



HAL
open science

Matériaux Moléculaires Organiques et Organométalliques pour la Photochimie

Pierre-Henri Lanoë

► **To cite this version:**

Pierre-Henri Lanoë. Matériaux Moléculaires Organiques et Organométalliques pour la Photochimie. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2023. tel-04702686

HAL Id: tel-04702686

<https://hal.science/tel-04702686v1>

Submitted on 19 Sep 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

DOSSIER DE PRESENTATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Pour obtenir

L'HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

Spécialité : Chimie

Présenté par : **Pierre-Henri Lanoë**

Matériaux Moléculaires Organiques et Organométalliques pour la Photochimie

Soutenu le 11/07/2023

Jury compose de :

Madame Jeanne Crassous

Directrice de Recherche, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, ISCR – UMR 6226, Université de Rennes 1 - *Rapportrice*

Monsieur Nathan McClenaghan

Directeur de Recherche, Institut des Sciences Moléculaires, ISM - UMR 5255, Université de Bordeaux - *Rapporteur*

Monsieur Jean-claude Leprêtre

Professeur, Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, LePMI - UMR 5279, Université Grenoble Alpes – Grenoble INP - *Rapporteur*

Monsieur Antonio Monari

Professeur laboratoire Interfaces Traitements Organisation et DYnamique des Systèmes – ITODYS – UMR 7086, Université Paris Cité - *Examineur*

Madame Frédérique Loiseau

Professeure, Département de Chimie Moléculaire, DCM – UMR 5250, Université de Grenoble Alpes LCMT - UMR 6507, ENSICAEN - *Examinatrice*

Table des matières

Partie I : <i>Curriculum Vitae</i>	3
Partie II : Résumé des travaux de thèse.....	11
I. Complexe de platine(II) cyclométallé à ligand acétylure de dipicolylaniline 12	
II. Complexe d'acétylure de platine(II) cyclométallé par une pyridine macrocyclique.....	13
III. Complexes de platine(II) cyclométallés à ligand éthynylflavonol	13
IV. Complexe de platine(II) cyclométallé binucléaire à ligand ponté bis(éthynylflavone).....	14
Partie II : Travaux de recherche post-thèse	15
I. Composés organiques à absorption biphotonique pour la photothérapie dynamique et l'imagerie.....	16
1. Composés organiques pour la photothérapie dynamique	16
2. Composés quadripolaires pour la luminescence à l'état solide.....	17
II. Complexes neutres binucléaires d'iridium(III) et de platine(II)	18
1. Complexes dinucléaires de platine(II) luminescents incorporant des ligands à base pyrazine bis-cyclométallants	18
2. Ligands cyclométallants bis-terdentates ditopiques et leurs complexes dinucléaires d'iridium(III) hautement luminescents.....	20
III. Dyade ruthénium(II)-Cuivre(II) pour l'oxygénation photocatalytique de substrats organiques médiée par l'activation du dioxygène	21
Partie III : Travaux en tant que CRCN.....	23
1. Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM).....	24
2. Département de Chimie Moléculaire	26
Partie IV : Perspectives de recherches	33
1. Complexes d'iridium(III) cationiques avec un ligand ancillaire bibenzimidazole.	34
2. Complexes d'iridium(III) pour la photothérapie dynamique.....	35
3. Fluorescence retardée activée thermiquement et transfert d'énergie électronique réversible sans atome lourd.....	40
Parti V : Conclusion.....	43
Partie VI: Références bibliographiques.....	45

Partie I : *Curriculum Vitae*

Statut : CRCN, section 14

Date de recrutement : Octobre 2014

Organisme : Centre National de la Recherche Scientifique

Nom et adresse du laboratoire d'appartenance :

Département de Chimie Moléculaire (DCM, UMR UGA-CNRS 5250),

Université Grenoble Alpes, CS 40700 38058, GRENOBLE CEDEX 9

Expériences professionnelles

2018 **CRNC, section 14**, Université Grenoble Alpes, *Grenoble*
2014-17 **CRNC, section 14**, Université Pierre et Marie Curie, *Paris*
2012-13 **ATER**, Université Joseph Fourier, *Grenoble*
2012-13 **Postdoc**, Université Joseph Fourier, *Grenoble*
2011-12 **Postdoc**, Northumbria University, *Newcastle upon Tyne, UK*
2010-11 **Postdoc**, Ecole Normale Supérieure, *Lyon*
2006-09 **Doctorat**, Université de Rennes 1, *Rennes*
2006, 6 mois **Stage M2**, ICOA, *Orléans*
2005, 4 mois **Stage M1**, University of Sundsvall, *Sundsvall, Suède*

Enseignements

L1 : 2017-2018, Chimie et Chimie-Biologie, Chimie générale, **TP, 21h**

L1 : 2018-2019, Chimie et Chimie-Biologie, Structure de la matière, **TD, 30h**

L1 : 2019-2020, Chimie et Chimie-Biologie, Chimie générale, **TD, 19.5h***

L3 : 2018-2020, Chimie et Chimie-Biologie, Chimie Organique, **TP, 2x20h**

M2 : 2018-2019, Synthèse Organique pour l'Industrie Pharmaceutique et Agroalimentaire (SO-IPA), Membre du jury pour la soutenance des oraux de stage, **8h**

*En raison de la crise de la Covid-19 une partie de l'enseignement a été effectué en distanciel.

Encadrement

Huit étudiants de **L3**, 2015-2023

Deux étudiants de **IUT 2**, 2020 et 2021

Quatre étudiants de **M1**, 2018, 2021-2023

Un **doctorant**, 2018-2022*

Une **ATER** et une **Post-doctorante**, 2016-2017 & 2017-2018, respectivement

*En raison de la crise de la Covid-19 la thèse a été prolongée de 3 mois et la soutenance a eu lieu le 10/03/2022

Communications à des congrès, symposium

Orales :

Lanoë, P.-H., E. Martinez-Vollbert, Moreno-Betancourt A., Wilson L., Philouze C., Monnereau C., Jamet H., Jouvenot D., Loiseau F, Luminescent complexes of Pt(II) and Ir(III) complexes featuring 2-phenylbenzimidazole ligand, *Groupe Français des Luminophores*, **20th June 2019**, Grenoble.

Lanoë, P.-H., Moreno-Betancourt A., Wilson L., Philouze C., Monnereau C., Jamet H., Jouvenot D., Loiseau F, Cyclometallated Pt(II) and Ir(III) complexes featuring 2-phenylbenzimidazole ligand, *Journées de Photochimie, Photophysique et Photosciences*, **22th-23th May 2019**, Lille.

Lanoë, P.-H., E. Martinez-Vollbert, Moreno-Betancourt A., Wilson L., Philouze C., Monnereau C., Jamet H., Jouvenot D., Loiseau F Luminescent Pt(II) and Ir(III) complexes in solution and in solid state, *Journée des Chargés de Recherche 2014 de l'INC*, **1st and 2nd April 2019**, Sèvres.

Lanoë P.H., Fillaut J.L., Guerchais V., Le Bozec H. et Williams J. A. G. Nouveaux acétylures de Pt(II) et détection de Pb(II) par luminescence, *GECOM-CONCOORD*, **24th-29th May 2009**, Strasbourg.

Lanoë P.H., Guerchais V., Fillaut J.L., Williams J.A.G. Synthèse et caractérisation d'acétylures de Pt(II) luminescents : Application à la reconnaissance de cations Métalliques, *Journée de l'UMR 6226*, **15th June 2008**, Rennes.

Affiches:

Lanoë, P.-H., Moreno-Betancourt A., Wilson L., Philouze C., Monnereau C., Jamet H., Jouvenot D., Loiseau F, Neutral Heteroleptic Cyclometallated Pt(II) Complexes Featuring 2-Phenylbenzimidazole Ligand as Bright Emitters in Solid State and in Solution, *Journées de Chimie de Coordination 2019*, **31st January and 1st February 2019**, Montpellier (FR)

Keylor S., Lanoë P.-H., Kozhevnikov V. N., Luminescent Cyclometallated di- and mono-platinum complexes: Influence of the second metallation, *Inorganic Photophysics and Photochemistry-fundamentals and Application: Dalton Discussion 13*, **10-11th September 2012**, Sheffield (UK).

Lanoë P.H., Guerchais V., Fillaut J.L., Le Bozec H., Williams J.A.G., Luminescent Cyclometallated Metal Complexes: Modulation of Their Optical, *18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, **4th-9th July 2009**, Hokkaido.

Lanoë P.H., Guerchais V., Fillaut J.L., Le Bozec H., Williams J.A.G., Cyclometallated Pt(II) complexes incorporating ethynyl-flavone ligands: switching between triplet and singlet emission induced by selective binding of Pb²⁺ ions, *ICOMC*, **13rd -18th July 2008**, Rennes (Fr).

Lanoë, P.H., Andriès, J., Marwaha, R., Guerchais V., Fillaut J.L., Le Bozec H., Williams J.A.G. Flavone-Based metal (Ru, Pt) Complexes as luminescent chemosensors for heavy metal cations, *ISPPCC*, **2008**, Dublin (IRL).

Lanoë P.H., Guerchais V., Fillaut J.L., Williams J.A.G. Synthèse et caractérisation d'acétylures de Platine luminescents : Application à la reconnaissance de cations métalliques, *Journée des Doctorants*, **2007**, Rennes.

Séminaires

25/07/2007 : Alkynyl platinum sensors for the detection of metal cations, Durham University

10/09/2016 : Grenoble Séminaire du Département de Chimie Moléculaire Chromophoric N-Heterocyclic carbene Complexes

22/06/2018 : Grenoble, Assemblée Générale du DCM, Luminescent complexes featuring a chromophoric N-Heterocyclic carbene : Coinage metal and Ir^{III} complexes

Collaborations

2019-21 : Laboratoire de chimie, ENS-Lyon, Dr. C. Monnereau, Mesure de luminescence à l'état solide

2020-21 : Optics and Materials, Institut Néel, Grenoble, Pr. I. Gautier-Luneau, Diffraction des rayons-X sur poudre

2020-21 : Laboratoire Chimie et Biologie des Métaux (LCBM), Univ. Grenoble Alpes, CEA, Grenoble, Dr. Y. Moreau, calcul théorique sur les interactions moléculaires dans un crystal

2021-22 : Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, Dr. Nicolas Vanthuyne, pour la résolution chiral par HPLC de complexes d'Ir(III)

2021- : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, Univ. Nantes, Dr. Camille Latouche, calcul théorique sur les propriétés d'émission de complexes d'Ir(III)

2022- : Institut des biosciences avancée (IAB) UGA, CHU, ISERM, Dr. Amandine Hurbin, études in vitro de l'activité de complexes en photothérapie dynamique

2022- : Laboratoire de chimie, ENS-Lyon, Dr. Akos Banyasz, détermination des spectre d'absorption à photons de complexes d'Iridium(III) pour la photothérapie dynamique

Formations suivies

Avril et juin 2022, Pour un encadrement éthique de la thèse, 2 x 2 jr

Juin 2021, Formation PSC1, 1 jr

Mars 2021, Maniement Extincteurs, 1,5 h

Février 2020, Formation gestion de projet, 3 jrs

Décembre-2018, Cristallographie des petites molécules (cours théoriques + TP), 4 jrs

Avril-2015, Répondre à un appel à projet, 2 jrs

Activités administratives

2019-2021 : Organisation des séminaires d'équipes

2021-2022 : Comité d'organisation du GECOM-Concoord, 2-6 mai 2022 à Sévrier (74)

2021 en cours : Co-responsable scientifique du plateau cristallographique de l'ICMG

2022 en cours : Membre du comité Qualité de Vie et des Conditions de Travail (QVCT)

2022 en cours : correspondant ressources documentaires SICD-CNRS

Principaux contrats de recherche

2015-2017, Campus De France, participant

2019-2020, Investissements d'avenir (IRS), ANR-15-IDEX-02, 2018-2020, porteur

2023-2026, CBH Graduate School, Investissements d'avenir ANR-17-EURE-0003, co-porteur

Liste des publications et brevet

21- Martínez-Vollbert E., Ciambrone C., Lafargue-Dit-Hauret W., Latouche C., Loiseau F., Lanoë P.-H. Bis-Heteroleptic Cationic Iridium(III) Complexes Featuring Cyclometalating 2-Phenylbenzimidazole Ligands: A Combined Experimental and Theoretical Study, *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 3033-3049

20- Martínez-Vollbert E., Philouze C., Gautier-Luneau I., Moreau Y., Lanoë P.-H. and Loiseau F., Study of a phosphorescent cationic iridium(III) complex displaying a blue-shift in crystals *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23, 24789

19- Pander P., Zaytsev A. V., Sil A., Williams J. A. G., Lanoë P.-H., Kozhevnikov V. N. and Dias F. B. The Role of Dinuclearity in Promoting Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) in Cyclometallated, N[^]C[^]N- coordinated Platinum(II) Complexes, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 10276-10287

18-Lanoë, P.-H., Moreno-Betancourt A., Wilson L., Philouze C., Monnereau C., Jamet H., Jouvenot D., Loiseau F, Neutral heteroleptic cyclometallated Platinum(II) complexes featuring 2- phenylbenzimidazole ligand as bright emitters in solid state and in solution, *Dyes and Pigments*, **2019**, 967-977.

17-Lanoë P.-H, Chan J., Groué A., Monti F., Gontard G., Jutand A., Rager M.-N., Armaroli N., Barbieri A., Amouri H. Cyclometalated N-heterocyclic carbene iridium(III) complexes with naphthalimide chromophores: a novel class of phosphorescent heteroleptic compounds, *Dalton Transaction*, **2018**, 47, 3440.

16-Lanoë P.-H, Najjari B., Hallez F., Gontard G., Amouri H., N-Heterocyclic Carbene Coinage Metal Complexes Containing Naphthalimide Chromophore: Design, Structure, and Photophysical Properties, *Inorganics*, **2017**, 5, 58.

15- Cepraga C., Marotte S., Ben Daoud E., Favier A., Lanoë P.-H., Monnereau C., Baldeck P., Andraud C., Marvel J., Charreyre M.-T., Leverrier Y., wo-photon photosensitizer-polymer conjugates for combined cancer cell death induction and two-

photon fluorescence imaging: structure/photodynamic therapy efficiency relationship. *Biomacromolecules*, **2017**, 4022.

14-Lanoë P.-H, Chan J., Monti F., Gontard G., Armaroli N., Barbieri A., Amouri H. Deep-Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes with Chromophoric N-Heterocyclic Carbene Ligands: Design, Photophysical Properties, and DFT Calculations *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 1631.

13- Lanoë P.-H, Mettra B., Andraud C., Liao Y., Calin N., Fages F., Anthony D., Kamikawa T., Kamada K., Monnereau C A dual theoretical and experimental study on boron β -diketonate complexes with intense two-photon induced fluorescence in solution and in the solid state, *ChemPhysChem*, **2016**, 2128

12-Iali W., Lanoë P.-H., Torelli S., Jouvenot D., Loiseau F., Lebrun C., Hamelin O., Ménage S. A Ruthenium(II)-Copper(II) Dyad for the Photocatalytic Oxygenation of Organic Substrates Mediated by Dioxygen Activation *Angewandte Chemie*, **2015**, 8415.

11-Lanoë P.-H., Tong C., Harrington R., Probert M., Clegg W., Williams J. A. G., Kozhevnikov V. N., *Chem. Commun.*, **2014**, 6831–6936.

10-Culham S., Lanoë P.-H., Whittle V. L., Durrant M. C., Williams J. A. G., Kozhevnikov V. N., Highly Luminescent Dinuclear Platinum(II) Complexes Incorporating Bis-Cyclometallating Pyrazine-Based Ligands: A Versatile Approach to Efficient Red Phosphors, *Inorg. Chem.*, **2013**, 19, 10992.

9-C. Cepraga, T. Gallavardin, S. Marotte, P.-H. Lanoë, J.-C. Mulatier, F. Lerouge, S. Parola, M. Lindgren, P. L. Baldeck, J. Marvel, O. Maury, C. Monnereau, A. Favier, C. Andraud, Y. Leverrier, M.-T. Charreyre, Biocompatible Well-Defined Chromophore-Polymer Conjugates for Photodynamic Therapy and Two-Photon Imaging, *Polym. Chem.* **2013**, 61-67.

8-P.-H. Lanoë, T. Gallavardin, A. Dupin, O. Maury, P. L. Baldeck, M. Lindgren, C. Monnereau, C. Andraud Influence of bromine substitution pattern on the singlet oxygen generation efficiency of two-photon absorbing chromophores, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 2675-2678.

