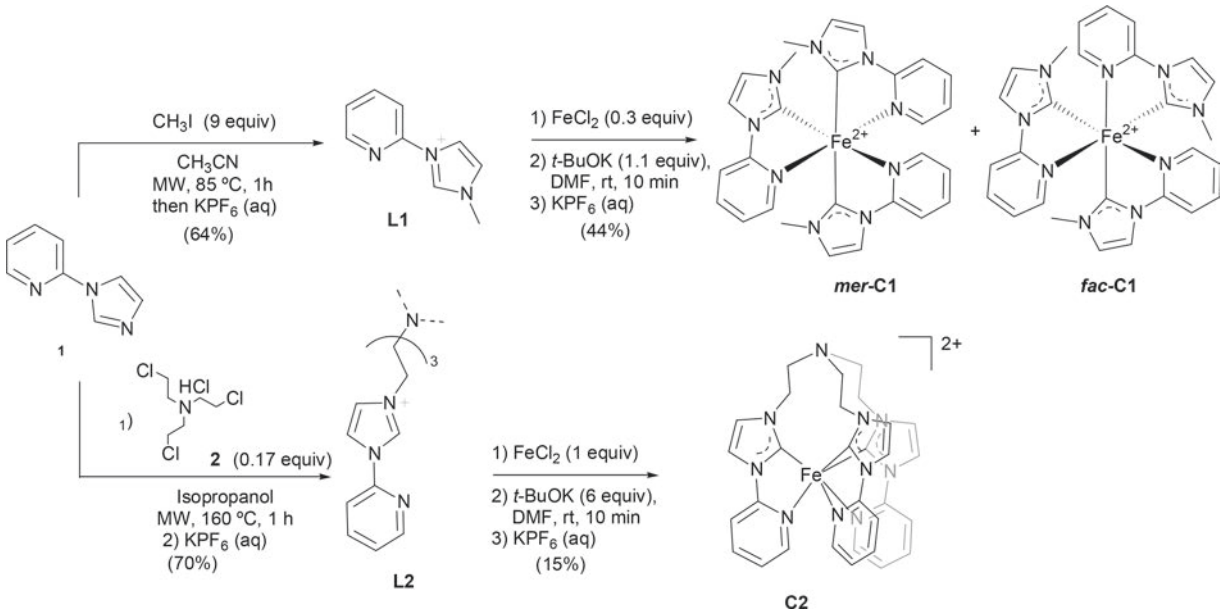


Figure 1. Complexes studied in this work. In all cases, counterion is PF_6^-.

Scheme 1. Overall Synthesis of Pro-Carbene Ligands L1 and L2 together with Final Iron(II) Complexes C1 and C2[a]



[a]Counterion is PF_6 for all charged compounds.

hampering the deactivation pathways. For instance, the use of tridentate pyridyldicarbenes ligands allowed achieving a remarkable ^{3}MLCT lifetime of 9 ps for complex **C0** (Figure 1).[9] Confirming the subtle interplay between different structural and chemical effects, our group also showed[10] that the presence of a carboxylic group on the central pyridyl ring is noninnocent and almost doubled the ^{3}MLCT lifetime up to 16.5 ps.[11] Switching from imidazolylidenes to benzimidazolylidenes moieties in the chromophoric ligand further increased the excited state lifetime, attaining a record lifetime of 26 ps.[12] This experimental observation has also been rationalized by molecular modeling revealing, for the first time, an inversion of the MLCT/MC energy levels for an iron complex. In addition, the inclusion of carboxylic group allowed the sensitization of TiO_2 surface and the production of the first working DSSC device based on iron NHC, although with a low efficiency of light-to-electricity conversion.[11,13]

An alternative strategy to increase the ligand-field splitting, and hence the MLCT lifetime, is to employ ligands that reduce the angular strain around the metal center upon coordination.[14−19] This effect is invoked to justify the different photophysical behavior of the angularly strained $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ complex (tpy = 2,2′:6′,2″-terpyridine) that experiences an ultrafast nonradiative via MC states population[20] and the weakly distorted bidentate homologue $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy = 2,2′-bipyridine)[21] that is instead strongly luminescent at room temperature since the deactivation channels are not accessible.[22] As a consequence, the selection of tridentate or bidentate coordinating ligands can have a deep impact on the photophysical properties of the final complex.

However, the photophysical phenomena taking place in transition metal complexes are extremely complicated also due to the high density of excited states and their high coupling. Therefore, many different relaxation channels may compete, and a simple rationalization based on very intuitive concepts, such as the ligand-field splitting, although useful, does not allow to catch all the subtle details of the processes. More elaborate modeling strategies, involving the full exploration of the potential energy surfaces (PESs) of the relevant states are needed to complete the picture.

Recently, and to influence the angular strain, we have reported the first example of iron complex with bidentate pyridylcarbene ligands **C1**.[23] The asymmetric nature of the employed ligand led to different geometrical isomers. In fact, **C1** was obtained as a mixture of mostly the meridional (*mer*) isomer with a concomitant fraction of the facial (*fac*) isomer in a 14:1 ratio. A thorough molecular modeling of the different singlet, triplet, and quintet excited states PESs involved in the photoresponse evidenced totally different landscapes for the two isomers. In particular, the low-lying triplet PESs of the *mer*

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

isomer, leading to the MC population and deactivation, was found to be much steeper than the one of the corresponding *fac* isomer.[23] This aspect is intimately linked to the larger stabilization of the ^{3}MC state in the *mer* arrangement as compared to the *fac* one. Altogether, our molecular modeling results indicate a much faster deactivation for the *mer* isomer.

This result represented, to the best of our knowledge, the first hypothesis on the possibility of tuning and controlling the excited states lifetime by the effects of *fac*/*mer* isomerism. As such, it also represents a fundamental aspect of the inherent photophysics of organometallic compounds that should be precisely investigated and whose implication can go far beyond the production of photoactive iron complexes.

However, the two isomers could not be separated, hence precluding the possibility to perform time-resolved spectroscopy to obtain the two separate lifetimes. To overcome this problem, we propose a different strategy based on the precise control of the geometrical arrangement of the ligands to selectively obtain only one of the two isomers. This leads to the synthesis of a new C_3-symmetric hemicage ligand, **L2**, based on bidentate pyridine-imidazolylidene moieties, subsequently used to prepare the corresponding pure *fac* iron(II) complex, **C2** (Figure 1).

In this contribution we report the full characterization of both **C1** and **C2** including molecular modeling and time-resolved spectroscopy, thereby allowing for the quantification and the rationalization of the *fac*/*mer* isomerism on the properties of these iron-based compounds. Most importantly, while globally confirming the difference in relaxation times of the two isomers, we also show how this effect is due to a quite complex interplay between two decay pathways that are in turn affected differentially by the PES topologies.

This work represents the first direct observation of different decay characteristic times in *fac* and *mer* isomers of iron compounds. As such, it opens the way to a novel strategy that can be synthetically pursued to achieve the precise tuning of important photophysical properties of materials.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization. The preparation of pyridylimidazolium salts precursors **L1** and **L2** was achieved by reacting 2-(1*H*-imidazol-1-yl)pyridine **1** with the appropriate haloalkane. In the case of **L1**, the quarternisation reaction was performed with methyl iodide in acetonitrile at 85 °C (Scheme 1).[24,25] As for **L2**, tris(2-chloroethyl)amine **2** was selected as the alkylating agent. Temperatures as high as 160 °C and isopropanol as solvent were required to attain the triple-fold substitution. It is noteworthy to mention the dramatic effect of the microwave heating in both substitution reactions, which were performed in only 1h while similar reactions performed under classical thermal conditions have been previously reported to last up to 7 days.[26]

Target complexes **C1** and **C2** were obtained following a recently reported protocol by our group. Upon *in situ* generation of the carbene species by deprotonation of the pyridylimidazolium salts in the presence of *t*-BuOK, the resulting ligand is then coordinated to iron via $FeCl_2$ metal precursor in DMF (Scheme 1). It should be noted the importance of adding the base at the end in order to reduce possible detrimental side-reactions, e.g., carbene degradation or iron precipitation.[26,27] In the case of tripodal ligand **L2**, the protocol required more diluted conditions in order to reduce the formation of oligomeric side-products. Successful coordination was confirmed in both cases by analyzing the variation of the chemical shifts in ^{1}H NMR spectra. As expected, the pro-carbenic proton was absent in the final complexes. Moreover, the coordination of the three pyridine rings in **C2** was nicely confirmed by the noticeable shift change of the alpha pyridine hydrogens, excluding a possible coordination of the central amine moiety (see Figure S1).

As mentioned, **C1** was obtained as a nonseparable mixture of *mer* and *fac* isomers in a 14:1 ratio. This remarkably high ratio might be attributed to the steric requirements of the ligand that would particularly disfavor a facial arrangement, along with the employed reaction conditions.[28,29] Nevertheless, the identification and characterization of both isomers was carried out unambiguously by NMR analysis due to their differences in signal intensity and pattern. Concerning **C2**, the three bidentate units are magnetically equivalent, which correlates well with the inherent C_3 symmetry of the complex. It is worth noting that the constrained geometry causes the four hydrogens of the ethylene units to be nonequivalent. Despite all our attempts, we were unsuccessful in growing quality crystals suitable for diffraction X-ray analysis so we have resorted to high-level molecular modeling to get the molecular structures of **C0**, **C1**, and **C2**. The ground state equilibrium geometry of the tridentate and bidentate compounds has been obtained by molecular modeling (Figure 2), and the details are reported (Table S1).

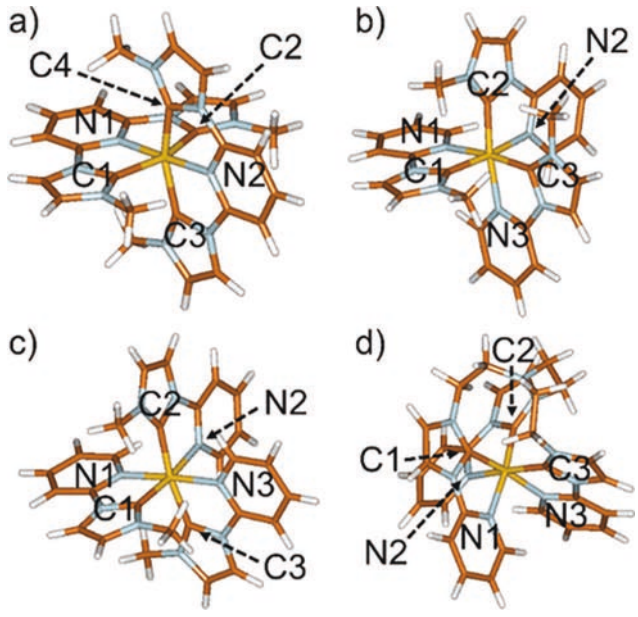


Figure 2. Atom labeling and ground-state equilibrium geometries for (a) **C0**, (b) *fac*-**C1**, (c) *mer*-**C1** and (d) **C2**. The optimization procedures have been conducted with very tight convergence thresholds.

C0 with the tridentate ligand has shorter distances between the iron atom and the coordinating nitrogen atoms and slightly longer Fe−C distance. In contrast, the impact on the angular strain measured via the N−Fe−C bite angles appears marginal. Most importantly, the geometry of **C2** is globally equivalent to the one of the *fac*-**C1** isomer.

Electronic and Electrochemical Properties. The redox properties of both complexes were analyzed using cyclic voltammetry with SCE as standard electrode (Table 1 and

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

Table 1. Electronic and Electrochemical Properties of Complexes

complex	$E_{1/2_ox}$ (Fe^{III}/Fe^{II}) (V) [$E_{pa} - E_{pc}$] (mV)[a]	E_{red} (V)[a]	ΔE (V)[b]	$\lambda_{abs\text{-}max}$ (nm) [ε ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)][c]
				287 [31400]
C0	0.71 (rev) [90]	−2.00 (irrev)	2.71	393 [9000]
				460 [15900]
C1	0.65 (rev) [90]	−1.97 (irrev)	2.62	272 [26000]
		−1.94 (irrev)	2.59	360 [4500]
				430 [12000]
C2	0.61 (rev) [90]	−1.94 (irrev)	2.55	273 [19500]
		−2.04 (irrev)	2.65	369 [5200]
				438 [8000]

[a]First oxidation potential. Potentials are quoted vs SCE. Under these conditions, $E_{1/2\ (Fc+/Fc)}$ = 0.38 V/SCE. Recorded in CH_3CN using $Bu_4N^+PF_6^-$ (0.1M) as supporting electrolyte at 100 $mV\cdot s^{-1}$. [b]Electrochemical band gap ($\Delta E = E_{1/2_ox} - E_{p_red1}$). [c]Measured in CH_3CN at 25 °C.

Figures S11 and S12). At positive potentials, **C1** and **C2** displayed a one-electron reversible Fe(II) to Fe(III) oxidation wave at 0.65 and 0.61 V, respectively. The electronic transfer is slightly easier than for **C0** ($E_{1/2}$= 0.71 V).[9] Thus, the HOMO energy level is slightly higher for **C2** than those for **C1** and **C0** but much higher than those of $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ ($E_{1/2}$= 1.05 V)[30] and $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ ($E_{1/2}$= 1.13 V).[31] This behavior is due to the strong σ-electron-donating character of the carbene−metal bond. In the negative potential domain, irreversible reduction processes occurred at about −2.00 V/SCE for the three complexes. This process corresponds to the injection of electrons in the antibonding π^* orbital corresponding, and to a first approximation, to the LUMO orbital of the complex. For **C0** the reduction process is monoelectronic, (i_{pc}/i_{pa} = 1) where i_{pa} is associated with the oxidation transfer in the positive potential domain and i_{pc} corresponds to the irreversible transfer at −2.00 V. For **C1** and **C2**, two monoelectronic reduction waves are distinguished. The reduction potentials of irreversible processes are shifted by about 0.8 V to lower values by comparison with $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ ($E_{1/2}$= −1.30 V)[30] and $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ ($E_{1/2}$ = −1.20 V).[31] This important shift can be explained by a combined σ-donor character of the ligand and the π-back-donation of Fe(II).

The complexes were also characterized by UV−vis spectroscopy (Figure 3 and Table 1). For all the systems, the absorption spectrum shows three bands in the 200−700 nm region. Usually, the intense bands near 250−300 nm can be assigned to intraligand (IL) [$\pi \rightarrow \pi^*$] transitions. In the lower energy region, the two less intense, broader bands are attributed to MLCT transitions as previously reported for **C0**,[9] **C1**,[23] and other related Fe(II) complexes. The band in the 450−500 nm area is clearly blue-shifted by 30 nm for **C1** and **C2** as compared **C0**.

The optical properties have also been modeled by TD-DFT allowing also to characterize the nature of the electronic excited states. Figure S13 displays the calculated UV−vis spectrum of **C2**, which shows an intense band centered at $\lambda \sim$ 443 nm, in reasonably good agreement with the experimental recordings (see Figure 3). The small redshift of **C2** with respect to **C1** observed in the experimental band maxima (see Figure 3) is also captured by our theoretical protocol, since the convoluted spectrum of the 1:14 *fac*/*mer*-**C1** mixture has an absorption band peaking at ∼415 nm.[23]

This is indeed confirmed by the analysis of the excited states topology (Figure S14). Interestingly, **C2** has additional electronic transitions from the nitrogen atom of the "bridge" amino group to the π^* orbitals of the pyridyl-carbene ligands (n_NL). The excitation energies lie in the 350−450 nm range, although the associated oscillator strengths are small as compared to the MLCT transitions (see Figure S15). However, certain MLCT/n_NL mixing, also enhanced by the symmetry breaking induced by the tertiary amine "bridge", might be responsible for the absorption intensity loss displayed by **C2** in that region, with respect to the more efficient absorption of **C1**.

Excited-State Computational Studies. As already stated, important differences in the excited states PES landscapes have been found between *fac* and *mer* isomers.[23] Hence, it is necessary to prove that the **C2** complex represents a good

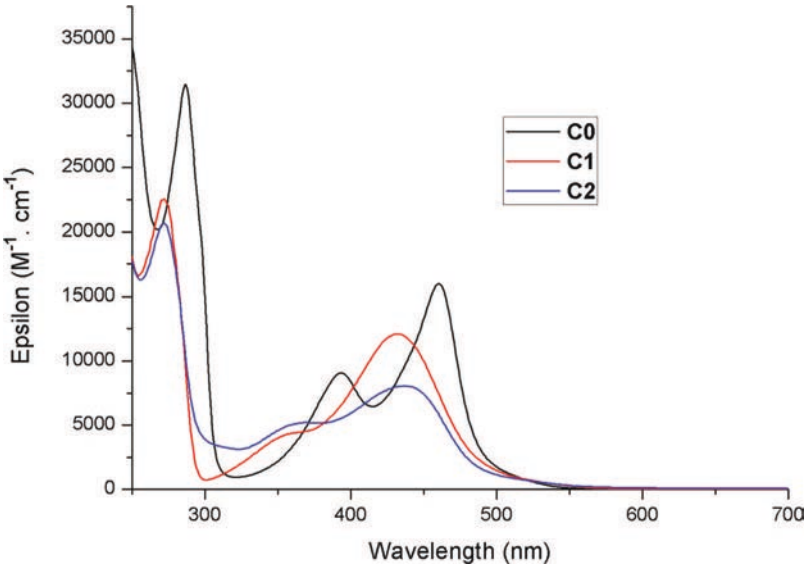


Figure 3. UV−vis spectra of **C0**, **C1**, and **C2** in air-equilibrated CH_3CN solution.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