7-C. Monnereau, S. Marotte, P.-H. Lanoë, O. Maury, P. Baldeck, D. Kreher, A. Favier, M.-T. Charreyre, J. Marvel, Y. Leverrier and C. Andraud, Water-soluble chromophores with star-shaped oligomeric arms: synthesis, spectroscopic studies and first results in bio-imaging and cell death induction, *New J. Chem.*, **2012**, 2328-2333.

6-Latouche C., Lanoë P.-H., Williams J. A. G., Guerchais V., Boucekkine A. and Fillaut J.-L. Switching of excited states in cyclometalated platinum complexes incorporating pyridyl-acetylide ligands (Pt-C \equiv C-py): a combined experimental and theoretical study, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 2196-2202.

5-Lanoë P.-H., Fillaut J.-L., Guerchais V., Le Bozec H., and Williams J. A. Gareth Metal cation induced modulation of the photophysical properties of a platinum(II) complex featuring a dipicolylanilino-acetylide ligand, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011** (8), 1255-1259.

4-Lanoë P.-H, Le Bosc H., Williams J. A. G., Fillaut J.-L., Guerchais V., Cyclometallated platinum(II) complexes containing pyridyl-acetylide ligands: the selective influence of lead binding on luminescence, *Dalton Trans*, **2010**, 39, 707–710.

3-J-L Fillaut, P-H Lanoë, V. Guerchais, H. Le Bozec, J. A. G. Williams, Engineering of cyclometallated platinum(II) complexes incorporating acetylide ligands for chemosensing, *Proc. Int. Conf., ICTON MW*, **2009**.

2-Lanoë, P.-H.; Fillaut, J.-L.; Toupet, L.; Williams, J. A. G.; Bozec, H. L.; Guerchais, V. Cyclometallated platinum(II) complexes incorporating ethynyl-flavone ligands: switching between Triplet and singlet emission induced by selective binding of Pb²⁺ ions, *Chem. Comm.* **2008**, 4333-4335.

1-Fillaut, J.-L.; Andriès, J.; Marwaha, R. D.; Lanoë, P.-H.; Lohio, O.; Toupet, L.; Williams, J. A. G. Flavonol based ruthenium acetylides as fluorescent chemosensors for lead ions, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 228-234.

Brevet

Light Emitting Compounds, Kozhevnikov V. N. and Lanoë P.-H. August 2012, GB1214258.4

Partie II : Résumé des travaux de thèse

Mon doctorat, soutenu le 27 novembre 2009, s'est déroulé aux Sciences Chimiques de Rennes 1 UMR-CNRS 6226 dans le groupe « organométalliques pour l'optique » sous la direction des Dr. Jean-Luc Fillaut et Véronique Guerschais, et, pour les études de luminescence, en collaboration avec le Prof. J. A. Gareth William de l'université de Durham (GB). La thématique était l'ingénierie moléculaire de complexes de platine(II) cyclométallés avec des ligands acétylure d'aryle pour la détection par UV-visible et phosphorescence de cations de métaux lourds (Cd^{2+} , Pb^{2+} ...). Ainsi, nous avons développé quatre complexes apportant quatre réponses différentes en luminescence lors de la coordination d'un substrat : 1) exaltation, 2) *quenching*, 3) un déplacement de la longueur d'onde d'émission et 4) dosage ratio-métrique. Une partie des complexes synthétisés et étudiés sont décrits ci-après.

I. Complexe de platine(II) cyclométallé à ligand acétylure de dipicolylaniline

La première approche développée a été le complexe **1** (Figure 1) ayant un motif dipicolylaniline sur l'acétylure permettant de coordonner des métaux lourds (e.g. Cd^{2+} et Zn^{2+}). Ce motif induit que la luminescence est annihilée par un transfert d'électron photoinduit (PET) en l'absence de substrat. Une étude qualitative de la coordination de cations métalliques spectrométrie d'émission (CH_3CN , 298 K, Ar) a montré que l'ajout de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} provoque une exaltation de l'émission ($\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$, $\tau = 60\text{-}70 \text{ ns}$, attribuée à l'état excité $^3\text{MLCT}$), attribuée au « blocage » du PET par l'engagement du doublet non liant de l'amine dans la coordination du substrat. En spectrophotométrie d'absorption une réponse spécifique à ces trois cations a également été observé.¹

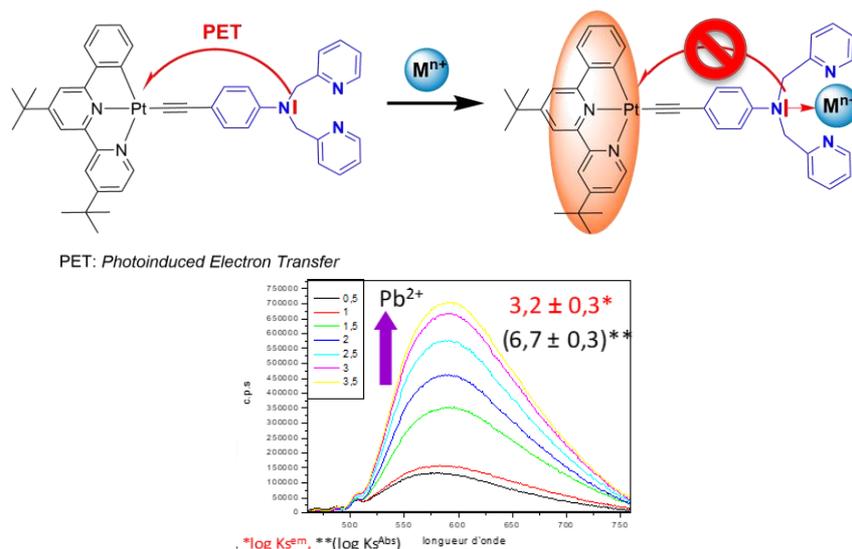


Figure 1 : Complexe 1 et spectre d'émission avec ajout progressif de Pb^{2+} (CH_3CN , 298 K, Ar).

II. Complexe d'acétylure de platine(II) cyclométallé par une pyridine macrocyclique

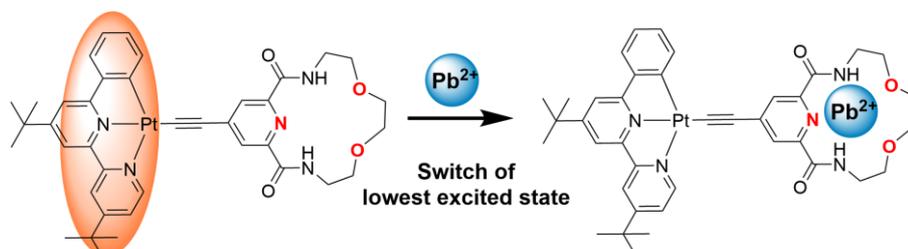


Figure 2 : Complexe 2 présentant une sélectivité au Pb^{2+} (CH_3CN , r.t.) avec perte d'émission suite à la coordination.

Dans une seconde approche, un second complexe présente sur le ligand acétylénique un motif pyridine incorporant un macrocycle polyéther en tant que récepteur (Figure 2). Ce complexe est phosphorescent ($\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$, $\tau = 600 \text{ ns}$, CH_3CN , 298 K, Ar) et mis en présence de différents cations métalliques, seul le Pb^{2+} induit un changement dans les spectres d'absorption et d'émission, se traduisant notamment par une diminution de l'intensité de l'émission. Ce comportement est attribué au fait que le ligand éthynylpyridine macrocyclique a un caractère électro-attracteur renforcé par la présence du cation induisant un nouveau transfert de charge du métal vers le motif [éthynylpyridine macrocyclique + Pb^{2+}] et non plus vers le ligand $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}]$.² Cette « inversion » de direction du transfert de charge a été confirmé par des calculs.³

III. Complexes de platine(II) cyclométallés à ligand éthynylflavonol

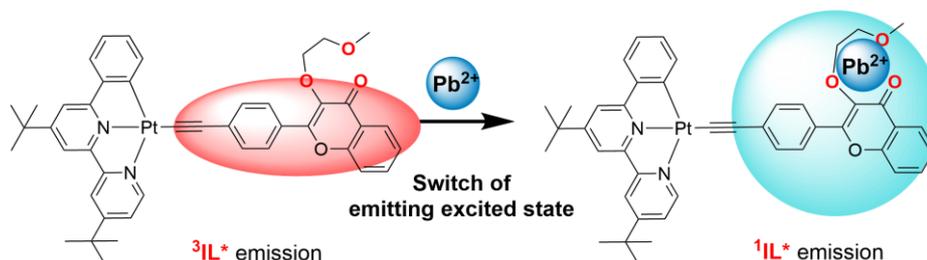


Figure 3 : Complexe montrant un changement de longueur d'onde d'émission suite à la coordination sélective de Pb^{2+} (CH_3CN , r.t.)

Nous avons étudié l'association de dérivés des flavonoïdes, comme récepteurs de cations métalliques, au système $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}$, au travers du pont acétylure. Ce motif est apte à chélater des cations de métaux de transition.⁴ Les complexes synthétisés, porteurs d'une chaîne polyéthylène glycol (OMe , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ et $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OMe}$) présentent une émission centrée à 570 nm avec des durées de vie très longues de l'ordre de 20 μs , typiques d'une phosphorescence émanant de la désactivation radiative d'un état excité ^3IL vers l'état fondamental. Cet état excité est centré sur le ligand éthynyl-flavone. La comparaison des spectres d'émission en solution à 77 K du complexe et du ligand acétylénique a mis en évidence que l'émission du complexe correspond à la bande d'émission phosphorescente du ligand. Les études de complexation en spectrométrie d'absorption montrent que l'un des complexes (Figure 3), portant un bras $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$,

est sélectif au Pb^{2+} . En spectrométrie d'émission, l'ajout de Pb^{2+} provoque une diminution de la bande d'émission à 570 nm ($\tau_1 = 18 \mu s$) et une nouvelle bande d'émission structurée, de plus haute énergie, apparaît et croît entre 400 nm et 500 nm. Cette nouvelle émission est caractérisée par une durée de vie brève ($\tau_2 = 1,7 ns$), ce qui correspond à de la fluorescence. Cette émission fluorescente est attribuée au motif flavonoïde par comparaison des spectres d'émission du ligand acétylflavone en présence de Pb^{2+} .⁵

IV. Complexe de platine(II) cyclométallé binucléaire à ligand ponté bis(éthynylflavone)

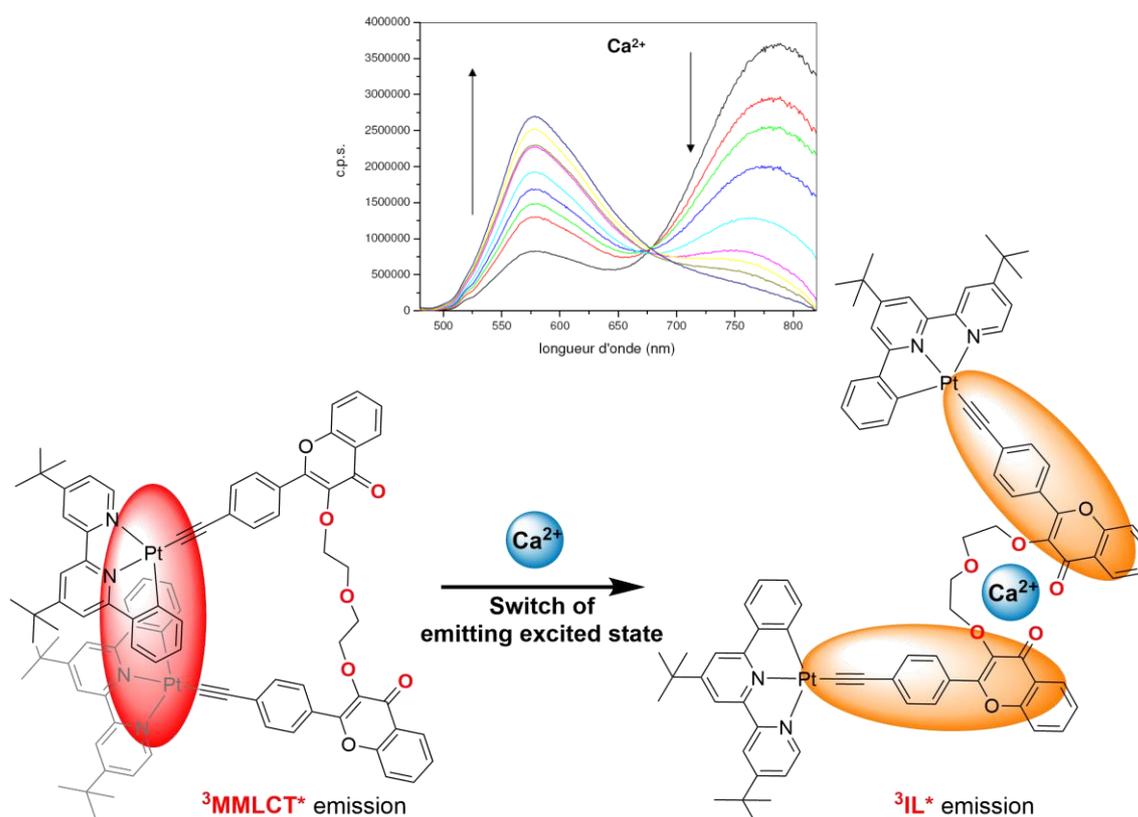


Figure 4 : Haut : évolution du spectre d'émission en présence de Ca^{2+} dans CH_3CN sous atmosphère inerte à t.a. Bas : Structure du complexe et représentation schématique de l'effet de la coordination du Ca^{2+} .

Le complexe de la série précédente avec la chaîne PEG $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OMe$ présente un comportement intéressant en émission avec l'exaltation de la bande phosphorescente ($^3IL^*$) en présence de certains cations. Nous en avons synthétisé un dimère ponté par une chaîne PEG $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$. Ce complexe présente une bande d'émission dans le proche infrarouge attribuée à la désactivation radiative de l'état triplet du transfert de charge métal-métal-ligand (3MMLCT) induite par la présence d'interactions $Pt \cdots Pt$ et $\pi \cdots \pi$ à l'état fondamental. L'ajout de Ca^{2+} induit un diminution de la bande d'émission dans le proche infrarouge et un exaltation de la bande d'émission dans le visible donnant accès à un dosage ratiométrique. Ces changements sont attribués à la rupture des interactions $Pt \cdots Pt$ et $\pi \cdots \pi$ par la coordination du cation.

Partie II : Travaux de recherche post-thèse

I. Composés organiques à absorption biphotonique pour la photothérapie dynamique et l'imagerie

Stage post-doctoral (2010-2011) réalisé au Laboratoire de Chimie (UMR-CNRS 5182) de l'École Normale supérieure de Lyon au sein de l'équipe du Dr. C. Andraud, avec les Dr. Cyrille Monnereau et Olivier Maury.