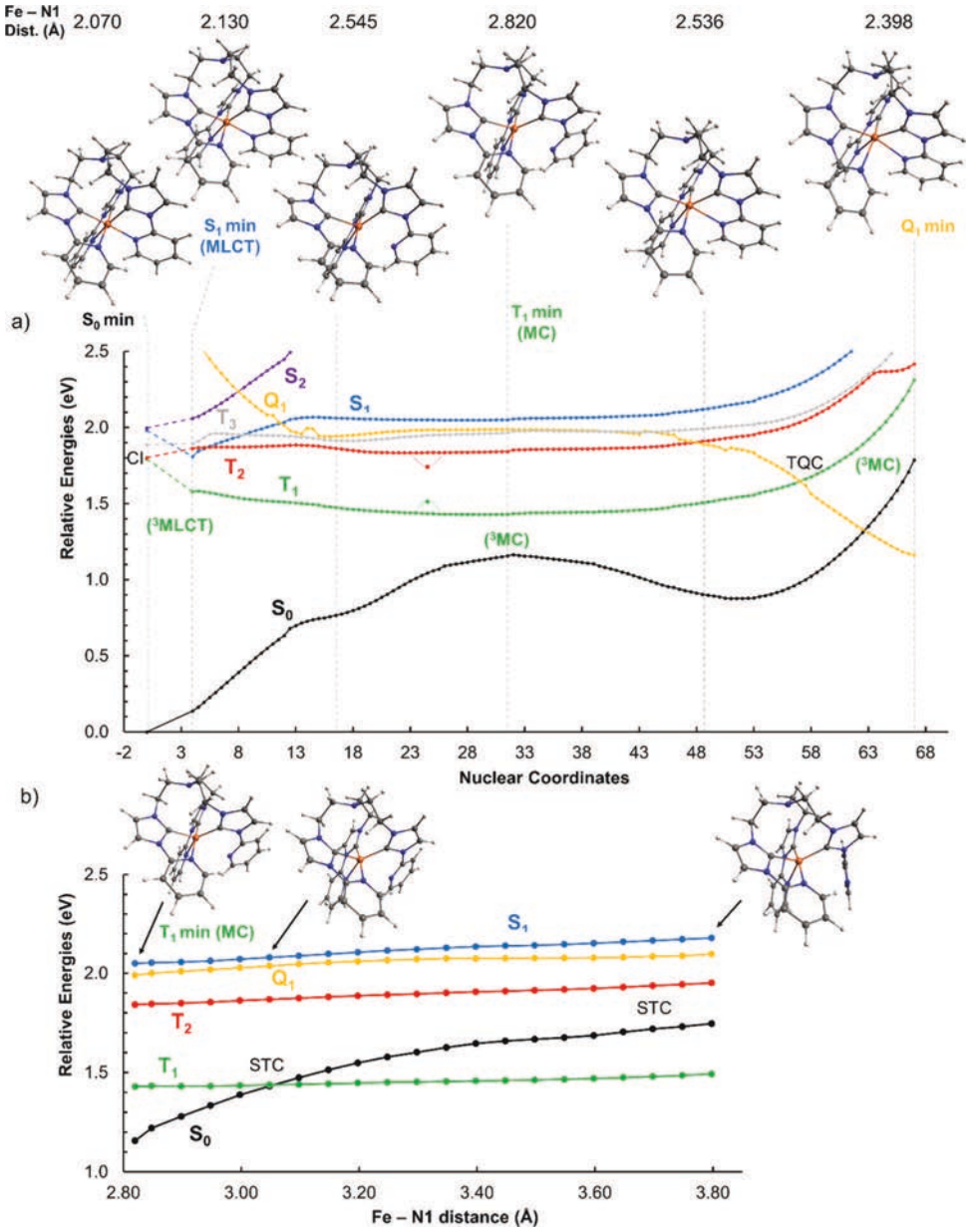


Figure 4. (a) Photochemical landscape of **C2**. Arbitrary nuclear coordinate values are used to label the structures obtained along the decay path. The nuclear coordinates 0, 4.0, 31.5, and 67.0 correspond to the S_0 min, S_1 min (^{1}MLCT), T_1 min (^{3}MC), and Q_1 min, respectively. T_1 and T_2 energies at the T_2 min (^{3}MC) structure (nuclear coordinates = 24.5) are also shown. (b) Energies of the most relevant states mapped upon Fe–N1 bond stretching by means of relaxed scan calculations on the T_1 surface starting from the T_1 min (^{3}MC) geometry of **C2**. All energies are relative to the S_0 minimum. STC = singlet–triplet crossing, TQC = triplet-quintet crossing.

model for a pure *fac*-**C1** complex and does not alter this energetic landscape.

The PESs and the associated geometrical distortions that drive the **C2** decay to the ground state have been modeled using DFT and TD-DFT methods. Given the ultrafast population of the triplet manifold determined for this compounds and other Fe(II) derivatives in the literature,[8,18,32−35] it is thus expected that the triplet states can be accessed already at the Franck–Condon or S_1 (^{1}MLCT) equilibrium geometry, taking also into account the structural similarity of both geometries (see Table S2), as also analyzed in our previous report.[23] The dark n_NL states shown in Figure S15 will likely be populated via the cascades of internal conversions and intersystem crossings that lead to the lowest-energy triplet states. However, minor relevance of these states on the excited-state decay mechanisms is predicted since the low-energy states are of MLCT/MC nature, as detailed in the following.

Figure 4 tracks the low-lying singlet, triplet, and quintet states along the key structures involved in the decay process, namely, the S_0 min, S_1 (^{1}MLCT) min, T_1 (^{3}MC) min, and Q_1 min geometries. As in the case of *fac*-**C1**,[23] the triplet PESs of **C2** evolve adiabatically from MLCT to MC nature as the system approaches to the T_1 (^{3}MC) min structure. The natural transition orbitals (NTOs) isosurfaces for the lowest-lying singlet and triplet states are shown in Figure S16. Coherently with what was computed for *fac*-**C1** and *mer*-**C1**,[23] the main coordinate driving the process is the enlargement of the Fe–N1 bond, which has a bond distance of 2.82 Å at the T_1 (^{3}MC) min geometry (Figure 4a). Further Fe–N1 stretching is

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

required to reach the T_1-S_0 singlet−triplet crossing (STC) at 3.05 Å (Figure 4b).

Conversely, the T_2-S_0 STC area is achieved at larger Fe−N1 elongations. It shall be noted that the Fe−N1 enlargement has a small impact on the triplet PESs but greatly destabilizes the ground state, giving rise to relatively planar triplet surfaces and unveiling the absence of significant energy barriers throughout the decay process.

Interestingly, the T_1 (^{3}MC) min geometry lies at a relative energy of 1.43 eV, similar to the 1.35 eV determined for *fac*-**C1** and higher in energy with respect to *mer*-**C1** (1.13 eV).[23] However, the T_2 (^{3}MC) state has a value of 1.74 eV at its corresponding optimized geometry (nuclear coordinates = 24.5), revealing little relaxation energy for the T_2 state (~0.10−0.15 eV with respect to the non-optimized PES for T_2), thus validating the current description of the triplet PESs used to study the decay channels of the complexes under study.

It can also be readily seen that the T_1-Q_1 triplet-quintet crossing (TQC) is less accessible from the T_1 (^{3}MC) min structure as compared to the S_0-T_1 STC, since an energy barrier has to be surmounted in order to populate the quintet state, whereas the access to the S_0-T_1 STC is barrierless. Therefore, it becomes apparent that the PES landscape of **C2** can be considered globally equivalent to the one of *fac*-**C1** and is significantly different from that of the *mer* isomer.

Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. In order to understand the photophysics of **C1** and **C2**, their solutions in ACN are studied using transient absorption spectroscopy (TAS), under excitation with ~50 fs pulses at 400 nm. In Figure 5A, some relevant spectra at different time delays are reported for the *fac*-only **C2**. The negative signal is the ground state bleach (GSB), i.e., this band mirrors the depletion of the population of the ground state induced by the pump.

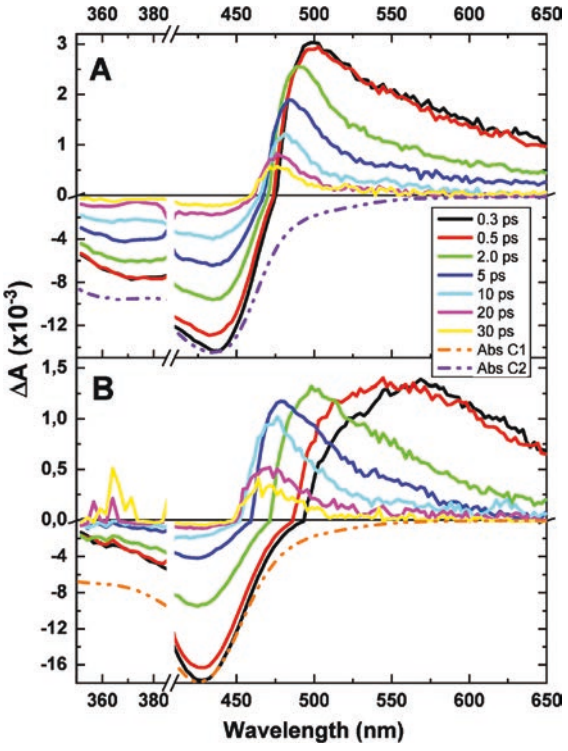


Figure 5. Transient absorption spectra at relevant time of (A) *fac*-only **C2** and (B) **C1** *fac*/*mer* 1/14 in CH_3CN after excitation at 400 nm. Data at 390−415 nm are not shown (pump laser scattering). Dashed and dotted lines are the respective inverted and scaled ground state absorption spectra. The different scales for positive and negative signals.

Such signal is broad, from 300 up to 475 nm, but two main peaks are detected at 427 nm and another, less intense and narrow, at 364 nm. The first at 0.3 ps overlaps with the inverse steady-state absorption (SSA) at 410−450 nm. Outside of this interval however, the negative intensity is reduced by a broad positive signal, due to excited state absorption (ESA). Indeed, the smaller GSB amplitude as compared to the SSA for $\lambda < 380$ nm (25% reduction at 0.3 ps) is due to a hidden ESA for these wavelengths. ESA appears as a dominant positive signal for $\lambda >$ 475 nm and even 460 nm for longer delay times (>5 ps). This band is broad, extending from 475 to beyond 650 nm at 0.3 ps, narrowing down and blue-shifting for longer delay times.

This is highlighted when the ΔA spectra are normalized at the ESA peak (Figure S21). Spectral evolution stops only after 20 ps, when a ≈50 nm narrow spectrum with a maximum at 475 nm remains. These ΔA spectra are significantly different from the ones we reported for iron complexes with tridentate NHC-based ligands.[10−12] Here, the extinction coefficients of the ESA transitions are 4, or instead of 4 or even ~10 (cf. **C1** below), times smaller than for the $S_0 \rightarrow {}^1$MLCT transitions dominating the GSB, while for the iron complexes with tridentate ligands, the ratio is not larger than 3. In addition, complexes with tridentate ligands display additional positive ESA bands below 450 nm, which are not observed, or probably hidden here in the GSB signal for **C1** and **C2**. The result of the continuous spectral shifts and narrowing is a strong wavelength dependence of the kinetic traces in the ESA region (Figures 5A, and S20, S21).

Kinetic traces at >550 nm decay faster than for shorter wavelengths, due to the presence of a subpicosecond component. A detailed inspection of the kinetic traces on a semilog scale (Figure S20) allows us to identify three characteristic wavelength-dependent lifetimes describing all the kinetic traces and spectral evolution. They are clearly distinct, and the three slopes of the semilog traces allow us to estimate their values: $\tau_1 = 0.2-0.5$ ps, $\tau_2 = 3-4$ ps, $\tau_3 = 15-20$ ps. These are the values used for and refined by single wavelength fits as explained in the Supporting Information. The agreement between the fitted curves and the experimental data is very good as highlighted in Figure 6, and the remaining residuals are due to the noise level (pump intensity fluctuations).

While τ_1 is attributed to electronic relaxation from the optically excited ^{1}MLCT state and subsequent vibrational relaxation, the occurrence of two distinct excited state lifetimes is unusual for NHC-Fe(II) complexes. Indeed, previous reports agreed in the description of a sequential relaxation process attributing one single picosecond lifetime τ_2 to the population of the ^{3}MLCT state (Figure 7A):

$$ {}^1\mathrm{MLCT}^+ \xrightarrow{<IRF} \begin{cases} {}^1\mathrm{MLCT} \xrightarrow{\tau_1} {}^3\mathrm{MLCT} \xrightarrow{\tau_2} S_0 \\ {}^3\mathrm{MLCT}^+ \end{cases} $$

In the present case, for **C2** containing only the *fac* isomer, the question arises whether τ_2 reflects an internal conversion between two excited state X and Y, the latter decaying in a second stage with τ_3 (Figure 7B), or whether states X and Y decay in parallel with these two lifetimes (Figure 7C).

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

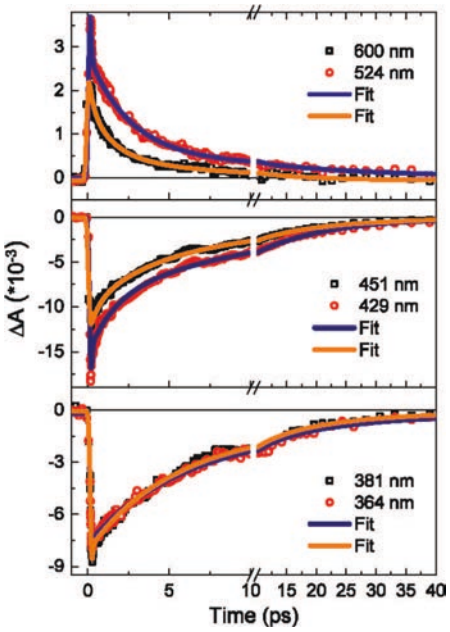


Figure 6. Kinetic traces (dots) and relative fits (line) of **C2** in different wavelength regions: ESA in the top panel, main GSB in the center, and short wavelength GSB in the bottom.

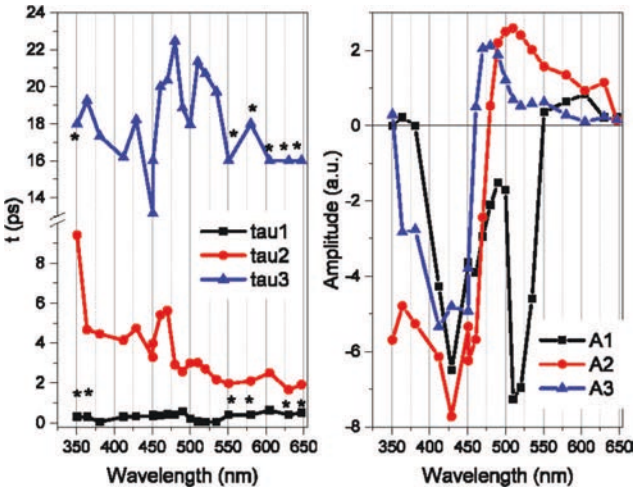


Figure 8. Results of single wavelength 3-exponential fits of **C2**. Left: Decay times vs wavelength. Right: Decay time associated amplitudes vs wavelength. Values are from Table S3. '*' denote lifetime values kept fixed for fit convergence.

A partial answer comes from an inspection of the time-resolved ΔA spectra. Indeed, τ_3 is associated with the long-lived quasi-static narrow ESA component dominating the spectra for $t \geq 10$ ps, characterizing state B (Figure 5). In Figure S19B, we display the results of a subtraction approach that removes the smoothed and normalized ΔA^* ($t = 15.0$ ps) spectrum from the normalized ΔA^* at earlier times (the '*' denotes normalization to the max. ESA signal). To a good degree of approximation, one may consider these double difference spectra $\Delta(\Delta A^*(t)) = \Delta A^*(t) - \Delta A^*$ ($t = 15.0$ ps) as the time-dependent spectra of the earlier time populations, associated with τ_1 (^{1}MLCT) and τ_2 (state X). For delays $t >$ 0.5 ps, the ESA part of $\Delta(\Delta A^*(t))$, representative of state X, is much broader than the ESA of state Y. It displays only a slight dynamic blue-shift, so that a quasi-isosbestic point appears at 485 nm, for $t > 1.6$ ps, with the GSB part of $\Delta(\Delta A^*(t))$.

In Figure 8, we summarize the results of the 3-exponential fits (see the Supporting Information for details) performed for 20 single wavelengths. As anticipated above, at longer wavelengths (>550 nm) the ESA band is dominated by the amplitudes of τ_1 (^{1}MLCT) and τ_2 (state X), A_1 and A_2, while A_3 (state Y) is negligible. τ_1 has an average value of 0.4 ± 0.1 ps. It appears both in the ESA and GSB decay and is related to intersystem crossing from the ^{1}MLCT state and subsequent intramolecular vibrational cooling in states X and Y. As such it appears as a rise time for the ESA in the 500−540 nm range ($A_1 < 0$). In the bleach region ($\lambda < 450$ nm), τ_2 and τ_3 are only slightly wavelength dependent with average values of 4 ± 1 ps and 18 ± 3 ps, respectively, while τ_2 effectively decreases down to ∼2.0 ps for the longest ESA wavelengths. In Table S4, all the parameters are reported, together with details for the fit procedure, used for meaningful convergence of the fits. The A_3 amplitude associated with τ_3, agrees with the 15 ps spectrum of Figure S21B. In the range 440−600 nm, it has a positive amplitude, while below it is always negative (GSB). This decay-associated amplitude spectrum demonstrates that the decay of state Y leads to filling of the ground state (GS), in agreement with schemes A and B of Figure 7. A_2, the amplitude of τ_2, agrees with the evolution described in Figure S21: The spectral shape of A_2 is consistent with the long-wavelength ESA component revealed after subtraction of the 15 ps spectrum (Figure S19B). Most importantly, A_2 has a significant amplitude (30−40% larger than A_3) throughout the entire GSB region.

The spectral shape of A_2 allows us to discriminate between the parallel and sequential excited state relaxation schemes (Figure 7B,C). In the sequential scheme, the population moves from state X to state Y without any ground state bleach recovery. The 4 ps component should thus appear as a rise time (negative A_2) for the ESA of Y in the 450−500 nm range. This is partly true since A_2 is negative for $\lambda < 470$ nm, but not for the wavelengths of maximum ESA of state Y (470−490

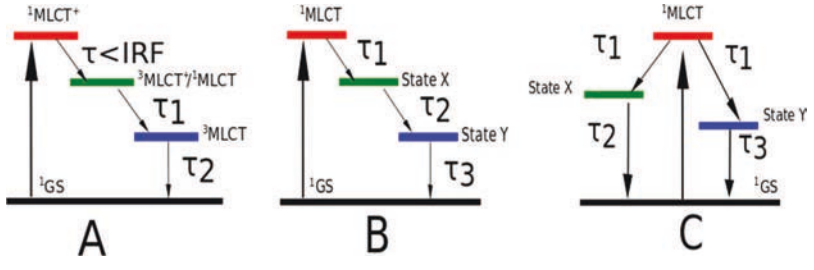


Figure 7. Excited state relaxation schemes in the presence of a single dominant ps excited state (A) or for the coexistence of 2 states labeled X and Y (schemes B and C), as found for **C1** and **C2** here.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

nm). Hence, a clear indication of state X giving rise to population of state Y is lacking. More important is the observation of the GSB recovery occurring dominantly with τ_2 for λ < 470 nm. This is in contradiction to the sequential relaxation scheme, but fully in agreement with the parallel one. Indeed, both the decays of the population of X and Y lead to ground state recovery.

In spite of containing only 6.7% of the *fac* isomer, the transient absorption data for **C1** show a high resemblance to those of **C2** (Figure 5B). The main differences concern a smaller ratio of the ESA to GSB amplitude (1:10), and in a more pronounced evolution of the ESA in the early 2−5 ps. The ESA and GSB kinetics are significantly faster than for **C2**, as can be seen from Figure 9, S24, and S26. Like **C2**, a detailed

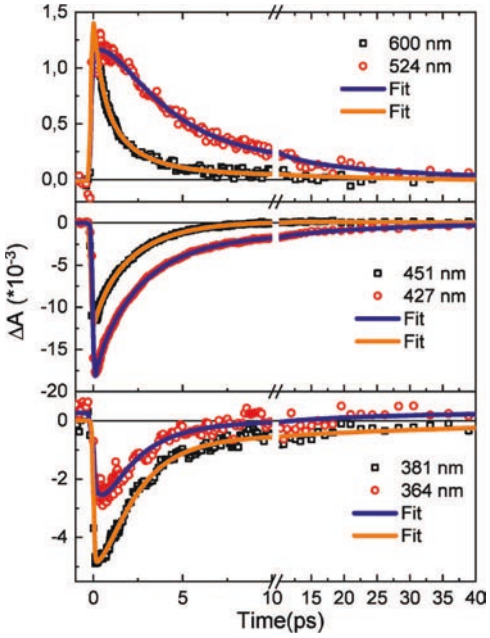


Figure 9. Kinetic traces (dots) and relative fits (line) of **C1** in different wavelength regions: ESA in the top panel, main GSB in the center and short wavelength GSB in the bottom.

visual inspection of the kinetic traces in semilog scales reveals three distinct lifetimes (Figure S26): τ_1 = 0.2−0.5 ps, τ_2 = 2−3 ps, τ_3 = 15−20 ps. τ_2 is shorter for **C1** than that for **C2**.