1. Composés organiques à absorption biphotonique pour la photothérapie dynamique

L'ANR NanoPDT tripartite portait sur la synthèse et l'étude de nano-objets pour la photothérapie dynamique (PDT), dont le principe est expliqué dans la seconde partie, à deux photons. L'équipe du Pr. S. Parola (UMR-CNRS 5182) était en charge de la synthèse de nanoparticules d'or qui servaient de support et à l'exaltation des propriétés de luminescence des chromophores par effet plasmon. L'hydrosolubilité et la biocompatibilité étaient apportées par un polymère obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT pour *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*), porteur de fonction de greffage des chromophores et de thiols pour la fonctionnalisation des nanoparticules. Ces polymères ont été développés par l'équipe du Dr. M.-T. Charreyre (Juliot Curie, ENS-Lyon). Le polymère a été fonctionnalisé par des chromophores quadrupolaires asymétriques pour la PDT et l'imagerie, dont un qui nécessitait une optimisation de la synthèse. C'est ce dernier dont j'étais en charge de la synthèse et de l'étude au sein de l'équipe *Molécules Pour l'Optique*. La fonctionnalisation du chromophore au polymère, puis de l'ensemble sur nanoparticule d'or a donné lieu à plusieurs publications.^{6,7}

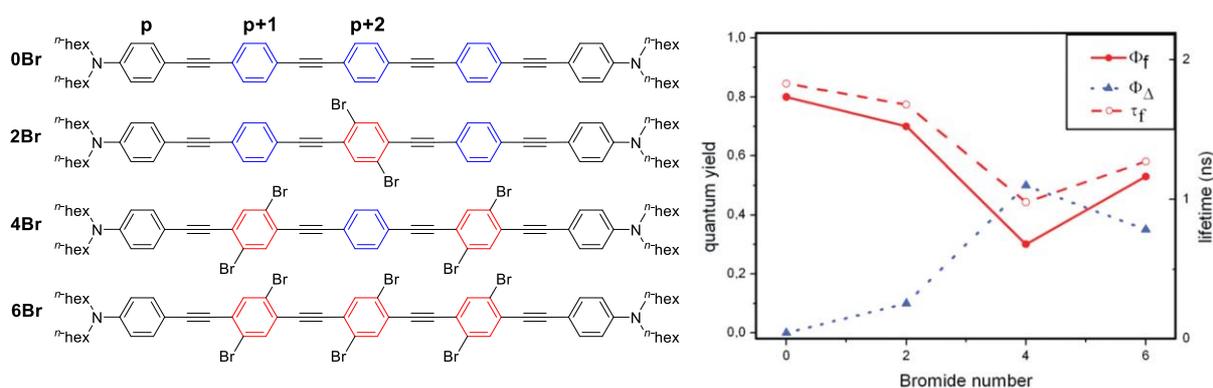


Figure 5 : série de chromophores étudiés et évolution de leurs paramètres photophysiques dans CHCl₃ à ta

La majorité de mon temps a été dévolu à une étude visant à mieux appréhender la conception d'un chromophore pour la PDT ; nous avons réalisé une étude structurale sur des chromophores à transfert de charge quadrupolaires pour connaître la relation entre la position des atomes lourds permettant le croisement inter-système (ISC) et l'efficacité de l'ISC par le biais de la mesure du rendement quantique de génération de l'oxygène singulet.⁸ Les chromophores **0-6Br** présentent un même squelette carboné où le fragment

2,5-dibromophényle a été introduit à différentes positions sur le squelette du chromophore : "p+1" et/ou "p+2" (Figure 5). L'étude montre que la variation du schéma de substitution permet de faire varier les propriétés d'absorption à deux photons des molécules. De plus, les résultats suggèrent que le positionnement et le nombre en plus du choix de la fraction génératrice d'ISC, le long de l'axe de transition du transfert de charge du chromophore influent sur l'ISC. Ceci est montré par l'évolution des rendements quantiques d'émission et de génération de l'oxygène singulet (1O_2), et la durée de vie de l'état excité (Figure 5).

2. Composés quadripolaires pour la luminescence à l'état solide

J'ai également participé à la synthèse et l'étude d'une série de chromophores luminescents à l'état solide. De tels composés combinant de grandes sections efficaces d'absorption à deux photons et des rendements quantiques de fluorescence élevés à l'état solide sont des composés importants pour des applications allant de l'optoélectronique à la biophotonique (agent de contraste fluorescent nanométrique ultra brillant).⁹ Il a été récemment établi par différents groupes que les complexes de fluorure de bore avec des ligands organiques de type acétylacétonate présentent des propriétés de luminescence à l'état solide exceptionnelles.¹⁰ Dans ce contexte, nous avons synthétisé une série de trois chromophores avec un squelette π -conjugué étendu (Figure 6) et leurs caractéristiques spectroscopiques ont été étudiées par une étude duale théorique/expérimentale. Nous avons montré que ces complexes ont la particularité d'avoir une grande section d'absorption à deux photons (σ_{TPA}) avec une énergie d'émission et un rendement quantique d'émission en solution dépendant fortement de la polarité du solvant (fort solvatochromisme positif). L'introduction de l'atome de bore conduit à une forte augmentation de σ_{TPA} par rapport au ligand correspondant. Pour l'un des composés synthétisés, une émission intense centrée à 610 nm ($\Phi = 0,65$) à l'état solide à un et deux photons a été obtenue et elle a été attribuée à la formation d'un empilement d'agrégats-J dans les cristaux.¹¹

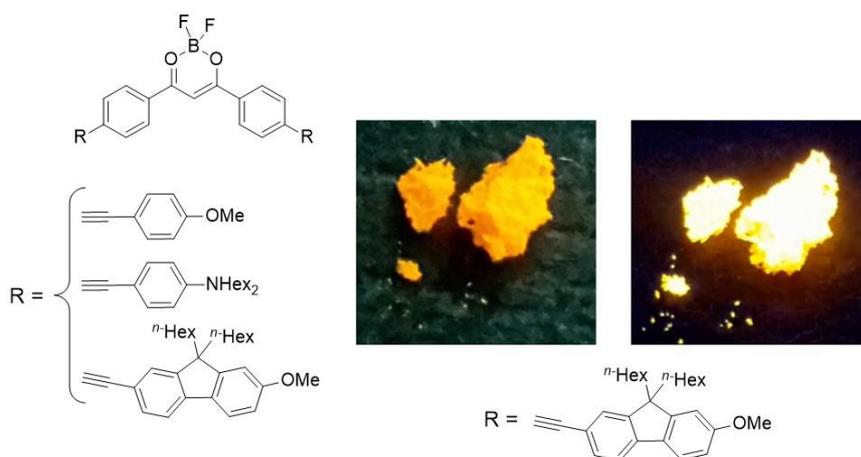


Figure 6 : Structures des composés étudiés et photographie sous lumière naturelle (gauche) et UV (droite) du composé ayant 65% de rendement quantique d'émission à l'état solide.

II. Complexes neutres binucléaires d'iridium(III) et de platine(II)

En 2011, le Dr. Valery N. Kozhevnikov m'a accueilli à l'Université de Northumbria (Newcastle upon Tyne) pour travailler sur des complexes binucléaires d'Ir(III) et de Pt(II) cyclométallés en tant qu'émetteurs dans le domaine du rouge-proche infrarouge du spectre lumineux. Ce travail s'inscrivait dans l'étude d'une nouvelle approche pour obtenir une émission décalée vers le rouge consistant en l'introduction d'un second centre métallique dans une molécule *via* un ligand pontant.¹² Par exemple, le Dr. V. N. Kozhevnikov avait décrit des émetteurs rouges efficaces basés sur des complexes polynucléaires Pt(II) et hétéro-métalliques Pt(II) Ir^{III} dans lesquels la 4,6-di(4-*tert*-butylphényl)pyrimidine était utilisée comme ligand pontant.¹³

1. Complexes dinucléaires de platine(II) luminescents incorporant des ligands à base pyrazine bis-cyclométallants

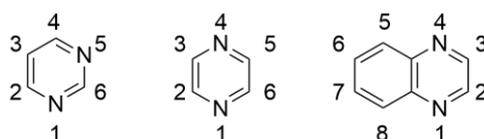


Figure 7 : numérotation des hétérocycles.

Nous avons travaillé dans un premier temps sur une série de complexes de Pt(II) dinucléaires luminescents incorporant trois type de ligands pontant (L^nH_2) à base de 4,6-diphénylpyrimidine, diphénylpyrazine, substituée en position 2-5 ou 2-3, et 2,3-diphénylquinoxaline, où l'hétérocycle est le motif pontant entre les deux centres métalliques (Figure 8). Les complexes de formule $\{Pt(dpm)\}_2L^n$ (dpm = dipivaloylméthane) où, en plus de l'isomérisation de position, une rigidification est introduite par une liaison covalente entre les cycles cyclométallants (séries 2,3-pyrazine et 2,3-quinoxaline), et une extension du système π -conjugué est également introduite en jouant sur la nature de l'hétérocycle pontant, pyrazine et quinoxaline (Figure 8). Tous les complexes mononucléaires et dinucléaires ont été isolés et ces 12 complexes sont phosphorescents en solution à température ambiante avec comme dénominateur commun que tous les spectres d'émission des complexes dinucléaires sont systématiquement décalés vers le rouge par rapport à leurs analogues mononucléaires et de même que les bandes d'absorption de plus faible énergie. De plus, les potentiels rédox et les calculs TD-DFT suggèrent que cet effet provient principalement de la stabilisation de la LUMO par l'introduction du deuxième atome de Pt(II), ce qui induit également un fort effet auxochrome. Dans la plupart des cas, les constantes de vitesse radiatives sont également accrues. Parallèlement, l'extension de la conjugaison dans l'hétérocycle (L^5H_2 et L^6H_2) et la planarisation du système aromatique induite par la formation de liaisons interannulaires dans L^4H_2 et L^6H_2 provoque également un décalage vers le rouge des

spectres d'absorption et d'émission, vers des longueurs d'onde qui sont inhabituellement longues pour les complexes de Pt(II) cyclométallés (i.e. NIR).¹⁴

Isomérisie de position et π aromaticité

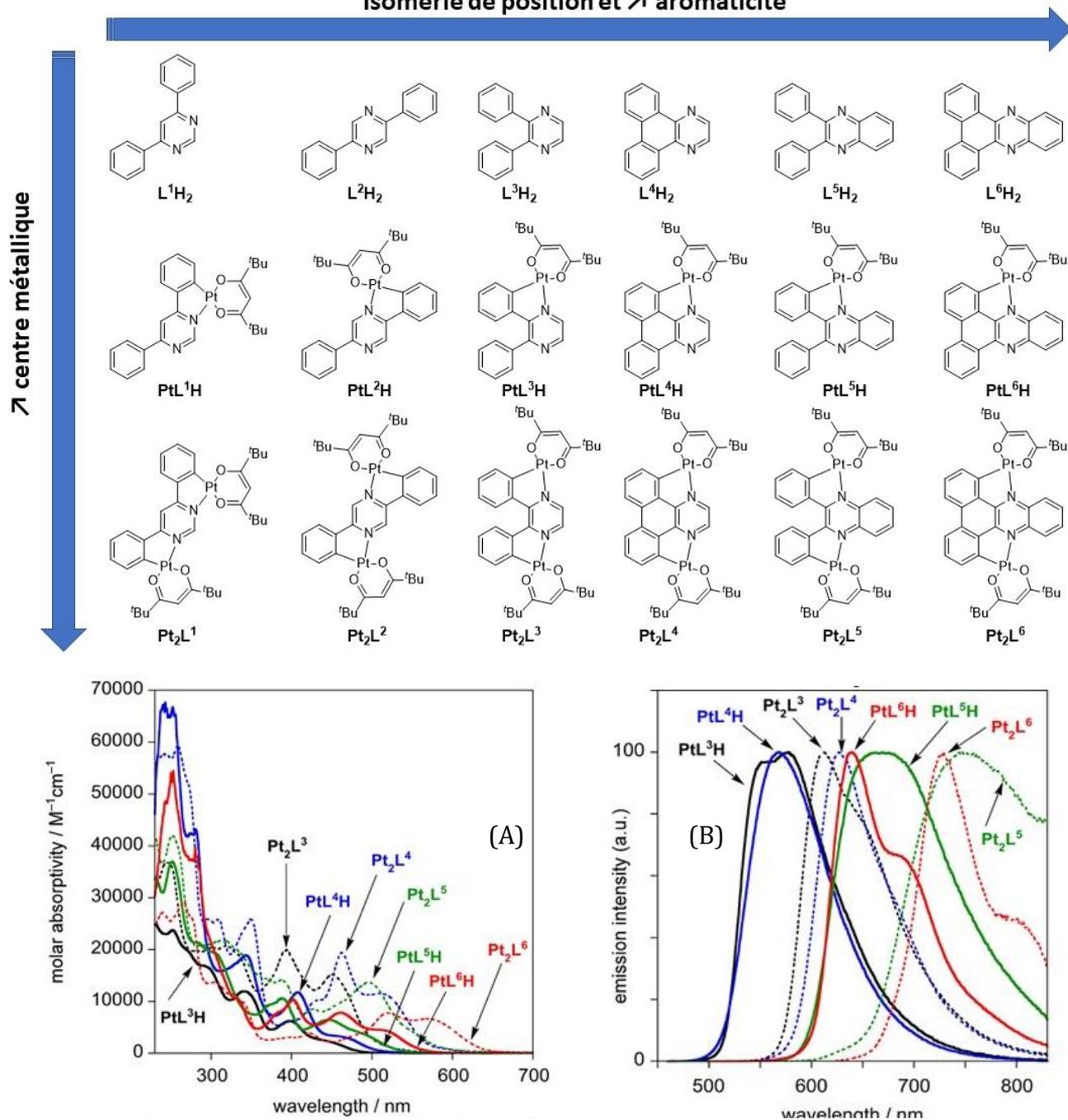


Figure 8 : Haut : structure des prolignands L^nH_2 et des complexes. Bas : spectres d'absorption (A) et spectres d'émission (B) des complexes $PtL^{3-6}H$ et Pt_2L^{3-6} dans le CH_2Cl_2 à température ambiante.

2. Ligands cyclométallants bis-terdentates ditopiques et leurs complexes dinucléaires d'iridium(III) hautement luminescents

Par la suite, nous nous sommes intéressés au ligand N[^]C[^]N 1,3-bis(2-pyridyl)-benzène qui donne des complexes métalliques, notamment d'Ir(III) hautement émissifs¹⁵ et il est apparu pertinent de l'incorporer dans la conception de complexes bimétalliques. Nous avons travaillé sur une série de ligands ditopiques N[^]C[^]N-N[^]C[^]N, dont l'hétérocycle central (pyrimidine, pyrazine et pyridazine) est l'élément pontant (Figure 9). Les complexes pontés par la pyrimidine se sont révélés hautement émissifs avec un maximum d'émission centré à 625 nm avec 65% de rendement quantique d'émission et une durée de vie ~750 ns dans le dichlorométhane sous atmosphère inerte.¹⁶ De plus, ces complexes binucléaires sont obtenus sous la forme d'un mélange racémique avec les atomes de chlore en *trans* (énantiomères non séparables) et d'un complexe *méso* qui ont des propriétés d'émission semblables.

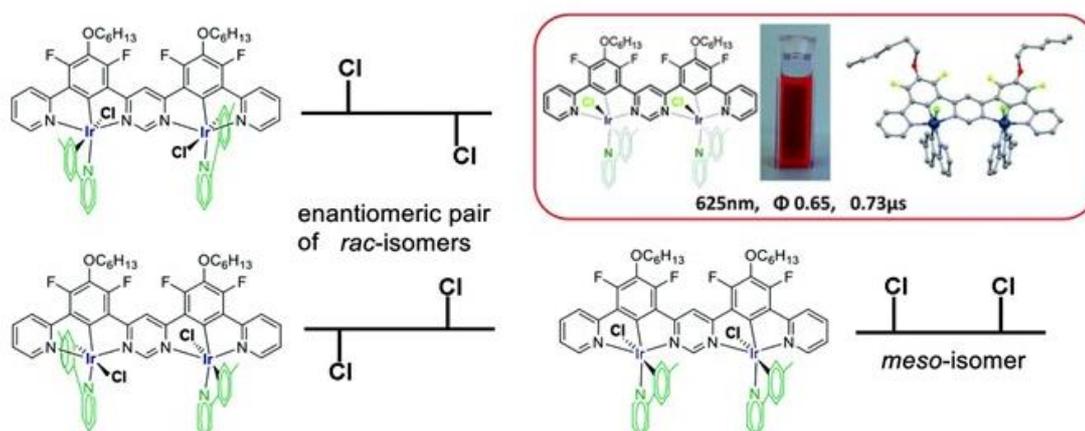


Figure 9 : représentation des isomères des complexes d'Ir^{III} binucléaire obtenus. NB : les enantiomères n'ont pu être séparés.

III. Dyade ruthénium(II)-Cuivre(II) pour l'oxygénation photocatalytique de substrats organiques médiée par l'activation du dioxygène

En décembre 2011, j'ai rejoint l'équipe Chimie Inorganique Rédox du Département de Chimie Moléculaire (UMR 5250) à Grenoble pour un post-doc financé par l'ANR suivi par un poste d'ATER. Nous avons travaillé sur une architecture moléculaire innovante pour l'oxydation catalytique de petites molécules avec comme source d'oxygène l'oxygène moléculaire et ce dans un contexte de chimie durable. L'activation de l'oxygène par des complexes de cuivre est une méthode importante pour réaliser des réactions d'oxydation.¹⁷ Toutefois, le développement d'un système catalytique nécessite la régénération de l'état redox actif de Cu^I à partir de Cu^{II}. Ceci est généralement réalisé en utilisant des réducteurs supplémentaires qui peuvent entrer en compétition avec l'espèce oxydante Cu^{II}(O₂) par réduction du produit de la réaction, ce qui entraîne une perte d'efficacité. Une alternative consisterait à utiliser un photosensibilisateur pour contrôler le processus de réduction. L'association d'une sous-unité photosensibilisante Ru^{II} (Ru(bpy)₃²⁺) avec un fragment pro-catalytique Cu^{II} assemblé au sein d'une entité unique, sous forme d'une dyade, permet de répondre à ces contraintes. En présence d'un donneur d'électrons sacrificiel et de lumière, un transfert d'électrons se produit du centre Ru^{II} vers Cu^{II} (démonstré par des études en RPE). En présence de dioxygène, cette dyade s'est avérée efficace pour l'oxygénation catalytique de sulfures, phosphines et alcènes. Des études mécanistiques ont mis en évidence une voie d'activation prédominante de ³O₂ par la partie Cu^I.¹⁸ Ce travail est le fruit d'une collaboration avec les Dr. S. Ménage, S. Torelli et O. Hamelin de l'équipe Catalyse Bioinorganique et Environnement au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (UMR 5249) au CEA de Grenoble. Cette équipe a synthétisé et étudié les propriétés photocatalytiques de la dyade et nous avons étudié ses propriétés photophysiques et la mise en évidence par RPE du transfert d'électron photoinduit dans les conditions de catalyse permettant la (ré)génération de l'espèce active.

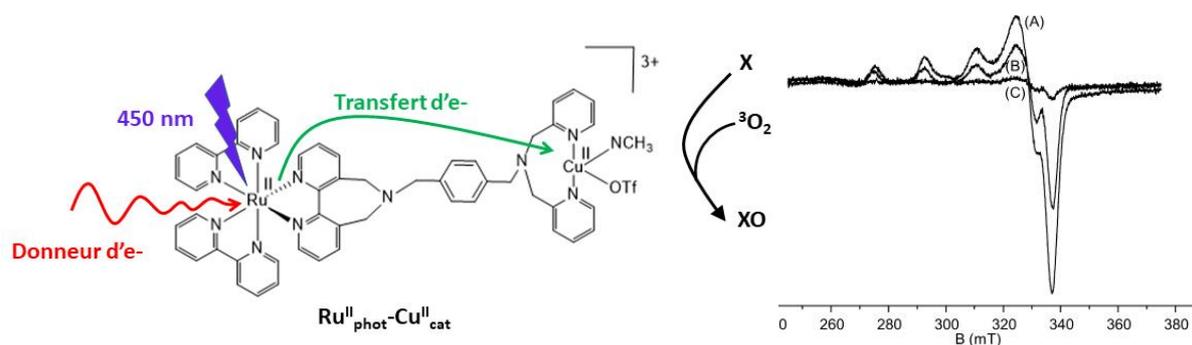


Figure 10 : Gauche, activation/réaction de l'oxygène à base de cuivre (X : substrat, XO : substrat oxydé). Droite, Spectre RPE montrant l'évolution de la bande X à 100 K de [Ru^{II}-phot-Cu^{II} cat] (10⁻⁴ M+200 eq. Molaire de TEOA) dans CH₃CN, sous Ar après irradiation à 450 nm à température ambiante. A) t=0, B) t=1min, et C) t=5min.

Partie III : Travaux en tant que CRCN

1. Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM)

Recruté en octobre 2014 à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (UMR 8232), j'ai rejoint l'équipe « Architectures Moléculaires : Reconnaissance, Luminescence et Chiralité » (ARC) dirigée par le Dr. Hani Amouri. L'équipe a des recherches axées sur trois grandes thématiques qui sont : (i) la chiralité avec des complexes moléculaires aux réseaux de coordination ; (ii) l'étude des propriétés luminescentes d'assemblages de coordination et organométalliques pour des applications optoélectroniques ; et (iii) la conception de nano-capsules pour l'encapsulation appliquée à la reconnaissance chirale et la chimie dans un environnement confiné. Nous avons principalement travaillé sur des ligands carbènes de type Arduengo porteurs d'un chromophore organique (naphtalimide). Ces composés ont été étudiés en tant que ligand bidentate cyclométallant de complexes d'Ir(III) et en tant que ligand monodentate avec des métaux de frappe (Ag^I , Cu^I et Au^I).

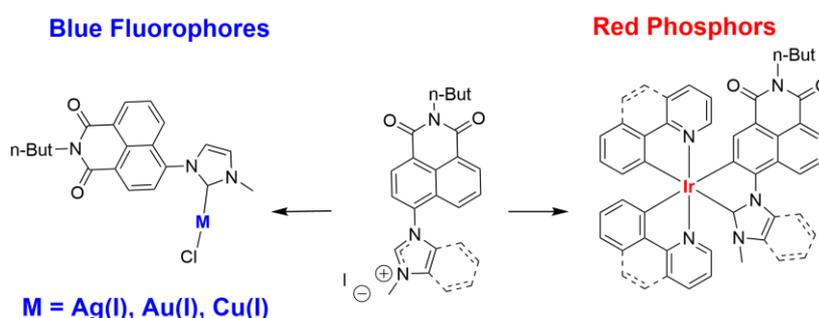


Figure 11 : Ligands et complexes développés en tant que CRNC à l'IPCM (UMR 8232, Paris).

i) Complexes d'iridium(III) à ligand carbénique émettant dans le rouge-proche infrarouge à l'état solide

Nous avons synthétisé et étudié une série de six complexes d'Ir(III) neutres émettant dans le rouge, dont la particularité est d'avoir un ligand carbène-naphtalimide. Alors que les complexes d'Ir(III) avec des ligands carbéniques ont été principalement décrits en tant qu'émetteur bleu ou vert, grâce à l'état d'énergie triplet élevé du carbène, notre série de complexes émet autour de 650 nm avec une bande s'étalant dans le proche infra-rouge (NIR) à l'état solide et en solution avec de bons rendements quantiques d'émission ($\Phi \approx 0.2$). Ce qui fait de cette série de complexes un exemple rare de complexes d'iridium avec un ligand carbénique émettant dans le rouge et le NIR. Ceci s'explique par le fait que l'état excité triplet du naphtalimide est bas en énergie et qu'à l'état excité il y a une conversion interne de l'état excité $^3\text{MLCT}$ vers l'état excité ^3IL (naphtalimide) d'où émane l'émission par désactivation radiative vers l'état fondamental. Ce résultat a été confirmé par des calculs TD-DFT. De plus, nous avons montré que le remplacement de l'unité imidazole par le benzimidazole augmente le rendement quantique de luminescence en réduisant la vitesse de désactivation non radiative (k_{nr}), ce qui constitue

une avancée pour la conception de futurs ligands. Ce travail à profiter de la collaboration avec les Dr. A. Barbieri, P. Monti et N. Armaroli pour les mesures d'émission et les calculs théoriques.^{19,20}

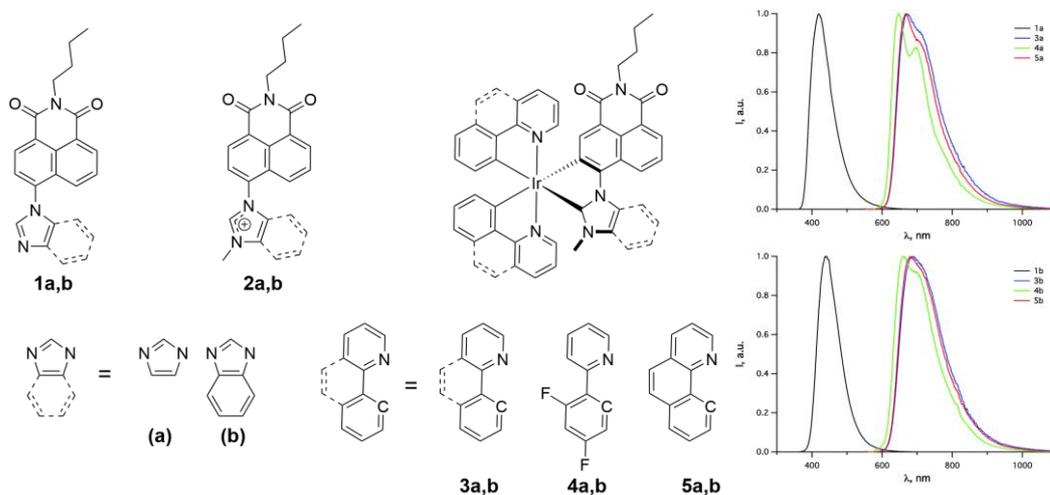


Figure 12 : Structures des complexes d'Ir(III) et spectres d'émission dans des films minces.

ii) Complexes de métaux de frappes (Ag(I), Cu(I) et Au(I)) avec un ligand carbène porteur d'un chromophore.

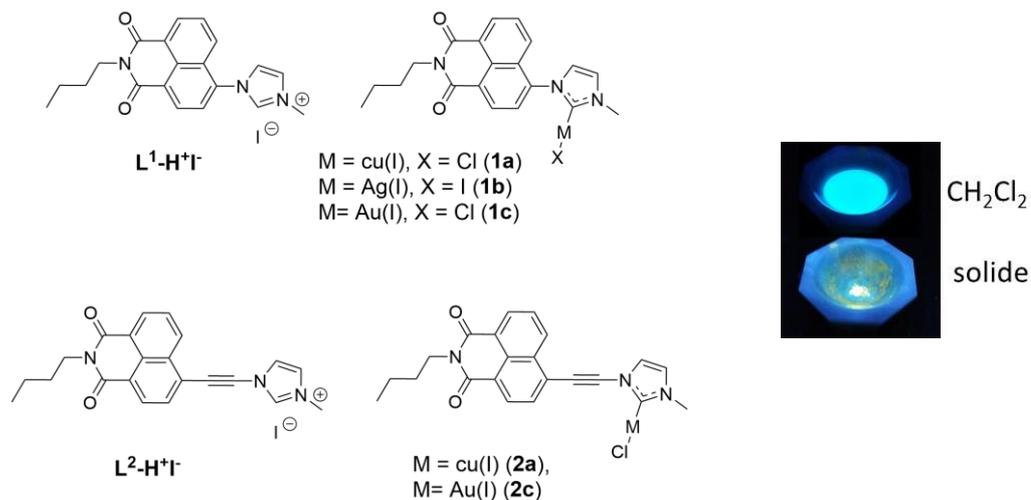


Figure 13 : Structures des ligands $L^1\text{-H}^+$ et $L^2\text{-H}^+$ et des complexes de métaux de frappes obtenus.

Nous avons également étudié deux séries de complexes neutres de métaux de frappes avec le précédent ligand naphthalimide-imidazolylidène ($L^1\text{-H}^+$) et un ligand similaire ($L^2\text{-H}^+$), différent d'une jonction π -étendu entre l'imidazolyle et le naphthalimide, et un co-ligand iodure dans le cas d'Ag(I) et chlorure, dans le cas de Cu(I) et d'Ag(I). Ces complexes font partie des rares exemples de carbène de métaux de frappe porteurs d'un chromophore organique.

Nous avons développé le ligand $L^2\text{-H}^+$ pour augmenter la luminescence des complexes (i.e. un rendement quantique plus élevé). Les complexes de Cu(I) et d'Ag(I) ont

ainsi été synthétisés. Les complexes des deux séries ont montré être luminescents et l'émission observée est attribuée à la fluorescence du naphthalimide. Le pont π -conjugué a permis d'accroître significativement les rendements quantiques d'émission (Tableau 1).²¹

2. Département de Chimie Moléculaire

En janvier 2018, j'ai effectué une mobilité pour rejoindre le Département de Chimie Moléculaire (UMR CNRS-UGA 5250) à l'Université de Grenoble-Alpes et en particulier l'équipe Chimie Inorganique Rédox (CIRe) dirigée par le Pr. Fabrice Thomas. L'équipe a des recherches axées sur les domaines de l'électrochimie moléculaire et de la photochimie redox. Les recherches sont axées sur la conception d'architectures moléculaires aux fonctionnalités variées dépendantes de l'application visée et souvent inspirées par une approche biomimétique et/ou biociblée. Mes projets actuels concernent l'étude de complexes de Pt(II) et d'Ir(III) luminescents ayant un ou deux ligands cyclométallants 2-phénylbenzimidazole, respectivement. Récemment, E. Martínez-Vollbert a soutenu sa thèse de doctorat (10/03/2022), co-encadrée avec la Pr. Frédérique Loiseau (directrice de thèse) portant sur la « Synthèse et l'étude de complexes organométalliques d'Ir(III) pour des applications en optoélectronique ».

Nous nous sommes particulièrement intéressé aux complexes d'Ir(III) et de Pt(II) avec un ligand cyclométallant 2-phénylbenzimidazole. En effet, la majorité des complexes d'Ir(III) et de Pt(II) décrits sont dérivés directement de l'introduction de substituants sur le ligand 2-phénylpyridine. En comparaison, très peu de publications décrivent l'utilisation du 2-phénylbenzimidazole comme ligand cyclométallant avec des études structure-propriété approfondies. D'un point de vue purement synthétique, ce ligand présente de nombreux avantages structurels (Figure 14), car il a plusieurs points de divergence qui peuvent être modifiés indépendamment : (i) l'introduction d'un groupement alkyle ou aryle sur l'amine secondaire (**R**), (ii) la modification du cycle phényle (**R'**), et (iii) la modification de l'hétérocycle benzimidazole (**R''**). De plus, la synthèse ne nécessite pas l'utilisation de réactions de couplage croisé catalysées par le palladium. Les propriétés d'émission peuvent être modifiées par l'introduction de groupes donneurs/récepteurs d'électrons en (ii) et (iii) et la gêne stérique des complexes finaux peut être contrôlée, notamment par la substitution en (i).

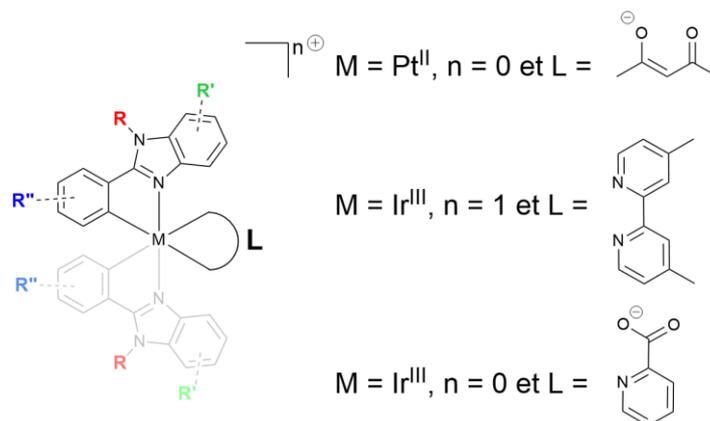


Figure 14 : structures générales des complexes étudiés avec les points de divergences possibles du ligand 2-phénylbenzimidazole.

i) Complexes neutres de platine(II) luminescents à l'état solide

Nous avons synthétisé et étudié une série de 8 complexes neutres de Pt(II) cyclométallés avec un ligand 2-phénylbenzimidazole chromophorique et l'acétylacétonate comme ligand ancillaire. L'introduction de différents substituants sur le cycle phényle permet de faire varier efficacement la longueur d'onde d'émission des complexes. Les propriétés d'émission révèlent des rendements quantiques élevés en solution désaérée et à l'état solide (poudre micro cristalline), avec des valeurs allant jusqu'à 51%. L'émission de tous les complexes est attribuée à la désactivation radiative d'un état excité mixte $^3(\text{LC-MLCT})$ vers l'état fondamental. De plus, les énergies des longueurs d'onde d'absorption et d'émission ont été corrélées avec succès avec les potentiels redox et les paramètres de Hammett des substituants introduits sur le phényle. Ces données ont permis de montrer que les atomes de fluor directement liés au phényle avaient un pouvoir mésomère donneur prépondérant à leur effet électroattracteur sur ces complexes. Ceci va à l'encontre des principes utilisés pour la synthèse de complexes d'Ir(III) et Pt(II), où ces atomes sont utilisés pour stabiliser la densité électronique sur le phényle cyclométallant, et sur le métal pour réaliser des émetteurs bleus.²² Ce travail a bénéficié de la collaboration avec le Dr. Cyrille Monnereau de l'ENS de Lyon pour les mesures de luminescence sur poudre