A comparison of kinetic traces obtained for the 1:14 and a 1:8 mixture of *fac*/*mer* shows that they are identical within the experimental sensitivity (Figure S27 and related discussion). Due to the limited dynamic range of TAS, and the similarity of the lifetimes of **C1** and **C2**, the 10% minority contribution of *fac* isomers goes unnoticed in the data. We will therefore attribute the following excited state dynamics to *mer* isomers only.

A similar analysis of the normalized time-resolved spectra, as performed for **C2**, allows us to identify two distinct ESA bands and thus excited state populations, corresponding to lifetimes τ_2 and τ_3 (Figure S25). As suggested by Figure 5B, the short wavelength ESA associated with τ_2 is blue-shifting and decaying on that same time scale, leading to strongly wavelength-dependent ESA kinetics and values for τ_2, as can be readily seen from visual inspection (Figures 9, top, S26, bottom). Global fitting is therefore not an option. Figures S28 and S29 present the results of the 3-exponential fits carried out for individual wavelengths, and a detailed discussion is in the Supporting Information. Most importantly, the τ_2 component associated with the short-lived long-wavelength ESA, characterizing state X in Figure 7, is the dominating channel for ground-state recovery (Figure S29). Also, the decay of state Y (lifetime τ_3 and amplitude A_3) leads directly back into the ground state, since the latter is observed in the GSB recovery times, very clearly for (410−450 nm), where the signal-to-noise ratio is sufficiently large. We therefore conclude that as for **C2** the parallel relaxation scheme of two distinct excited state populations (Figure 7C) also applies for **C1**.

If one wants to characterize the excited state lifetime by an average of the two populations, then the experiments demonstrate that *mer* isomers have, on average, a 3−4 times shorter excited state lifetime than that of *fac* isomers. It turns out that the faster overall decay of ESA and GSB of **C1** with respect to **C2** is mainly due to a larger relative amplitude for τ_2 and its shorter value (2.0−2.5 ps). Figure S23 shows on average a ratio of 7:1 (A_2/A_3) for the GSB region in comparison to 4:3 for **C2**. Other differences are in the smaller ESA amplitude and slightly red-shifted ESA spectra for *mer* with respect to *fac*.

Overall Interpretation of the Excited-State Decay. With the computational results of the excited state manifold in mind, the first obvious question concerns the assignment of states X and Y and their location in the excited state landscape (Figure 4). We can unambiguously rule out that the metal-centered quintet $^5T_2$ participates in the relaxation scheme since the latter is characterized by a sharp (10−15 nm broad) excited state absorption in the 340−360 nm range for tridentate ligands.[10,12] No sign of such an ESA is indicated by the ΔA spectra (Figure 5). Furthermore, the calculated PES for both isomers of **C1** and **C2** consistently rule out the possible population of the quintet state due to its high energy. As a consequence, and in extension to previous reports,[10,34] we conclude that "3" is the minimum number of carbene bonds necessary to avoid the quintet population and hence photoinduced spin crossover in NHC-Fe(II) complexes.

One initial motivation for the design of bidentate ligands was the prospect to produce NHC complexes ensuring an ideally octahedral coordination of Fe, and thus increasing the ligand field, with respect to tridentate ligands. So far, to the best of our knowledge, no heteroleptic complex with tridentate ligands involving 3 carbene bonds has been reported, making it difficult to identify a direct effect of the coordination geometry only.

Nevertheless, Dixon[36] and co-workers have computationally investigated the effect of cyclometalation on the ^{3}MLCT/^{3}MC relative energy levels in iron(II) coordinated with several tridentate phenylbipyridine (C^N^N) ligands. The authors concluded that the presence of a large portion of N−Fe−N and C−Fe−C coordinations in the complex dramatically stabilizes the ^{3}MC state while a notable destabilization occurred when N−Fe−C arrangements dominated, probably because of a trans influence.[37] **C2** (*fac*) complex (Figure 1) displays N−Fe−carbene coordination exclusively, while **C1** (*mer*) mixes N−Fe−N and carbene−Fe−carbene arrangements. By analogy with Dixon and co-workers work **C2** thus has on average a 3−4 times longer excited state lifetime than **C1**, and the ^{3}MC minimum lies at higher energies with respect to the *mer* arrangement.

The present study certainly points to a considerable modification of the excited state energy landscape. Two excited state populations for both *mer* and *fac* isomers were

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

observed, while for all reported homoleptic Fe(II)-NHC complexes with tridentate ligands, only a single excited state population, attributed to a ^{3}MLCT, was found.[9−12,18,38]

The assignment of states X and Y in terms of their electronic character is difficult on the sole basis of the TAS data. We can, however, safely exclude them to be singlet states since these would display stimulated emission, i.e., negative ΔA on the low-energy side of the GSB bands. Triplet states, as the ^{3}MLCT's reported for complexes with tridentate ligands, do not show sizable stimulated emission since the radiative rate of the ^{3}MLCT-S_0 transition has a ∼3 orders of magnitude smaller radiative rate than the allowed singlet−singlet transitions.[39] It is therefore most likely that the observed states X and Y are located on the triplet excited state PES presented in the computational studies. TAS could potentially differentiate the MC or MLCT character on the basis of the ESA spectra; however, a clear fingerprint differentiating one from the other has only been reported for the very specific case of $[Fe(bpy)(CN)_4]^{2-}$, where the ^{3}MLCT/MC crossover goes along with a strong solvatochromism.[35]

A possible interpretation of the time-resolved spectroscopy results and, in particular the existence of a parallel decay model with a branching ratio between the fast and slow components that is strongly dependent on the isomerism can be formulated taking into account the results from molecular modeling reported here and in previous contributions.[23]

The slower decay from the first triplet state may be explained by a closer examination of the PESs. Figure 10 displays a schematic representation of the two-state decay model. Indeed, in the case of T_1 the system will be trapped in the T_1 minimum region where the S_0 PES is higher in energy than T_1 displaying a spin-crossover region. Hence, some vibrational cycles will be necessary to allow the crossing between the S_0 and T_1 states and subsequently transfer the population back to S_0. This process is thus ascribed to the slower decay component, τ_3. In contrast, a much larger region of the T_2 PES lies at higher energies with respect to S_0, having a much smaller spin-crossover area and thus being able to funnel the population to the available low-lying S_0 state in a much more efficient way, leading thus to shorter triplet excited-state lifetimes (τ_2 component).

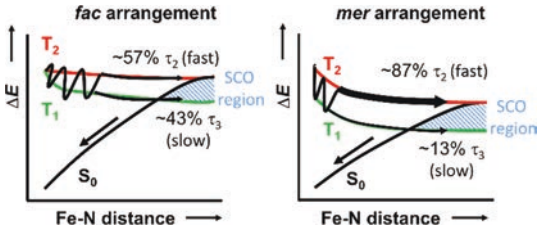


Figure 10. Schematic interpretation of the τ_2 and τ_3 excited-state components on the basis of the singlet and triplet PES topologies of the *fac* and *mer* arrangements.

The difference in the branching ratio between the two paths in the case of *fac* and *mer* isomers can also be rationalized in terms of the different shape of the PES (Figure 10). In the case of *mer* (**C1**), one can observe an initially steep PES; furthermore, T_1 is significantly lower in energy than T_2 at the Franck−Condon region. The situation is totally different for the *fac* (**C2**) isomer where the PESs are globally flatter and the two triplet states are degenerated at Franck−Condon area. As such, in the case of the *mer* isomer a large population of T_2 should be expected in an ultrafast time scale, driving the system rapidly toward the central regions of the PES.[23] However, in the case of *fac*, and in the τ_1 time-scale, i.e., close to the Franck−Condon region, the population of the triplet manifold will distribute more equally between T_1 and T_2 states by means of internal conversions. This interpretation is based on the flatter PESs and the presence of accessible T_1/T_2 energy degeneracy areas predicted at the surroundings of the mentioned Franck−Condon region (see Figure 4), in clear contrast to the *mer* profiles.[23]

Taking into account that the present experimental and computational results clearly determine a minor relevance of the T_2-T_1 deactivation channel, the delay of the T_2-S_0 deactivation up to the few-picosecond scale (2−3 ps for **C1**, 4 ps for **C2**) may be ascribed to the small energy splitting between the T_2-T_3 states, which could lead to a T_2-T_3 nonadiabatic trap. One should consider that higher triplet states (T_4, T_5, and so on) are greatly destabilized by the Fe−N enlargement in both *fac* and *mer* isomers of **C1**.[23] The T_3-S_0 decay route has not been explored in the present work and therefore remains as a hypothesis for future studies. In contrast, although in principle possible, T_2-T_1 internal conversions through other coordinates than those given by the MEPs are considered of minor relevance, due to the energy cost required to access other regions of the triplet PESs far from the optimized pathways determined in the present work.

The steeper PES calculated for the *mer* isomer is also in agreement with the shorter value observed for the τ_2 component of this isomer (2−3 ps) as compared to the τ_2 measured for *fac* (4 ps). This measurement strengthens the combined experimental/theoretical interpretation shown in Figure 10.