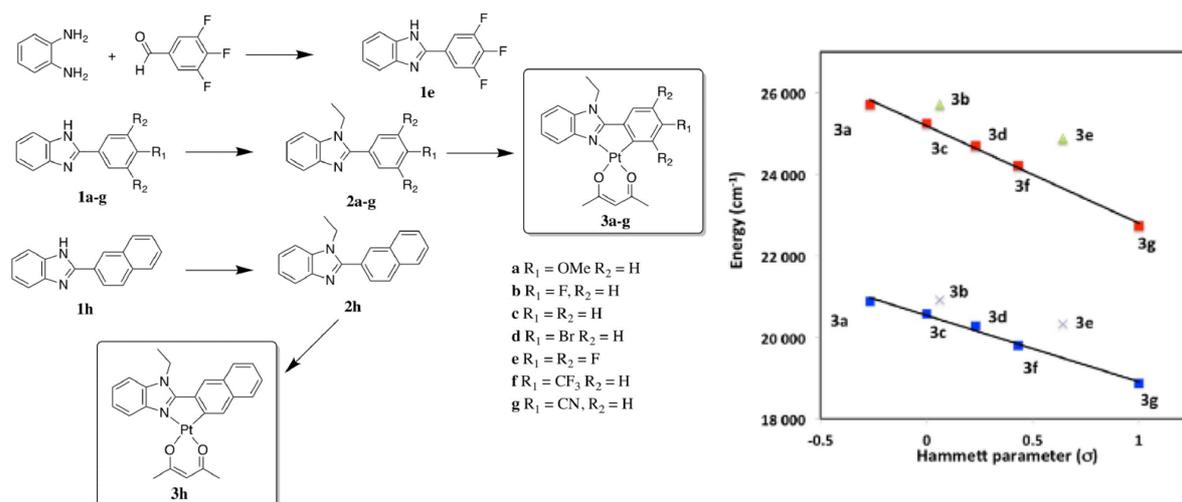


Figure 15 : Gauche, schémas de synthèse des ligands et des complexes. Droite, corrélation entre les énergies d'absorption et d'émission avec le paramètre de Hammett.

ii) *Utilisation de 2-phénylbenzimidazole en tant que ligand cyclométallant pour des complexes d'iridium(III) luminescents en série cationique (thèse E. Martínez-Vollbert)*

Fort des résultats obtenus avec les complexes de Pt(II) présentés précédents, nous avons étudié une nouvelle famille de complexes cationiques d'Ir(III) ayant le ligand cyclométallant 2-phénylbenzimidazole et avec comme ligand ancillaire la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (Figure 16). Nous avons entrepris une approche originale consistant à étudier l'influence sur les propriétés d'émission de l'introduction de groupes donneurs et attracteurs d'électrons (i.e. OMe, CF₃ et Cl) sur la partie benzimidazole et l'effet synergique de la substitution de la partie phényle cyclométallant en position *para* par les mêmes substituants (i.e. CF₃ et OMe). Le complexe de référence **IrL₁L₂** (**L₁** = 2-phénylbenzimidazole) présente des propriétés d'émission similaires à celles du complexe 2,2'-dipyridylbis(2',4'-phénylpyridine)iridium(III) dans du CH₃CN désaéré ($\Phi = 0,20$, $\lambda_{em} = 584$ nm et $\Phi = 0,14$, $\lambda_{em} = 585$ nm, respectivement) mais présente un rendement quantique de photoluminescence plus élevé dans du CH₂Cl₂ désaéré ($\Phi = 0,32$, $\lambda_{em} = 566$ nm et $\Phi = 0,20$, $\lambda_{em} = 595$ nm, respectivement). Avec la série, nous avons montré que l'énergie d'émission a une très bonne corrélation avec les constantes de Hammett des substituants introduits ainsi qu'avec les valeurs ΔE_{redox} . Nous avons attribué la phosphorescence de la majorité de ces complexes comme émanant de la désactivation radiative d'un état excité triplet mixte métal/ligand à transfert de charge (³M/LLCT*) vers l'état fondamental. Cette attribution est de surcroît corroboré avec le solvatochromisme positif (i.e. CH₂Cl₂ vs CH₃CN) et le rigidochromisme observé à basse température (butyronitrile, 77 K). Les résultats sont confirmés par des calculs (TD)-DFT prenant en

compte les contributions vibrationnelles aux transitions électroniques, calculs effectués pas Camille Latouche de l'IMN à Nantes.²³

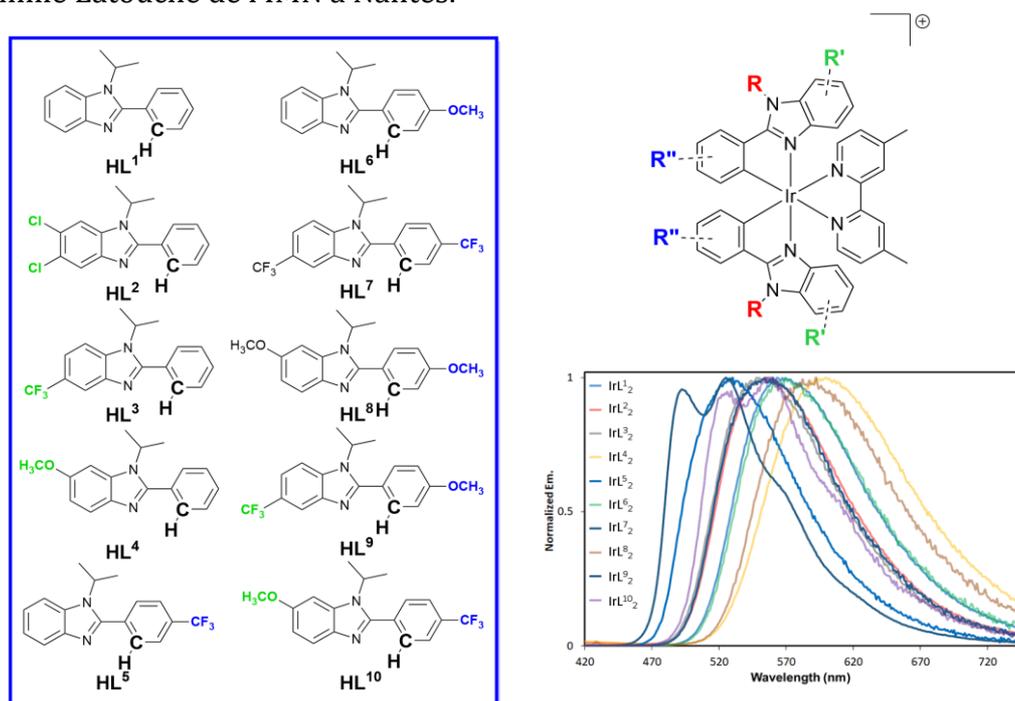


Figure 16 : Structures de ligands et complexes étudiés et spectre d'émission des complexes à t.a. dans CH₃CN sous atmosphère inerte.

iii) Utilisation de 2-phénylbenzimidazole en tant que ligand cyclométallant pour des complexes d'iridium(III) luminescents en série neutre

Avec Emiliano Martínez-Vollbert, nous avons entrepris de poursuivre l'étude des ligands 2-phénylbenzimidazole en série neutre de complexes d'Ir(III) en passant d'un ligand ancillaire neutre à un ligand picolinate. Le complexe **IrL₁pic** (**L¹** = 2-phénylbenzimidazole) présente des propriétés d'émission légèrement différente de celles du complexe bis(2-phénylpyridinato)(picolinato)iridium(III) dans du CH₂Cl₂ dégazé ($\Phi = 0.15$, $\lambda_{em} = 505$ nm et $\Phi = 0.09$, $\lambda_{em} = 537$ nm, respectivement).²⁴ L'émission à plus haute énergie de **IrL₁pic** montre un effet lié à la déstabilisation de la LUMO par l'hétérocycle riche en électron (i.e. benzimidazole). Les dix complexes synthétisés et étudiés permettent de montrer que notre approche originale de la modification de la partie hétérocyclique du ligand cyclométallant et de l'effet synergique de la substitution de la partie phényle cyclométallant en position *para* par les mêmes substituants est efficace en termes de modulation des propriétés d'émission en série neutre. Nous avons attribué la phosphorescence de la majorité de ces complexes comme émanant de la désactivation radiative d'un état excité triplet centré sur le ligand cyclométallant (³IL*) vers l'état fondamental, avec des émissions structurées en solution à température ambiante et un très faible rigidochromisme à 77 K. La composante ³IL* de l'état émissif étant dominante,

il n'y a pas de corrélation entre les constantes de Hammett des substituants et l'énergie d'émission.²⁵

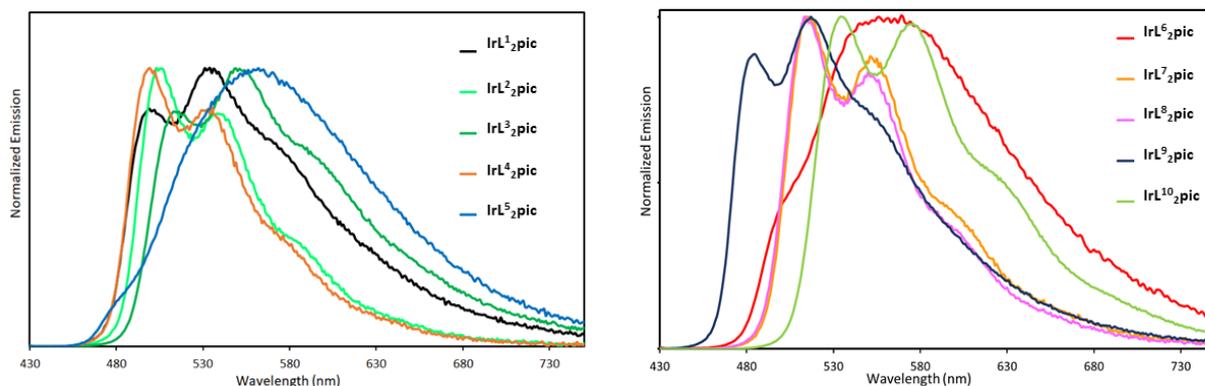


Figure 17 : Spectre d'émission des complexes en solution dégazée (CH₂Cl₂, r.t.).

iv) Complexes homo bimétalliques d'iridium(III) trishétéroleptiques chiraux

Nous avons développé une série de complexes binucléaires chiraux d'Ir(III) cationiques basée sur l'assemblage *via* un ligand pontant de briques moléculaires trishétéroleptiques. De tels complexes pourraient trouver des applications comme émetteur dans les écrans 3D,²⁶ ou en catalyse asymétrique.²⁷ Pour ce faire, nous avons appliqué la méthodologie développée par Tamura, Aoki et al pour produire les complexes trishétéroleptiques.²⁸ A partir d'un complexe bis-hétéroleptique, un ligand est dégradé sélectivement en utilisant un acide de Lewis (AL), conduisant à un dimère μ -dichloro bis-hétéroleptique. Le ligand le plus riche en électrons est attaqué préférentiellement par l'AL, par rapport à un ligand pauvre en électrons moins réactif. Cette intermédiaire a ensuite été résolue par chromatographie préparative chirale par le Dr. Nicolas Vanthuyne de l'*Institut des Sciences Moléculaires de Marseille*. Nous avons pu isoler 3 complexes : forme *méso*, $\Delta\Delta$ et $\Lambda\Lambda$. Ces composés sont dicationiques et les formes *cis* et *trans* n'ont pas pu être séparées ni par chromatographie ni par cristallisation fractionnée. Enfin, ces complexes ne montrent pas de propriété d'émission.

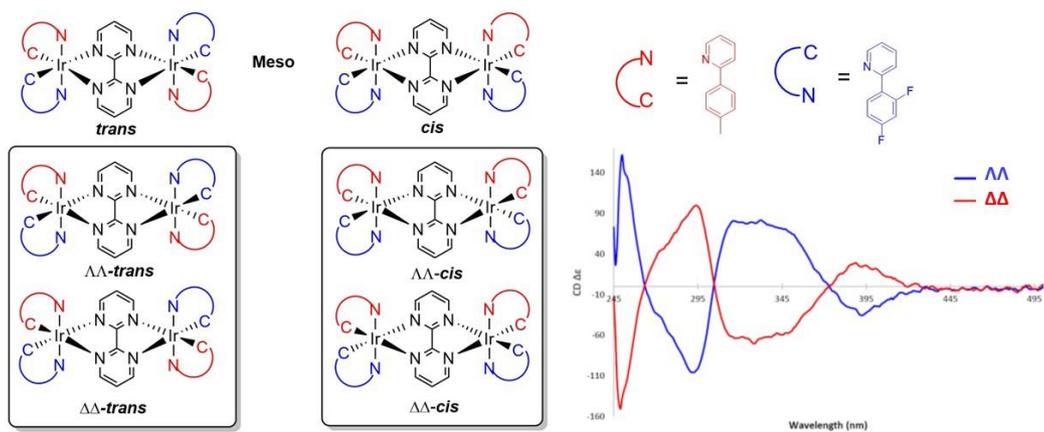


Figure 18 : Complexes obtenus sous les formes *més*o, $\Delta\Delta$ et $\Lambda\Lambda$. Spectres de dichroïsme circulaire des deux complexes homo-chiral réalisés dans le DMSO à t.a.

Partie IV : Perspectives de recherches

1. Complexes d'iridium(III) cationiques avec un ligand ancillaire bibenzimidazole.

Les études menées dans le cadre de la thèse du Dr. Emilliano Martínez-Vollbert avec les complexes d'Ir(III) avec en ligand chromophorique des dérivés du 2-phenylbenzimidazole en série neutre et cationique ont été très riches en termes de résultat. En série cationique, les modifications structurales du ligand cyclométallant ont impacté principalement le niveau d'énergie de la HOMO, menant à des changements sur les longueurs d'onde d'émission notamment. Une autre stratégie pour modifier les propriétés d'émission des complexes d'Ir(III) cationiques est de stabiliser ou déstabiliser le niveau d'énergie de la LUMO qui est principalement localisée sur le ligand ancillaire. Par conséquent, une suite logique serait la synthèse et l'étude de complexes cationiques avec un ligand ancillaire bibenzimidazole à la place d'une bipyridine « classique » (bipy). Il existe très peu d'exemple de complexe de ce type en comparaison de l'utilisation des bipy et encore moins de cas où les auteurs font varier les substituant de cet hétérocycle.²⁹⁻³¹ Notamment, Zysman-Collman a décrit une série de complexes d'Ir(III) dont deux portaient un 1H,1'H-2,2'-bibenzimidazole, ou 1,1'-(α,α' -o-xylène)-2,2'-bibenzimidazole en ligand ancillaire (Figure 19). La rigidification du ligand permet d'améliorer les rendements quantiques d'émission en solution et à l'état solide, aucune variation n'est proposée pour le bibenzimidazole.³²

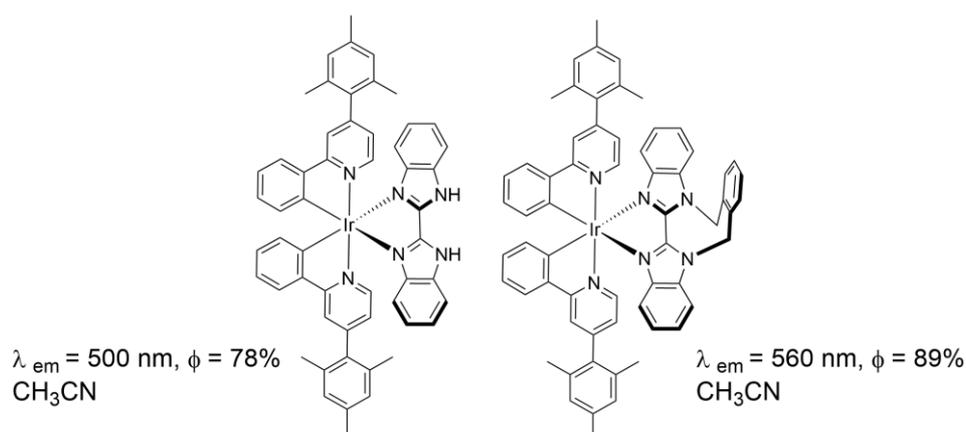


Figure 19 : Complexes d'Ir^{III} à ligand bibenzimidazole ancillaire.

Il peut paraître trivial de poursuivre la voie des bibenzimidazoles en faisant varier les substituants directement sur l'hétérocycle en analogie avec les travaux présentés précédemment, mais il n'y a pas de méthodologie de synthèse versatile pour accéder facilement à ces ligands. Baldrige et Siegel ont décrit récemment une méthodologie qui pourrait permettre de varier facilement les substituants du bibenzimidazole et ainsi modifier les propriétés de luminescence. Elle consiste à faire réagir du méthyl-1,1,1-trichloroacétimide avec un dérivé de la phénylènediamine en milieu acide dans du méthanol (Schéma 2).³³

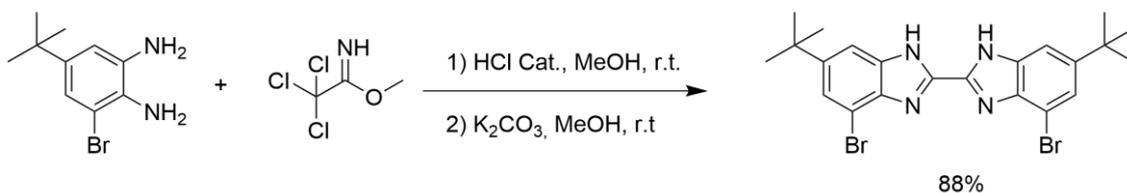


Schéma 1 : Synthèse de bibenzimidazole développé par Baldrige et Siegel.³³

Cette méthodologie conjuguée avec le savoir-faire du laboratoire que nous avons développé durant la thèse du Dr. Emiliano Martínez-Vollbert (Schéma 2) devrait nous permettre d'avoir une série de complexes d'Ir(III) cationiques originaux dont les propriétés d'émission et d'oxydoréduction devraient varier fortement en fonction du substituant **R**. Enfin, le substituant **R'** de l'azote 1 devrait nous permettre d'introduire de l'encombrement stérique par exemple.

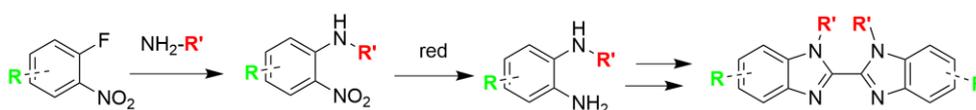


Schéma 2 : stratégie de synthèse envisagée pour l'obtention de bibenzimidazoles substitués.

2. Complexes d'iridium(III) pour la photothérapie dynamique

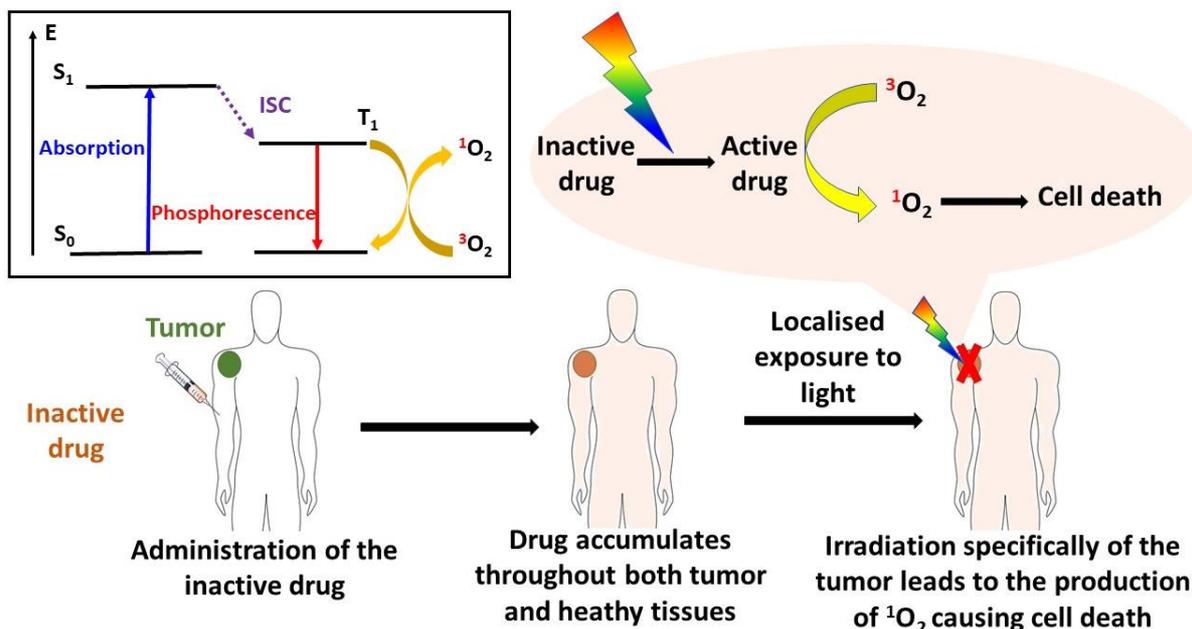


Figure 20 : Représentation schématique du traitement par PDT. Insert : Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié montrant les niveaux d'énergie et les transitions associées et la génération d'¹O₂ par transfert d'énergie CIS : croisement intersystème

La PhotoThérapie Dynamique (PDT) exploite des composés photo-activables pour un usage thérapeutique contre le cancer et la dégénérescence maculaire liée à l'âge (DMLA). La PDT consiste à traiter un patient avec une molécule, appelée

photosensibilisateur, par voie topique (crème), cachet ou injection et ce composé doit idéalement s'accumuler de façon préférentielle au niveau de la zone à traiter et ensuite, une fois un pic de concentration atteint, le traitement curatif s'effectuera par l'irradiation lumineuse de cette zone. Les photosensibilisateurs (PS) utilisés doivent idéalement présenter une innocuité en l'absence de lumière et la toxicité doit être activée sous irradiation lumineuse.

Les complexes d'Ir(III) et de Ru(II) ont un grand déplacement de Stokes, des spectres d'émission et d'absorption « ajustables », et généralement de forts rendements quantique d'émission qui en font de bons candidats pour des applications biomédicales. De plus, ces complexes présentent également des avantages pour une application thérapeutique, tels que : (i) une faible toxicité,^{30,34-36} (ii) une aptitude à pénétrer les cellules (cytoplasme et/ou organelles),³⁴⁻³⁶ (iii) l'absorption efficace de la lumière dans le visible voire dans la fenêtre de transparence des tissus, (iv) la présence de l'atome lourd permet de générer de façon quasi quantitative l'état triplet,^{37,38} lequel est généralement associé à une forte production de 1O_2 , (v) ils sont photo-stables,³⁸ et (vi) une aptitude à s'accumuler préférentiellement dans les cellules cancéreuses qui sont plus susceptibles de « stocker » des cations lipophiles que les cellules saines en raison de leur potentiel plus négatif.³⁹ L'optimisation d'un PS consiste à améliorer simultanément la quantité de lumière absorbée par la molécule (ϵ , le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée) et le rendement quantique de génération d'oxygène singulet (Φ_Δ).⁴⁰ ϵ peut être augmenté en jouant sur le nombre de chromophores et Φ_Δ dépend directement de l'efficacité du croisement inter-système du PS pour obtenir un maximum d'état triplet pour sensibiliser l'oxygène moléculaire.

L'absorption de la lumière dans la zone de transparence des tissus peut être atteinte par l'utilisation de l'excitation à deux photons (TPE). La TPE implique une absorption simultanée de deux photons de même énergie (i.e. même longueur d'onde).⁴¹ Les complexes métalliques, en particulier d'Ir(III), sont aptes à la TPE sans ingénierie moléculaire particulière.³⁰ Il a été défini la notion de « figure de proue » (*figure of merit*),⁴² qui permet de comparer une série de chromophores entre eux, comme le composé montrant le meilleur produit $\sigma_{TPE} \times \Phi_\Delta$ en analogie avec la brillance ($\epsilon \times \Phi$) où σ_{TPE} est la section efficace à une longueur d'onde donnée et l'optimisation du chromophore peut se faire en augmentant σ_{TPE} et Φ_Δ .

Il faut noter que le paramètre de « figure de proue » est un outil mathématique pratique permettant de comparer des chromophores d'une même famille entre eux, mais que cela ne préfigure en rien de l'activité en PDT *in vitro* et *in vivo*.

Par ailleurs, une limitation de la PDT est le phénomène d'hypoxie dans les tissus cancéreux lié à la forte prolifération des cellules entraînant une consommation accrue d'oxygène moléculaire.⁴³ Pour pallier à ce problème, le PS peut « apporter » l'oxygène dont il a besoins comme par exemple le complexe d'Ir(III) ci-dessous présentant un endoperoxyde (Figure 21).⁴⁴ Les auteurs ont montré que par TPE dans le proche infrarouge, ce complexe peut libérer de l'oxygène singulet ou générer un complexe bis-alkoxy-radicalaire avec une activité de l'ordre du nanomolaire en condition d'hypoxie et de normoxie. Ce PS conduit à la mort cellulaire par deux effets cytotoxiques sous l'action de $^1\text{O}_2$ et avec un aspect thérapie chimique photo-assisté avec le biradical. A noter, que les auteurs ont réalisé des essais *in vivo* sur souris en apportant de la sélectivité envers les cellules cancéreuses par le biais de nanoparticules faites à base de la protéine modifiée biotine, SPE-PEG(2000)-biotine. Les nano-objets, chargés avec le complexes, ont montré éradiquer les tumeurs en un traitement (irradiation de la zone tumorale 6 h après injection de complexe avec un laser à deux photons à 750 nm, 50 mW, 300 s).⁴⁴

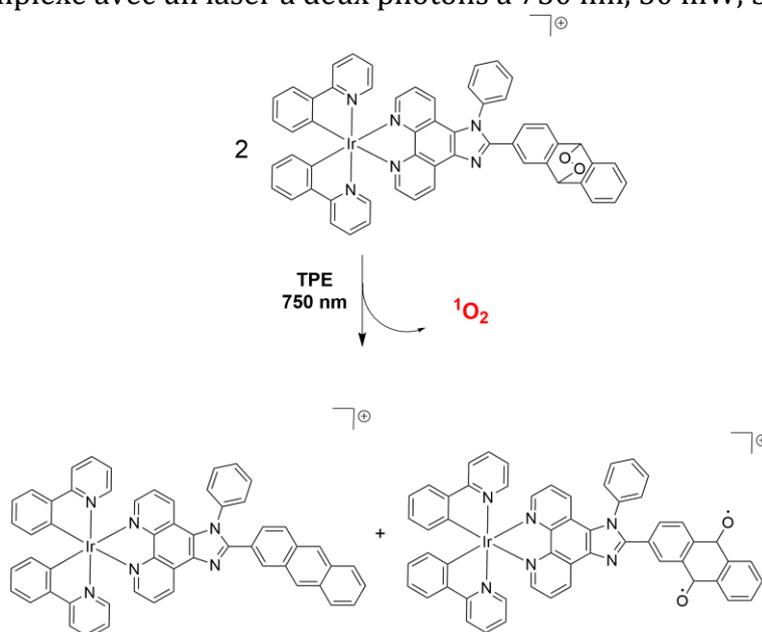


Figure 21 : Réaction de libération d'oxygène singulet et d'un complexe bis-alkoxy-radicalaire par excitation à deux photons (TPE) d'un complexe d'Ir^{III}.

L'hypoxie pourrait être également contournée par l'utilisation de nanostructures basées sur des polymères perfluorés. Les perfluoro-carbures (PFCs) ou fluorocarbures sont des composés organiques synthétiques dérivant des alcanes par la substitution partielle (fluorocarbures) ou totale (perfluoro-carbures) des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor et ayant des propriétés uniques, notamment ils sont inertes en milieu biologique, et ils dissolvent très fortement les gaz. En effet, la phase perfluorée peut contenir jusqu'à 20 fois plus de gaz qu'une phase aqueuse, ce qui est possible du fait des faibles interactions de type Van der Waals entre les chaînes perfluorées.⁴⁵ En 1966, il a été démontré qu'une souris peut vivre plusieurs heures dans un bain de PFC saturé en

oxygène et introduisent ainsi le concept de ventilation liquide et l'expérience est visible dans le film *The Abyss* de James Cameron.⁴⁶ Les PFCs ont été appliqués et développés en tant qu'agents de contraste pour l'échographie et l'IRM du fluor, vecteurs de médicaments, substituts de surfactants pulmonaires, et matériaux pour l'ophtalmologie et la chirurgie reconstructive.^{47,48}

Récemment et dans le cadre de la PDT, un conjugué PS-copolymère fluoré (PS = triiodidure de 5-(4-éthynylphényl)-10,15,20-tris(4-méthylpyridin-4-ium-1-yl)porphyrin-zinc(II)) est obtenu par « chimie click » entre le PS et un copolymère amphiphile (Figure 22). Ce dernier a été préalablement synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée. Le conjugué a ensuite donné lieu à la formation de nanoparticules d'un diamètre d'environ 225 nm. L'utilisation des nanoparticules a permis d'améliorer la production d'oxygène singulet ce qui conduit à une meilleure efficacité de la PDT dans les environnements hypoxiques.⁴⁹

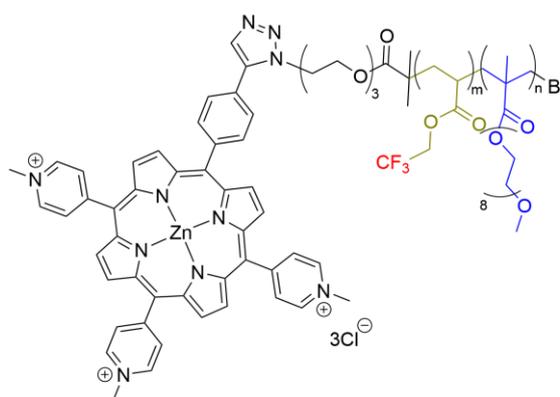


Figure 22 : conjugué porphyrine-copolymère montrant une meilleure activité PDT que la porphyrine seule.

Une approche par des nanoparticules autoassemblées avec des complexes d'Ir(III) permettrait d'augmenter le nombre de PS localement pour augmenter artificiellement ϵ et « la figure de proue » ($\sigma_{TPA} \times \Phi_{\Delta}$), et permettre un ciblage des tissus tumoraux.^{50,51} En effet, les nanoparticules vont permettre de cibler de manière préférentielle les tumeurs par le biais de leur hyperperméabilité membranaire et de la rétention accrue (EPR).^{7,52}

En se basant sur le savoir-faire développé ces dernières années avec les ligands 2-phénylbinzimidazoles, nous pouvons imaginer des complexes d'Ir(III) ayant sur le ligand ancillaire des PFC (en C₁₀ par exemple). Eu égard à la forte hydrophobie des PFCs, des nanoparticules pourraient être obtenues par nano-précipitation⁵³ (Figure 23). Les groupements esters associés au fort effet électroattracteur inductif des PFC devrait induire un déplacement bathochromique sur les spectres d'absorption et d'émission du complexe. On peut noter que des nanoparticules auto-assemblées avec des complexes cationiques d'Ir(III) ont déjà été décrites dans la littérature.^{54,55}

Toutefois, il faut noter que les complexes d'Ir(III) ont tendance à être faiblement émissifs à l'état solide (poudre, films « nus »...) et sous la forme de nanoparticules.⁵⁴⁻⁵⁶ Ce phénomène est couramment appelé « ACQ » pour *Aggregation Caused Quenching*. L'introduction d'un groupement encombrant à la périphérie du ligand cyclométallant, sur le phényle ou sur la pyridine, permet d'atténuer, voire d'annihiler, cet effet comme le montrent les travaux de de Slinker⁵⁷ et de Zysman-Collman.⁵⁸ Sur nos composés, il serait possible d'induire de la gêne stérique par l'introduction de substituants sur les positions **R**, **R'** et **R''**, et de limiter les interactions $\pi \cdots \pi$ responsable du quenching.⁵⁹

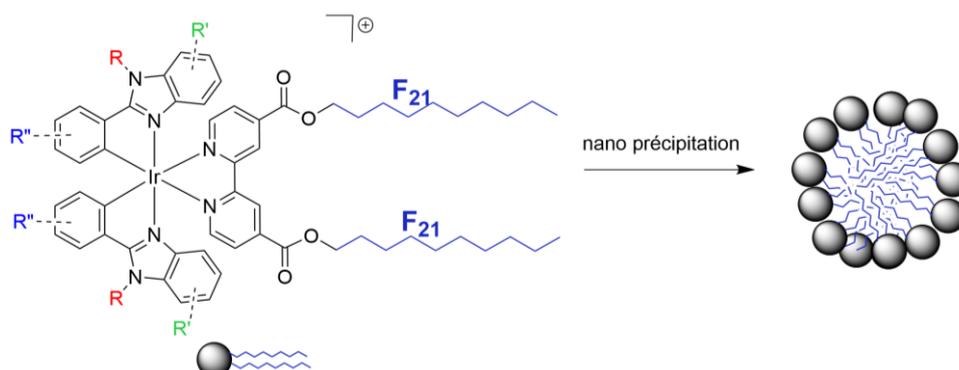


Figure 23 : Exemple de nanoparticule à base de complexes d'iridium contenant un cœur perfluoré.