Theoretical determinations of the triplet ESA spectra support the present interpretation. Although the calculation of ESA spectra has more technical difficulties as compared to the steady-state ones and hence the results should be taken only as semiquantitative, the overall experimentally observed trend of separate ESA bands with different lifetimes is confirmed by our simulations. Figures S17−S19 show the simulated ESA for the $T_1 \rightarrow T_X$ and $T_2 \rightarrow T_X$ excitations computed for both **C2** and *mer*-**C1** complexes along some important points of their respective PESs. At all Fe−N1 distances, the lowest-energy $T_2 \rightarrow T_X$ absorptions appear at longer wavelengths with respect to the lowest-energy $T_1 \rightarrow T_X$ excitations, explaining the apparent blueshift at the 450−500 nm region observed in the transient absorption spectra (see Figure 5) because of the faster T_2 decay. In other words, the faster disappearance of the $T_2 \rightarrow T_X$ absorptions causes the mentioned apparent blueshift displayed in Figure 5.

Importantly, in contrast with what is usually taken as a model, it should be noted that the two low-lying triplet states cannot clearly be identified within the diabatic notation as MC or MLCT. Instead, their nature changes adiabatically along the PES and following the iron nitrogen enlargement leads to a progressive deactivation rather than a sharp nonadiabatic transition from a ligand-centered to a metal-centered surface.

METHODOLOGY

Synthesis. *Methylimidazoliumpyridine (**L1**).*[25] 2-Pyridylimidazole (200 mg, 1.38 mmol) and iodomethane (1.76 mg, 0.77 mL, 12.40 mmol) were heated for 1 h in 2 mL of acetonitrile at 100 °C under microwave irradiation (60 W). After evaporation of solvent, the resulting mixture was

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

dissolved in water. Then, the metathesis was made by addition of saturated solution of KPF_6. The solid was filtered, washed twice with Et_2O, and dried under vacuum to give yellow powder (67%). The obtained NMR data for the ligand **L1**: ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 10.01, (s, 1H), 8.65 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.8 Hz, 1H), 8.50 (t, J = 2.0 Hz, 1H), 8.22 (td, J = 7.6, 2.0 Hz, 1H), 7.99 (dt, J = 13.6 Hz, 1H), 7.94(t, J = 1.8 Hz, 1H), 7.65 (ddd, J = 7.6, 5.0, 0.8 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H) ppm.

*[Fe^{II}(MeIm-Py)](PF$_6$)$_2$ (**C1**).* Using Schlenk techniques, ligand **L1** (600 mg, 1.97 mmol) and $FeCl_2$, (82 mg, 0.65 mmol) were dissolved in 4 mL of DMF. Potassium *tert*-butoxide (243 m, 2.16 mmol) was then added. The dark red solution was stirred at room temperature (rt) for 10 min. After evaporation of DMF, the residue was purified by column chromatography using water/acetone/KNO_3 (6/3/1) as eluent. The red fractions were evaporated, and a saturated solution of KPF_6 was added. The obtained solid was filtered, washed twice with Et_2O, and dried under vacuum to give a nonseparable mixture of both *fac*- and *mer*-**C1** in a 1:14 ratio (41%) as an orange solid.

*mer-**C1**.* ^{1}H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ = 8.22 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.11−8.08 (m, 1H), 8.06 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 8.3 Hz, 1H) 7.87−7.80 (m, 3H), 7.69 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 5.8, 0.6 Hz, 1H), 7.29 (td, J = 5.6, 1.2 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.91−6.89 (m, 2H), 6.85−6.83 (dd, J = 5.8, 0.7 Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.82 (s, 3H), 2.70 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN): δ = 209.5, 205.1, 204.5, 157.1, 156.3, 155.9, 155.7, 155.3, 152.5, 141.5, 140.2, 139.1, 129.0, 128.9, 128.8, 124.7, 123.4, 122.7, 118.9, 118.0, 117.8, 113.2, 112.4, 112.1, 37.0, 36.0, 35.8 ppm.

*fac-**C1**.* ^{1}H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ = 8.11 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 8.11−8.06 (m,1H), 7.91 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.24−7.21 (m, 1H), 7.18 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.07 (dd, J = 5.7, 0.7 Hz, 1H), 2.97 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN): δ = 200.3, 151.1, 140.7, 128.5, 124.1, 118.2, 112.9, 36.7 ppm. HR-MS calcd for $C_{27}H_{27}FeN_9P_2F_{12}$ m/z: 266.5864 [M − 2PF$_6$]$^{2+}$. Found 266.5873.

*Tris(2-imidazoliumpyridineethyl)amine (**L2**).* Tris(2-chloroethyl)amine (100 mg, 0.41 mmol) and 2-pyridylimidazole (362 mg, 2.46 mmol) were reacted for 1 h in 2 mL of isopropanol at 160 °C under microwave irradiation (70 W). After evaporation of the solvent, the resulting mixture was dissolved in water. After addition of a saturated solution of KPF_6 the obtained solid was filtered, washed twice with Et_2O, and dried under vacuum to give **L2** (98% yield). ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.92 (s, 3H), 8.56 (dd, J = 4.8, 1.0 Hz, 3H), 8.44 (t, J = 2.0 Hz, 3H), 8.18 (td, J = 7.6, 2.0 Hz, 6H), 7.92−7.89 (m, 6H), 7.62 (dd, J = 7.6, 4.8 Hz, 3H), 4.40 (t, J = 6.0 Hz, 6H), 3.17 (t, J = 6.0 Hz, 6H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ = 149.2, 146.1, 140.6, 135.0, 125.2, 132.7, 119.0, 113.9, 51.3, 46.4 ppm. HR-MS calcd for $C_{30}H_{33}N_{10}P_3F_{18}$ m/z: 823.2168 [M − PF$_6$]$^+$. Found 823.2258.

*[Fe^{II}(N-Et-Im-Py)](PF$_6$)$_2$ (**C2**).* Using Schlenk techniques, ligand **L2** (400 mg, 0.42 mmol) and $FeCl_2$, (4 mg, 0.38 mmol) were dissolved in 15 mL of DMF. Potassium *tert*-butoxide (281 mg, 2.50 mmol) was then added. The dark red solution stirred at rt for 10 min. After evaporation of DMF, the resulting crude was purified by column chromatography using water/acetone/KNO_3 (6/3/1) as eluent. The red fractions were evaporated, and a saturated solution of KPF_6 was added. The solid was filtered, washed twice with Et_2O, and dried under vacuum to give **C2** as an orange solid (15% yield). ^{1}H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ = 8.16 (s, 3H), 8.06 (t, J = 6.6 Hz, 6H), 7.90 (d, J = 8.6 Hz, 3H), 7.21−7.18 (m, 6H), 7.04 (d, J = 5.6 Hz, 3H), 3.60 (d, J = 14.6 Hz, 3H), 3.14 (d, J = 13.6 Hz, 3H), 2.84 (t, J = 14.6 Hz, 3H), 1.95 (t, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN): δ = 207.5, 154.6, 150.7, 140.2, 127.2, 123.7, 119.2, 112.6, 63.8, 52.9 ppm. HR-MS calcd for $C_{30}H_{30}FeN_{10}P_2F_{12}$ m/z: 293.0997 [M − 2PF$_6$]$^{2+}$. Found 293.1020.

Computational Methods. The computational methods employed in this work have been fully detailed elsewhere,[23] and only a brief description will be provided here. All computations have been performed with the GAUSSIAN 09 (D01 revision) software package.[40] The S_0 and Q_1 equilibrium geometries of **C2** have been obtained with the standard DFT/B3LYP method, whereas optimizations and MEPs of the T_1 state have been performed using the unrestricted DFT/HCTH407 method (hereafter, DFT/HCTH).[41] However, the S_1 and T_2 states have been optimized at the TD-DFT/HCTH level. All energies discussed in the present work have been obtained with the TD-DFT/HCTH method. The Gaussian 09 standard optimization thresholds have been used in all minimizations except for the S_0 equilibrium structures of **C0**, *fac*-**C1**, *mer*-**C1**, and **C2** shown in Figure 2 and Table S1. In these cases, very tight optimization thresholds (opt = verytight) have been used to provide highly accurate geometrical parameters. The energies of all electronic states reported and discussed in the present work have been obtained at the same level of theory, employing the TD-DFT/HCTH method on top of the optimized geometries using the methodologies described above. The absorption energies used to convolute the theoretical spectrum displayed in Figure S13 have been blue-shifted by 0.28 eV to facilitate the comparison with the experimental recordings.

The NTOs[42] have been obtained by postprocessing the GAUSSIAN output using the Nancy_EX code.[43,44] The photochemical landscape displayed in Figure 4 has been built by combining MEP calculations (relaxing the T_1 state) starting from the S_1 (^{1}MLCT) min (nuclear coordinate = 4.0) and the Q_1 min geometry (nuclear coordinate = 67.0). Both MEP computations ended up at the T_1 (^{3}MC) min structure (nuclear coordinate = 31.5), identified in a separated calculation using the standard optimization algorithm. In addition, the T_2 (^{3}MC) min structure has a Fe−N distance of 2.725 Å and the T_1 and T_2 energies at this geometry are shown at the nuclear coordinate of 24.5. The Tamm-Dancoff approximation[45] has been used in all TD-DFT calculations and the 6-31+G(d,p) basis set has been used throughout. The solvent effects (acetonitrile) have been included in all optimization and single-point computations by means of the polarizable continuum model (PCM) method, employing the Gaussian 09 default settings.

Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. In the transient absorption setup, an amplified 5 kHz Ti:sapphire laser generates 30 fs pulses to pump a commercial optical parametric amplifier (TOPAS: Light Conversion), from which 60 fs pulses at 400 nm are derived to excite the samples. The white light continuum probe beam is generated in a 2 mm thick CaF_2 crystal and split in two: the probe that is sent through the sample and a reference beam is used for measuring and compensating the white-light intensity fluctuations. The polarization of the probe beam is set at magic angle (54.7°) with respect to the pump.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

A 1 mm path length cuvette in fused silica contains the complexes dissolved in CH_3CN. Time-resolved spectra are acquired in the range 350−650 nm as a function of pump−probe delay, by a Peltier-cooled CCD with 220 Hz acquisition rate. A solvent-only sample is measured, and the data are processed to (i) remove the background at negative delay times, (ii) the solvent Raman signal and the coherent interactions of the pump and probe in the cell, and (iii) to correct for the group velocity dispersion of the probe beam, characterized in the solvent-only data set. The temporal resolution is characterized by the 70 ± 5 fs fwhm of the solvent Raman response. For more details, see ref 46. The multiexponential fit procedure is described in the Supporting Information.

CONCLUSIONS

In the present contribution, we report the synthesis and the detailed experimental and computational characterization of an original iron−carbene bidendate compound. The complex is obtained with a 100% *fac* isomerism, in contrast to previous conventional synthetic procedures which only lead to mixtures dominated by the *mer* isomer. The excited-state lifetimes of the pure *fac* compound have been compared with those of the *mer* isomer. It is shown that as was the case for complexes with tridentate ligands reported before the inclusion of carbene moieties increases the MLCT lifetime from the subpicosecond range to a maximum of about 20 ps.

By producing the constrained *fac*-only complex with bidentate ligands, we have confirmed large differences in the photophysics induced by bidentate and tridentate. Our transient absorption spectroscopy measurements and the computational results unveil crucial differences in the photophysics of the *fac* and *mer* isomers. We show that complexes with bidentate ligands decay to the ground state via a parallel two-state mechanism composed by a fast and a slow component. The former component is ascribed to the population of the T_2 state whereas the latter is ascribed to the T_1 state. Differences in the excited-state lifetime are interpreted based on a large spin-crossover region in T_1 as compared to T_2, which will act as a more efficient trap for the triplet state slowing down its decay.

While in the case of the *fac* isomer the two pathways appear as equally probable, a preference for the fastest decay is observed in the *mer* dominated mixture, hence globally leading to a faster decay for the latter.

Our results clearly confirm the peculiarity of the photophysics of iron complexes with bidentate ligands, especially the crucial role of *fac*/*mer* isomerism in driving the overall decay process, illustrating how the simple diabatic picture relying in the competition between well separated MC and MLCT states is largely insufficient to provide a full coherent explanation of the time-resolved photophysics.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138.

NMR, spectroscopic and electrochemical data for complexes, and additional computational and photophysical details (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: philippe.gros@univ-lorraine.fr.

ORCID

Antonio Francés-Monerris: 0000-0001-8232-4989
Mariachiara Pastore: 0000-0003-4793-1964
Antonio Monari: 0000-0001-9464-1463
Philippe C. Gros: 0000-0003-4905-1581

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Molecular modeling has been performed on the LPCT local computing cluster. The project is funded by the French Agence Nationale de la Recherche (ANR-16-CE07-0013-02). The Nancy team is grateful to S. Parant for UV spectroscopy and F. Lachaud for mass spectrometry. A.F.-M. acknowledges the Région Grand Est government (France) for the financial support. The Strasbourg group acknowledges financial support through the Labex NIE.

REFERENCES

(1) Longhi, E.; De Cola, L. Iridium(III) Complexes for OLED Application. In *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*; Zysman-Colman, E., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, U.K., 2017; pp 205−274.

(2) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6595−6663.

(3) Vos, J. G.; Kelly, J. M. Ruthenium Polypyridyl Chemistry; from Basic Research to Applications and Back Again. *Dalton Trans.* **2006**, No. 41, 4869.

(4) Pastore, M.; Selloni, A.; Fantacci, S.; De Angelis, F. Electronic and Optical Properties of Dye-Sensitized TiO_2 Interfaces. In *First Principles Approaches to Spectroscopic Properties of Complex Materials*; Di Valentin, C., Botti, S., Cococcioni, M., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; Vol. *347*, pp 1−45.

(5) Ferrere, S. New Photosensitizers Based upon $[Fe(L)_2(CN)_2]$ and $[Fe(L)_3]$ (L = Substituted 2,2′-Bipyridine): Yields for the Photosensitization of TiO_2 and Effects on the Band Selectivity. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (4), 1083−1089.

(6) Ferrere, S.; Gregg, B. A. Photosensitization of TiO_2 by $[Fe^{II}(2,2'\text{-Bipyridine-4,4'-Dicarboxylic Acid})_2(CN)_2]$: Band Selective Electron Injection from Ultra-Short-Lived Excited States. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (4), 843−844.

(7) Creutz, C.; Chou, M.; Netzel, T. L.; Okumura, M.; Sutin, N. Lifetimes, Spectra, and Quenching of the Excited States of Polypyridine Complexes of Iron(II), Ruthenium(II), and Osmium(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (4), 1309−1319.

(8) Gawelda, W.; Cannizzo, A.; Pham, V.-T.; van Mourik, F.; Bressler, C.; Chergui, M. Ultrafast Nonadiabatic Dynamics of $[Fe^{II}(Bpy)_3]^{2+}$ in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (26), 8199−8206.

(9) Liu, Y.; Harlang, T.; Canton, S. E.; Chábera, P.; Suárez-Alcántara, K.; Fleckhaus, A.; Vithanage, D. A.; Göransson, E.; Corani, A.; Lomoth, R.; et al. Towards Longer-Lived Metal-to-Ligand Charge Transfer States of Iron(Ii) Complexes: An N-Heterocyclic Carbene Approach. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (57), 6412.

(10) Duchanois, T.; Liu, L.; Pastore, M.; Monari, A.; Cebrián, C.; Trolez, Y.; Darari, M.; Magra, K.; Francés-Monerris, A.; Domenichini, E.; et al. NHC-Based Iron Sensitizers for DSSCs. *Inorganics* **2018**, *6*, 63−63.

(11) Duchanois, T.; Etienne, T.; Cebrián, C.; Liu, L.; Monari, A.; Beley, M.; Assfeld, X.; Haacke, S.; Gros, P. C. An Iron-Based Photosensitizer with Extended Excited-State Lifetime: Photophysical and Photovoltaic Properties: An Iron-Based Photosensitizer with