Pour limiter l'ACQ, une autre stratégie serait de « disperser » les molécules dans une matrice polymérique et de faire par la suite des nanoparticules autoassemblées dopées. Par exemple, il pourrait être possible de s'inspirer de nanoparticules réalisées à partir d'un copolymère amphiphile présentant une tête perfluorée et une extrémité polaire avec des chaînes polyéthylène glycol (PEG) (Figure 24).⁶⁰ Les nanoparticules ont été réalisées par nano-précipitation d'une solution dans la DMF du copolymère avec de

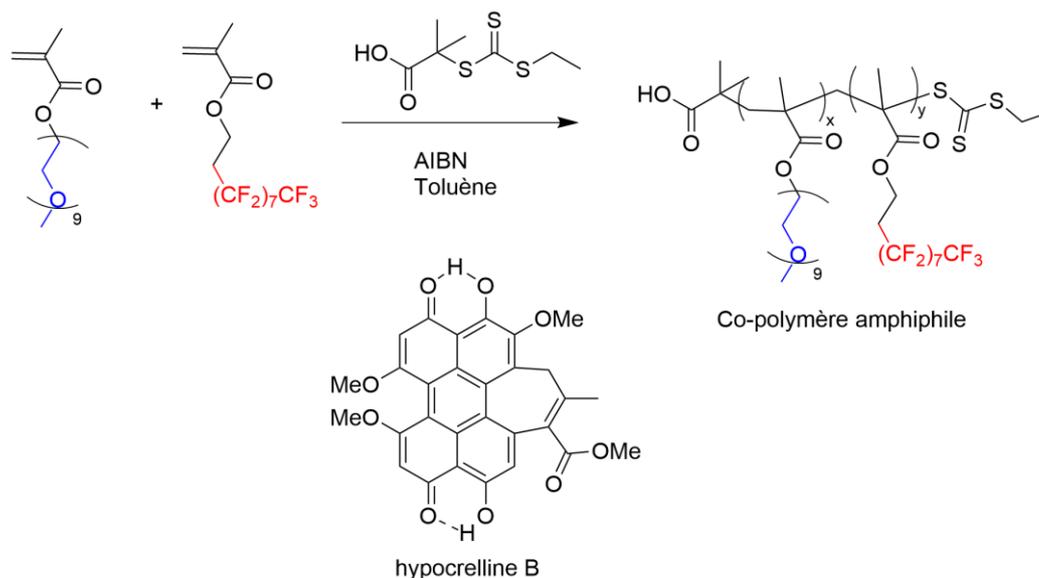


Figure 24 : Synthèse d'un copolymère amphiphile utilisé pour la réalisation de nanoparticules chargées avec l'hypocrelline B et utilisées en PDT.

l'hypocrelline B, qui est un pigment naturel de pérylènequinone isolé du champignon *Shiraia bambusicola*.⁶¹ Avec cette stratégie, les auteurs montrent une amélioration de l'efficacité de la génération de $^1\text{O}_2$ ainsi que l'activité en PDT *in vitro* et une plus faible cytotoxicité (i.e. sans irradiation) des nano-objets par rapport à la molécule seule.

Cette méthode (Figure 25) présente l'avantage que la surface PEG des nanoparticules assure une furtivité vis à vis des défenses immunitaires et permet de faire varier le PS pour une meilleure activité en PDT. La synthèse du polymère devrait être modifiée notamment en utilisant un agent de transfert de chaîne commercial (ex : l'acide 2-(4-méthoxyphénylcarbonothioylthio)éthanoïque) et le monomère non commercial fluoré peut-être obtenu par une méthode « one pot » développée récemment et exempte de l'utilisation d'acide cyanhydrique.⁶²

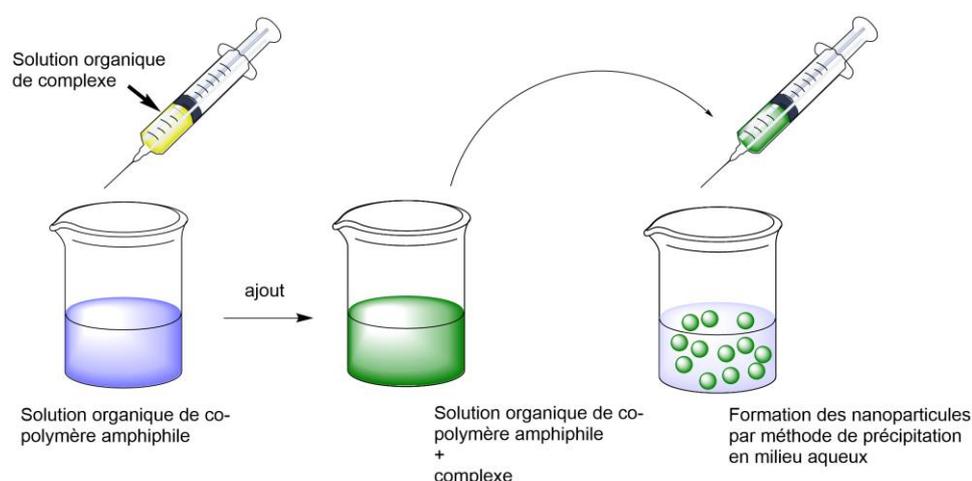


Figure 25 : Principe de réalisation de nanoparticules chargées avec un PS pour la PDT.

3. Fluorescence retardée activée thermiquement et transfert d'énergie électronique réversible sans atome lourd

La seconde perspective de recherche revêt un aspect plus fondamental. La majorité des photosensibilisateurs utilisés en PDT, photocatalyse, *etc* sont à base de métaux lourds (ruthénium, iridium...), ces métaux donnant des propriétés recherchées telles que de longue durée de vie à l'état excité inhérente à l'état excité triplet. Dans des conditions homogènes, l'efficacité de ces photosensibilisateurs est due au fait que la durée de vie de leur état excité dépasse les constantes de vitesse de diffusion ($k_{\text{diff}} \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$) favorisant ainsi la probabilité de rencontrer un substrat et de réaliser un transfert d'électron ou d'énergie. Surtout lorsqu'on les compare à des photosensibilisateurs singulet, à durée de vie beaucoup plus courte, n'atteignant que la limite de $\approx 10 \text{ ns}$.^{63,64} L'objectif du projet serait d'obtenir des photosensibilisateurs triplets sans atome lourd et ayant une durée de vie prolongée en couplant deux phénomènes : fluorescence retardée thermiquement activée (*Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF*) et transfert d'énergie électronique réversible (REET).

Les composés présentant de la TADF se distinguent par une bande d'émission sensible à la présence d'oxygène et ayant deux durées de vie de luminescence: une rapide (~ 10 ns).et une longue (c'est-à-dire μ s).⁶⁵ Une représentation schématique du processus TADF de ces chromophores à transfert de charge, est représentée sur la Figure 26. Après absorption de la lumière, l'état excité singulet S_1 est peuplé et un croisement intersystème (ISC) conduit à la population de l'état triplet excité T_1 . La luminescence rapide émane de la désactivation radiative de S_1 à S_0 pour la population de molécules n'ayant pas subi l'ISC. Dans un temps plus long, les molécules à l'état excité T_1 subissent un ISC inverse (RISC) possible par la proximité énergétique des deux états excités T_1 et S_1 , vers S_1 puis procèdent à une désactivation radiative vers l'état fondamental (S_0). Cette dernière désactivation est responsable du retard de fluorescence. Pour permettre à (R)ISC de se produire par activation thermique, l'écart d'énergie entre les deux états excités S_1 et T_1 (ΔE_{ST}) doit être suffisamment petit ($< 0,5$ eV).⁶⁶

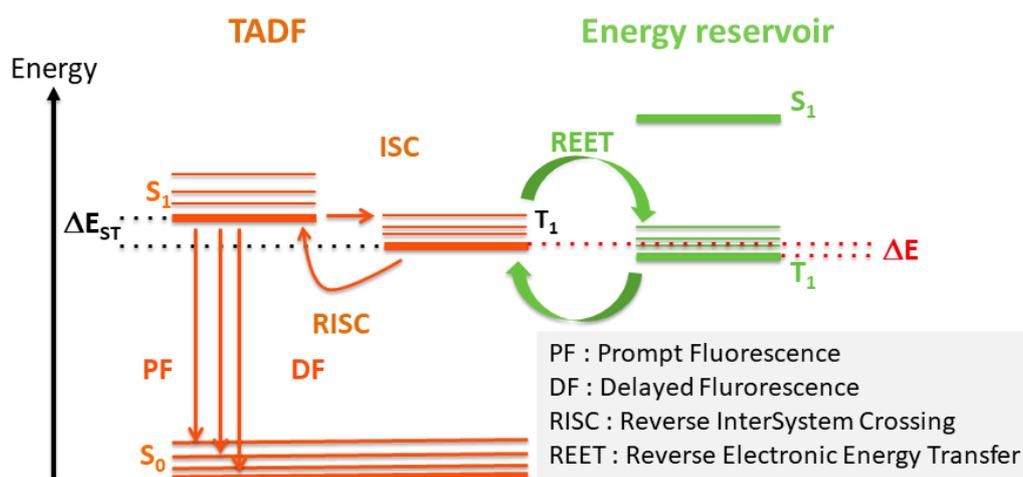


Figure 26 : Représentation schématique d'un chromophore TADF et l'implication d'un réservoir d'énergie avec le REET.

D'autre part, le transfert d'énergie électronique réversible (REET), qui peut être considéré comme un cas particulier de transfert d'énergie, implique un équilibre entre deux états excités de deux chromophores liés de manière covalente (Figure 20).⁶⁷ La dynamique réside dans le fait que chaque état est thermiquement accessible depuis l'autre : les deux états excités ont une petite différence d'énergie ($\Delta E \leq kT$),⁶⁷ permettant un retour d'énergie de l'accepteur initial au donneur initial, le premier agissant comme un réservoir d'énergie. La majorité des systèmes étudiés sont bi-chromophoriques et le REET se déroule entre deux états excités triplets provenant de 3PS à base de ruthénium(II) ou d'iridium(III), comme le complexe à base d'iridium(III) de la Figure 27 gauche, et un $^3(\pi-\pi^*)$ à longue durée de vie d'une molécule organique polyaromatique jouant le rôle de réservoir d'énergie (accepteur initial).^{67,68} Cette stratégie permet d'allonger la durée de vie de l'état excité du 3PS .

Comme dit, un point clef pour observer le REET est un alignement des énergies des états excités triplet du donneur et de l'accepteur. Ainsi, nous avons identifié le composé **1**⁶⁹ (Figure 27), qui est un composé connu au propriété TADF, et son état excité singulet S_1 a été calculé être de 2,27 eV dans le toluène et ΔE_{ST} pour être de 0,26 eV dans le toluène. Ces énergies sont en adéquation avec le méthylpyrène ($T_1 = 2.09$ eV) qui a déjà été utilisé dans des complexes de métaux de transition avec des propriétés de REET. On peut dès lors envisager la synthèse des composés **2** et **3**, avec un nombre croissant de pyrène pour augmenter la durée de vie des états excités,⁷⁰ et établir la faisabilité ou non du REET au sein d'une architecture moléculaire tout organique.

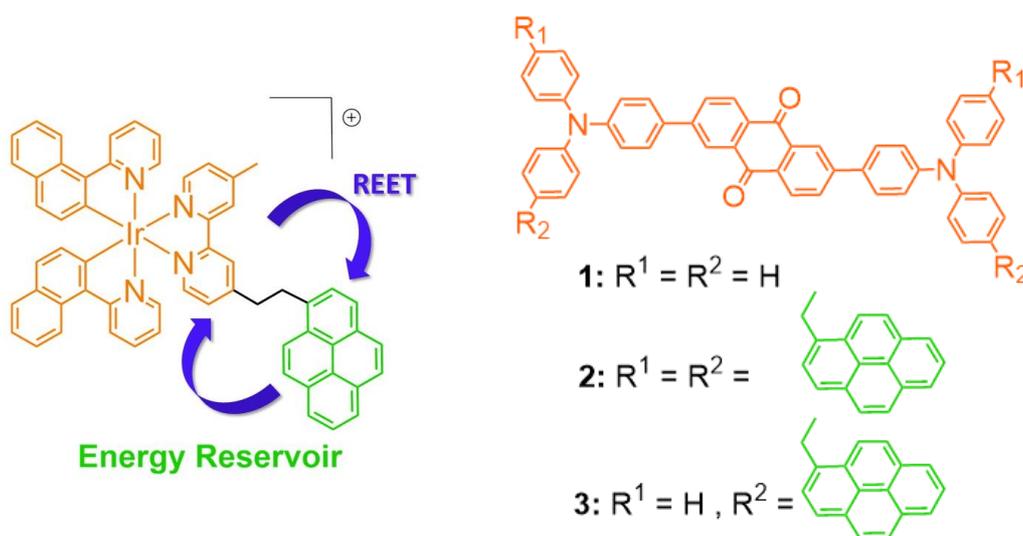


Figure 27: Gauche exemple de complexe à base d'Ir(III) aux propriétés de REET ; droite structures moléculaires tout organique envisagées

Parti V : Conclusion

Mon parcours m'a permis d'acquérir des connaissances théoriques et pratiques pour la conception de matériaux moléculaires luminescents que ce soit de ligands pour des complexes organométalliques et de molécules organiques, dont le point commun est la population d'un état triplet de plus basse énergie pouvant être exploité pour la luminescence (OLED, LEEC, détection de substrat...), la photocatalyse, et la photothérapie dynamique. Fort de ces différentes expériences, le projet scientifique envisagé n'est pas en rupture et vise à tirer avantage des composés organométalliques et organiques, pour des recherches fondamentales, comme le transfert d'énergie électronique réversible (REET), et plus appliquées centrées sur la photothérapie dynamique.