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

Extended Excited-State Lifetime. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015* (14), 2469−2477.
(12) Liu, L.; Duchanois, T.; Etienne, T.; Monari, A.; Beley, M.; Assfeld, X.; Haacke, S.; Gros, P. C. A New Record Excited State ^{3} MLCT Lifetime for Metalorganic Iron(II) Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (18), 12550−12556.
(13) Pastore, M.; Duchanois, T.; Liu, L.; Monari, A.; Assfeld, X.; Haacke, S.; Gros, P. C. Interfacial Charge Separation and Photovoltaic Efficiency in Fe(II)−Carbene Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (40), 28069−28081.
(14) Abrahamsson, M.; Jäger, M.; Österman, T.; Eriksson, L.; Persson, P.; Becker, H.-C.; Johansson, O.; Hammarström, L. A 3.0 Ms Room Temperature Excited State Lifetime of a Bistridentate Ru ^{II} − Polypyridine Complex for Rod-like Molecular Arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (39), 12616−12617.
(15) Hu, Y.-Z.; Wilson, M. H.; Zong, R.; Bonnefous, C.; McMillin, D. R.; Thummel, R. P. A Luminescent Pt(Ii) Complex with a Terpyridine-like Ligand Involving a Six-Membered Chelate Ring. *Dalton Trans.* **2005**, 354.
(16) Vezzu, D. A. K.; Ravindranathan, D.; Garner, A. W.; Bartolotti, L.; Smith, M. E.; Boyle, P. D.; Huo, S. Highly Luminescent Tridentate N ^ C*N Platinum(II) Complexes Featured in Fused Five−Six-Membered Metallacycle and Diminishing Concentration Quenching. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (17), 8261−8273.
(17) Mengel, A. K. C.; Förster, C.; Breivogel, A.; Mack, K.; Ochsmann, J. R.; Laquai, F.; Ksenofontov, V.; Heinze, K. A Heteroleptic Push-Pull Substituted Iron(II) Bis(Tridentate) Complex with Low-Energy Charge-Transfer States. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (2), 704−714.
(18) Chábera, P.; Kjaer, K. S.; Prakash, O.; Honarfar, A.; Liu, Y.; Fredin, L. A.; Harlang, T. C. B.; Lidin, S.; Uhlig, J.; Sundström, V.; et al. Fe ^{II} Hexa *N* -Heterocyclic Carbene Complex with a 528 Ps Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited-State Lifetime. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (3), 459−463.
(19) Kjær, K. S.; Kaul, N.; Prakash, O.; Chábera, P.; Rosemann, N. W.; Honarfar, A.; Gordivska, O.; Fredin, L. A.; Bergquist, K.-E.; Häggström, L.; et al. Luminescence and Reactivity of a Charge-Transfer Excited Iron Complex with Nanosecond Lifetime. *Science* **2019**, *363*, 249.
(20) Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. Ruthenium(II) and Osmium(II) Bis(Terpyridine) Complexes in Covalently-Linked Multicomponent Systems: Synthesis, Electrochemical Behavior, Absorption Spectra, and Photochemical and Photophysical Properties. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (4), 993−1019.
(21) Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; Vol. *280*, pp 117−214.
(22) Rillema, D. P.; Jones, D. S. Structure of Tris(2,2′-Bipyridyl)-Ruthenium(II) Hexafluorophosphate, $[Ru(Bipy)_3][PF_6]_2$; X-Ray Crystallographic Determination. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, No. 19, 849−851.
(23) Francés-Monerris, A.; Magra, K.; Darari, M.; Cebrián, C.; Beley, M.; Domenichini, E.; Haacke, S.; Pastore, M.; Assfeld, X.; Gros, P. C.; et al. Synthesis and Computational Study of a Pyridylcarbene Fe(II) Complex: Unexpected Effects of *Fac*/*Mer* Isomerism in Metal-to-Ligand Triplet Potential Energy Surfaces. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (16), 10431−10441.
(24) Raba, A.; Anneser, M. R.; Jantke, D.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Facile and Scalable Preparation of 2-Imidazolylpyridines. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (26), 3384−3387.
(25) Barbante, G. J.; Francis, P. S.; Hogan, C. F.; Kheradmand, P. R.; Wilson, D. J. D.; Barnard, P. J. Electrochemiluminescent Ruthenium-(II) *N* -Heterocyclic Carbene Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (13), 7448−7459.
(26) Soukup-Hein, R. J.; Remsburg, J. W.; Breitbach, Z. S.; Sharma, P. S.; Payagala, T.; Wanigasekara, E.; Huang, J.; Armstrong, D. W. Evaluating the Use of Tricationic Reagents for the Detection of Doubly Charged Anions in the Positive Mode by ESI-MS. *Anal. Chem.* **2008**, *80* (7), 2612−2616.
(27) Wang, G.-F.; Song, X.-J.; Chen, F.; Li, Y.-Z.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. Formation of Stable Iron/Cobalt NHC Complexes via Unexpected Ring Opening and in Situ Generation of a Tridentate Ligand. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (36), 10919.
(28) Dabb, S. L.; Fletcher, N. C. Mer and Fac Isomerism in Tris Chelate Diimine Metal Complexes. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (10), 4406−4422.
(29) Ragni, R.; Plummer, E. A.; Brunner, K.; Hofstraat, J. W.; Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; De Cola, L. Blue Emitting Iridium Complexes: Synthesis, Photophysics and Phosphorescent Devices. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (12), 1161.
(30) Cabral, D. M.; Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R. Electrochemistry of the Tris(2,2′-Bipyridine) Complex of Iron(II) in Ionic Liquids and Aprotic Molecular Solvents. *Electrochim. Acta* **2016**, *220*, 347−353.
(31) M. Rao, J.; Hughes, M. C.; Macero, D. J. Voltammetry of Terpyridine and Terosine Complexes of Cobalt(II) and Iron(II). *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, 231−236.
(32) Monat, J. E.; McCusker, J. K. Femtosecond Excited-State Dynamics of an Iron(II) Polypyridyl Solar Cell Sensitizer Model. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (17), 4092−4097.
(33) Bressler, C.; Milne, C.; Pham, V.-T.; ElNahhas, A.; van der Veen, R. M.; Gawelda, W.; Johnson, S.; Beaud, P.; Grolimund, D.; Kaiser, M.; et al. Femtosecond XANES Study of the Light-Induced Spin Crossover Dynamics in an Iron(II) Complex. *Science* **2009**, *323* (5913), 489−492.
(34) Zhang, W.; Alonso-Mori, R.; Bergmann, U.; Bressler, C.; Chollet, M.; Galler, A.; Gawelda, W.; Hadt, R. G.; Hartsock, R. W.; Kroll, T.; et al. Tracking Excited-State Charge and Spin Dynamics in Iron Coordination Complexes. *Nature* **2014**, *509* (7500), 345−348.
(35) Kjær, K. S.; Kunnus, K.; Harlang, T. C. B.; Van Driel, T. B.; Ledbetter, K.; Hartsock, R. W.; Reinhard, M. E.; Koroidov, S.; Li, L.; Laursen, M. G.; et al. Solvent Control of Charge Transfer Excited State Relaxation Pathways in $[Fe(2,2'\text{-Bipyridine})(CN)_4]^{2-}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (6), 4238−4249.
(36) Dixon, I. M.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L. Reversing the Relative ^{3} MLCT− ^{3} MC Order in Fe(II) Complexes Using Cyclometallating Ligands: A Computational Study Aiming at Luminescent Fe(II) Complexes. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (30), 13498−13503.
(37) Coe, B. J.; Glenwright, S. J. Trans-Effects in Octahedral Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203* (1), 5−80.
(38) Zimmer, P.; Burkhardt, L.; Friedrich, A.; Steube, J.; Neuba, A.; Schepper, R.; Müller, P.; Flörke, U.; Huber, M.; Lochbrunner, S.; et al. The Connection between NHC Ligand Count and Photophysical Properties in Fe(II) Photosensitizers: An Experimental Study. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (1), 360−373.
(39) Haacke, S.; Domenichini, E.; Gros, P.; Assfeld, X.; Monari, A.; Frances Monerris, A.; Liu, L.; Beley, M.; Cebrian Avila, C.; Magra, K.; et al. Ultrafast Excited State Dynamics of NHC-Fe(II) Complexes Designed for Light Harvesting (Conference Presentation). In *Advances in Ultrafast Condensed Phase Physics*; Goulielmakis, E., Brabec, T., Schultze, M., Eds.; SPIE: Strasbourg, France, 2018; p 28.
(40) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.;

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
(41) Boese, A. D.; Handy, N. C. A New Parametrization of Exchange−Correlation Generalized Gradient Approximation Functionals. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (13), 5497−5503.
(42) Martin, R. L. Natural Transition Orbitals. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (11), 4775−4777.
(43) Etienne, T.; Assfeld, X.; Monari, A. Toward a Quantitative Assessment of Electronic Transitions' Charge-Transfer Character. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (9), 3896−3905.
(44) Etienne, T.; Assfeld, X.; Monari, A. New Insight into the Topology of Excited States through Detachment/Attachment Density Matrices-Based Centroids of Charge. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (9), 3906−3914.
(45) Hirata, S.; Head-Gordon, M. Time-Dependent Density Functional Theory within the Tamm−Dancoff Approximation. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314* (3−4), 291−299.
(46) Roland, T.; Léonard, J.; Hernandez Ramirez, G.; Méry, S.; Yurchenko, O.; Ludwigs, S.; Haacke, S. Sub-100 Fs Charge Transfer in a Novel Donor−Acceptor−Donor Triad Organized in a Smectic Film. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (1), 273−279.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00138
Inorg. Chem. 2019, 58, 5069−5081

Les travaux développés dans cette thèse portent sur le design de nouveaux photo-sensibilisateurs organo-ferreux comme alternative à ceux couramment utilisés basés sur des métaux nobles comme le ruthénium. Or le remplacement du ruthénium par le fer pour des applications optoélectroniques est un gros challenge en raison de la forte propension des complexes de fer à subir une désactivation rapide de leurs états excités par peuplement d'états haut spin MC. Dans ce contexte, nous avons synthétisé plusieurs familles de complexes homoleptiques de fer(II) possédant des ligands bidentés de type pyridyl–carbène. Ces ligands permettent d'atteindre une géométrie très proche de l'octaèdre pour les complexes de fer correspondants ce qui permet d'obtenir un fort effet de champ de ligands, déstabilisant les états MC et allongeant ainsi leur durée de vie. Les différents complexes ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible, électrochimie, spectrométrie d'absorption transitoire femtoseconde et calculs DFT.

Dans un premier temps, l'impact de l'organisation des ligands autour du centre métallique sur les propriétés photophysiques a été étudié et montré une forte influence de l'isomérie fac/mer. En effet l'isomère facial possède une relaxation plus lente de l'état ^{3}MLCT en comparaison de l'isomère méridional. Par ailleurs, des variations au niveau de l'unité carbénique ont également été effectuées. Il a été démontré que l'introduction de conjugaison π dans la partie NHC ou encore d'hétéroatomes conduit à une déstabilisation encore plus importante des états MC, permettant d'atteindre des durées de vie de l'état excité ^{3}MLCT remarquables, de l'ordre de 25 ps.

Sur la base de ces résultats, les complexes les plus prometteurs ont été modifiés par introduction de fonctions carboxyliquesdans l'optique de leur chimisorption sur une photo-anode de TiO_2 et d'une possible application en tant que sensiblisateurspour les cellules solaires à colorant (DSSC).

Mots Clés : photo-sensibilisateurs, complexes de fer, carbènes N-hétérocycliques, photophysique, DSSC.

This thesis work deals with the design of new organoferrous photosensitizers as an alternative to those commonly used based on noble metals such as ruthenium. However, the replacement of ruthenium with iron for optoelectronic applications is a great challenge due to the high propensity of iron complexes to undergo a fast deactivation of their excited states by lower-lying high-spin MC states. In this context, we have synthesized and characterized various series of homoleptic iron(II) complexes bearing bidentate pyridyl-carbene ligands. These ligands allow these complexes to reach geometry closer to the octahedral one which results in a stronger ligand-field, destabilizing the MC states and thus increasing their lifetimes. These different complexes were characterized by UV-visible spectroscopy, electrochemistry, femtosecond transient absorption spectroscopy and DFT calculations.

At a first stage, the impact of the ligand arrangement around the metal center on photophysical properties has been studied, showing a strong influence of *fac*/*mer* isomerism. Indeed, the facial isomer possesses a slower ^{3}MLCT relaxation compared to that of the meridional. Furthermore, variations in the carbene unit have also been carried out. It has been shown that increasing the π-conjugation or the presence of additional heteroatoms in the NHC moiety leads to a significant destabilization of the MC states, reaching remarkable ^{3}MLCT excited state lifetimes up to 25 ps. Based on these results, the most promising complexes have been modified by introducing carboxylic acid functional groups in view of their chemisorption on a TiO_2 photoanode and a possible application as sensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC).

Keywords : photosenzitizer, iron complexes, N-heterocyclic carbenes, photophysics, DSSC.