Partie VI: Références bibliographiques

- (1) Lanoë, P.-H.; Fillaut, J.-L.; Guerchais, V.; Le Bozec, H.; Williams, J. a. G. Metal Cation Induced Modulation of the Photophysical Properties of a Platinum(II) Complex Featuring a Dipicolylanilino–Acetylide Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011* (8), 1255–1259. <https://doi.org/10.1002/ejic.201001164>.
- (2) Lanoë, P.-H.; Le Bozec, H.; Williams, J. A. G.; Fillaut, J.-L.; Guerchais, V. Cyclometallated Platinum(II) Complexes Containing Pyridyl-Acetylide Ligands: The Selective Influence of Lead Binding on Luminescence. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (3), 707–710. <https://doi.org/10.1039/b914957k>.
- (3) Latouche, C.; Lanoë, P.-H.; Williams, J. A. G.; Guerchais, V.; Boucekkine, A.; Fillaut, J.-L. Switching of Excited States in Cyclometalated Platinum Complexes Incorporating Pyridyl-Acetylide Ligands (Pt–CC–Py): A Combined Experimental and Theoretical Study. *New J. Chem.* **2011**, *35* (10), 2196–2202. <https://doi.org/10.1039/c1nj20225a>.
- (4) Fillaut, J.-L.; Andriès, J.; Marwaha, R. D.; Lanoë, P.-H.; Lohio, O.; Toupet, L.; Gareth Williams, J. a. A. Flavonol Based Ruthenium Acetylides as Fluorescent Chemosensors for Lead Ions. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693* (2), 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.10.046>.
- (5) Lanoë, P.-H.; Fillaut, J.-L.; Toupet, L.; Williams, J. A. G.; Le Bozec, H.; Guerchais, V. Cyclometallated Platinum(II) Complexes Incorporating Ethynyl-Flavone Ligands: Switching between Triplet and Singlet Emission Induced by Selective Binding of Pb²⁺ Ions. *Chem. Commun.* **2008**, *0* (36), 4333–4335. <https://doi.org/10.1039/b806935b>.
- (6) Ceperaga, C.; Gallavardin, T.; Marotte, S.; Lanoë, P.-H.; Mulatier, J.-C.; Lerouge, F. F.; Parola, S. S.; Lindgren, M.; Baldeck, P. L.; Marvel, J.; et al. Biocompatible Well-Defined Chromophore–Polymer Conjugates for Photodynamic Therapy and Two-Photon Imaging. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (1), 61. <https://doi.org/10.1039/c2py20565c>.
- (7) Navarro, J. R. G.; Lerouge, F.; Ceperaga, C.; Micouin, G.; Favier, A.; Chateau, D.; Charreyre, M.-T.; Lanoë, P.-H.; Monnereau, C.; Chaput, F.; et al. Nanocarriers with Ultrahigh Chromophore Loading for Fluorescence Bio-Imaging and Photodynamic

- Therapy. *Biomaterials* **2013**, *34* (33), 8344–8351.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.07.032>.
- (8) Lanoë, P.-H.; Gallavardin, T.; Dupin, A.; Maury, O.; Baldeck, P. L.; Lindgren, M.; Monnereau, C.; Andraud, C.; Lanoë, P.-H. Influence of Bromine Substitution Pattern on the Singlet Oxygen Generation Efficiency of Two-Photon Absorbing Chromophores. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (31), 6275–6278.
<https://doi.org/10.1039/c2ob25536g>.
- (9) Massin, J.; Dayoub, W.; Mulatier, J. C.; Aronica, C.; Bretonnière, Y.; Andraud, C. Near-Infrared Solid-State Emitters Based on Isophorone: Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (3), 862–873.
<https://doi.org/10.1021/cm102165r>.
- (10) Tanaka, K.; Chujo, Y. Recent Progress of Optical Functional Nanomaterials Based on Organoboron Complexes with β -Diketonate, Ketoiminate and Diiminate. *NPG Asia Mater.* **2015**, *7* (11). <https://doi.org/10.1038/am.2015.118>.
- (11) Lanoë, P.-H.; Mettra, B.; Liao, Y. Y.; Calin, N.; Fages, F.; Anthony, D.; Kamikawa, T.; Kamada, K.; Monnereau, C.; Andraud, C. Theoretical and Experimental Study on Boron β -Diketonate Complexes with Intense Two-Photon Induced Fluorescence in Solution and in the Solid State. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2128–2136.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201600178>.
- (12) Wu, S.-H.; Burkhardt, S. E.; Yao, J.; Zhong, Y.-W.; Abruña, H. D. Near-Infrared Absorbing and Emitting RuII–PtII Heterodimetallic Complexes of Dpdpz (Dpdpz = 2,3-Di(2-Pyridyl)-5,6-Diphenylpyrazine). *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (9), 3959–3969.
<https://doi.org/10.1021/ic1023696>.
- (13) Kozhevnikov, V. N.; Durrant, M. C.; Williams, J. A. G. Highly Luminescent Mixed-Metal Pt(II)/Ir(III) Complexes: Bis-Cyclometalation of 4,6-Diphenylpyrimidine As a Versatile Route to Rigid Multimetallic Assemblies. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (13), 6304–6313. <https://doi.org/10.1021/ic200706e>.
- (14) Culham, S.; Lanoë, P.-H.; Whittle, V. L.; Durrant, M. C.; Williams, J. A. G. A. G.; Kozhevnikov, V. N. Highly Luminescent Dinuclear Platinum(II) Complexes Incorporating Bis-Cyclometallating Pyrazine-Based Ligands: A Versatile Approach

- to Efficient Red Phosphors. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (19), 10992–11003. <https://doi.org/10.1021/ic401131x>.
- (15) Williams, J. A. G. The Coordination Chemistry of Dipyridylbenzene: N-Deficient Terpyridine or Panacea for Brightly Luminescent Metal Complexes? *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (6), 1783–1801. <https://doi.org/10.1039/b804434c>.
- (16) Lanoë, P.-H.; Tong, C. M.; Harrington, R. W.; Probert, M. R.; Clegg, W.; Williams, J. A. G.; Kozhevnikov, V. N. Ditopic Bis-Terdentate Cyclometallating Ligands and Their Highly Luminescent Dinuclear Iridium(III) Complexes. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (52), 6831–6936. <https://doi.org/10.1039/c4cc01808g>.
- (17) Solomon, E. I.; Heppner, D. E.; Johnston, E. M.; Ginsbach, J. W.; Cirera, J.; Qayyum, M.; Kieber-Emmons, M. T.; Kjaergaard, C. H.; Hadt, R. G.; Tian, L. Copper Active Sites in Biology. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (7), 3659–3853. <https://doi.org/10.1021/cr400327t>.
- (18) Iali, W.; Lanoe, P. H.; Torelli, S.; Jouvenot, D.; Loiseau, F.; Lebrun, C.; Hamelin, O.; Ménage, S. A Ruthenium(II)-Copper(II) Dyad for the Photocatalytic Oxygenation of Organic Substrates Mediated by Dioxygen Activation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (29), 8415–8419. <https://doi.org/10.1002/anie.201501180>.
- (19) Lanoë, P.-H.; Chan, J.; Groué, A.; Gontard, G.; Jutand, A.; Rager, M.-N.; Armaroli, N.; Monti, F.; Barbieri, A.; Amouri, H. Cyclometalated N-Heterocyclic Carbene Iridium(III) Complexes with Naphthalimide Chromophores: A Novel Class of Phosphorescent Heteroleptic Compounds. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (10), 3440–3451. <https://doi.org/10.1039/C7DT04369D>.
- (20) Lanoë, P.-H.; Chan, J.; Gontard, G.; Monti, F.; Armaroli, N.; Barbieri, A.; Amouri, H. Deep-Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes with Chromophoric N-Heterocyclic Carbene Ligands: Design, Photophysical Properties, and DFT Calculations. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (11), 1631–1634. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600140>.
- (21) Lanoë, P.-H.; Najjari, B.; Hallez, F.; Gontard, G.; Amouri, H. N-Heterocyclic Carbene Coinage Metal Complexes Containing Naphthalimide Chromophore: Design, Structure, and Photophysical Properties. *Inorganics* **2017**, *5* (3), 58.

<https://doi.org/10.3390/inorganics5030058>.

- (22) Lanoë, P.-H.; Moreno-Betancourt, A.; Wilson, L.; Philouze, C.; Monnereau, C.; Jamet, H.; Jouvenot, D.; Loiseau, F. Neutral Heteroleptic Cyclometallated Platinum(II) Complexes Featuring 2-Phenylbenzimidazole Ligand as Bright Emitters in Solid State and in Solution. *Dyes Pigments* **2019**, *162*, 967–977. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.11.029>.
- (23) Martínez-Vollbert, E.; Ciambrone, C.; Lafargue-Dit-Hauret, W.; Latouche, C.; Loiseau, F.; Lanoë, P.-H. Bis-Heteroleptic Cationic Iridium(III) Complexes Featuring Cyclometalating 2-Phenylbenzimidazole Ligands: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (61), 3033–3049. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02968>.
- (24) Baranoff, E.; Curchod, B. F. E.; Monti, F.; Steimer, F.; Accorsi, G.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Scopelliti, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Influence of Halogen Atoms on a Homologous Series of Bis-Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (2), 799–811. <https://doi.org/10.1021/ic2011474>.
- (25) Kumaresan, D.; Shankar, K.; Vaidya, S.; Balzani, V.; Campagna, S.; Williams, J. A. G.; Francesco, P.; Bergamini, G.; Balzani, V.; Indelli, M.; et al. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Platinum. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2007; Vol. 281, pp 205–268. https://doi.org/10.1007/128_2007_134.
- (26) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (18), 4304–4312. <https://doi.org/10.1021/ja003693s>.
- (27) Huo, H.; Shen, X.; Wang, C.; Zhang, L.; Röse, P.; Chen, L.-A.; Harms, K.; Marsch, M.; Hilt, G.; Meggers, E. Asymmetric Photoredox Transition-Metal Catalysis Activated by Visible Light. *Nature* **2014**, *515*, 100.
- (28) Tamura, Y.; Hisamatsu, Y.; Kumar, S.; Itoh, T.; Sato, K.; Kuroda, R.; Aoki, S. Efficient

- Synthesis of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Based on the Zn²⁺-Promoted Degradation of Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes and Their Photophysical Properties. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (2), 812–833. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02270>.
- (29) Housecroft, C. E.; Constable, E. Over the LEC Rainbow: Colour and Stability Tuning of Cyclometalated Iridium(III) Complexes in Light-Emitting Electrochemical Cells. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *350*, 155–177. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.016>.
- (30) McKenzie, L. K.; Bryant, H. E.; Weinstein, J. A. Transition Metal Complexes as Photosensitisers in One- and Two-Photon Photodynamic Therapy. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *379*, 2–29. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.020>.
- (31) Henwood, A. F.; Zysman-colman, E. A Comprehensive Review of Luminescent Iridium Complexes Used in Light-Emitting Electrochemical Cells (LEECs). In *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*; Zysman-Colman, E., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2017; pp 275–357. <https://doi.org/10.1002/9781119007166>.
- (32) Henwood, A. F.; Antón-García, D.; Morin, M.; Rota Martir, D.; Cordes, D. B.; Casey, C.; Slawin, A. M. Z.; Lebl, T.; Bühl, M.; Zysman-Colman, E. Conjugated, Rigidified Bibenzimidazole Ancillary Ligands for Enhanced Photoluminescence Quantum Yields of Orange/Red-Emitting Iridium(III) Complexes. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (26), 9639–9653. <https://doi.org/10.1039/c9dt00423h>.
- (33) Frantz, D. K.; Linden, A.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. Molecular Spur Gears Comprising Triptycene Rotators and Bibenzimidazole-Based Stators. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (3), 1528–1535. <https://doi.org/10.1021/ja2063346>.
- (34) McKenzie, L. K.; Sazanovich, I. V.; Baggaley, E.; Bonneau, M.; Guerchais, V.; Williams, J. A. G.; Weinstein, J. A.; Bryant, H. E. Metal Complexes for Two-Photon Photodynamic Therapy: A Cyclometalated Iridium Complex Induces Two-Photon Photosensitization of Cancer Cells under Near-IR Light. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (2), 234–238. <https://doi.org/10.1002/chem.201604792>.
- (35) Ho, P. Y.; Lee, S. Y.; Kam, C.; Zhu, J.; Shan, G. G.; Hong, Y.; Wong, W. Y.; Chen, S. Fluorescence Imaging and Photodynamic Inactivation of Bacteria Based on Cationic

- Cyclometalated Iridium(III) Complexes with Aggregation-Induced Emission Properties. *Adv. Healthc. Mater.* **2021**, *2100706*, 1–9. <https://doi.org/10.1002/adhm.202100706>.
- (36) Shen, J.; Rees, T. W.; Ji, L.; Chao, H. Recent Advances in Ruthenium(II) and Iridium(III) Complexes Containing Nanosystems for Cancer Treatment and Bioimaging. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *443*, 214016. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214016>.
- (37) Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Iridium. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*; 2007; pp 143–203.
- (38) Zhao, Q.; Huang, C.; Li, F. Phosphorescent Heavy-Metal Complexes for Bioimaging. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2508–2524.
- (39) Dolmans, D. E. J. G. J.; Fukumura, D.; Jain, R. K. Photodynamic Therapy for Cancer. *Nat Rev Cancer* **2003**, *3* (5), 380–387.
- (40) Wu, S.; Galán, L. A.; Roux, M.; Riobé, F.; Guennic, B. Le; Bahers, T. Le; Micouin, L.; Maury, O.; Benedetti, E. Tuning the Excited State Properties of [2.2] Paracyclophane-Based Antennas to Ensure Efficient Sensitization of Lanthanide Ions or Singlet Oxygen Generation. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (21), 16194–16203. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01986>.
- (41) Andraud, C.; Maury, O. Lanthanide Complexes for Nonlinear Optics: From Fundamental Aspects to Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (29–30), 4357–4371. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900534>.
- (42) Beverina, L.; Crippa, M.; Landenna, M.; Ruffo, R.; Salice, P.; Silvestri, F.; Versari, S.; Villa, A.; Ciaffoni, L.; Collini, E.; et al. Assessment of Water-Soluble π -Extended Squaraines as One- and Two-Photon Singlet Oxygen Photosensitizers: Design, Synthesis, and Characterization. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (6), 1894–1902. <https://doi.org/10.1021/ja075933a>.
- (43) Semenza, G. L. Hypoxia-Inducible Factors in Physiology and Medicine. *Cell* **2012**, *148* (3), 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2012.01.021>.
- (44) Kuang, S.; Wei, F.; Karges, J.; Ke, L.; Xiong, K.; Liao, X.; Gasser, G.; Ji, L.; Chao, H.

- Photodecaging of a Mitochondria-Localized Iridium(III) Endoperoxide Complex for Two-Photon Photoactivated Therapy under Hypoxia. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (9), 4091–4101. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c13137>.
- (45) Day, R. A.; Sletten, E. M. Perfluorocarbon Nanomaterials for Photodynamic Therapy. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2021**, *54*, 101454. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101454>.
- (46) C., C. L.; Frank, G. Survival of Mammals Breathing Organic Liquids Equilibrated with Oxygen at Atmospheric Pressure. *Science* **1966**, *152* (3730), 1755–1756. <https://doi.org/10.1126/science.152.3730.1755>.
- (47) Krafft, M. P.; Riess, J. G. Chemistry, Physical Chemistry, and Uses of Molecular Fluorocarbon–Hydrocarbon Diblocks, Triblocks, and Related Compounds—Unique “Apolar” Components for Self-Assembled Colloid and Interface Engineering. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (5), 1714–1792. <https://doi.org/10.1021/cr800260k>.
- (48) Zhang, C.; Yan, K.; Fu, C.; Peng, H.; Hawker, C. J.; Whittaker, A. K. Biological Utility of Fluorinated Compounds: From Materials Design to Molecular Imaging, Therapeutics and Environmental Remediation. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (1), 167–208. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00632>.
- (49) Wallat, J. D.; Wek, K. S.; Chariou, P. L.; Carpenter, B. L.; Ghiladi, R. A.; Steinmetz, N. F.; Pokorski, J. K. Fluorinated Polymer-Photosensitizer Conjugates Enable Improved Generation of ROS for Anticancer Photodynamic Therapy. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (20), 3195–3202. <https://doi.org/10.1039/c7py00522a>.
- (50) Cepraga, C.; Favier, A.; Lerouge, F.; Alcouffe, P.; Chamignon, C.; Lanoë, P.-H.; Monnereau, C.; Marotte, S.; Ben Daoud, E.; Marvel, J.; et al. Fluorescent Gold Nanoparticles with Chain-End Grafted RAFT Copolymers: Influence of the Polymer Molecular Weight and Type of Chromophore. *Polym. Chem.* **2016**, 6812–6825. <https://doi.org/10.1039/C6PY01625A>.
- (51) Hollis, C. P.; Weiss, H. L.; Leggas, M.; Evers, B. M.; Gemeinhart, R. A.; Li, T. Biodistribution and Bioimaging Studies of Hybrid Paclitaxel Nanocrystals: Lessons Learned of the EPR Effect and Image-Guided Drug Delivery. *J. Control. Release* **2013**, *172* (1), 12–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2013.06.039>.

- (52) Maeda, H.; Bharate, G. Y.; Daruwalla, J. Polymeric Drugs for Efficient Tumor-Targeted Drug Delivery Based on EPR-Effect. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2009**, *71* (3), 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2008.11.010>.
- (53) Petkau, K.; Kaeser, A.; Fischer, I.; Brunsveld, L.; Schenning, A. P. H. J. Pre- and Postfunctionalized Self-Assembled Pi-Conjugated Fluorescent Organic Nanoparticles for Dual Targeting. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (42), 17063–17071. <https://doi.org/10.1021/ja2075345>.
- (54) Cai, X.; Wang, K. N.; Ma, W.; Yang, Y.; Chen, G.; Fu, H.; Cui, C.; Yu, Z.; Wang, X. Multifunctional AIE Iridium(III) Photosensitizer Nanoparticles for Two-Photon-Activated Imaging and Mitochondria Targeting Photodynamic Therapy. *J. Nanobiotechnology* **2021**, *19* (1), 1–13. <https://doi.org/10.1186/s12951-021-01001-4>.
- (55) Liu, Y.; Zhu, D.; Xie, Z. Ir(III) Complex Dimer Nanoparticles for Photodynamic Therapy. *ACS Med. Chem. Lett.* **2021**, *12* (9), 1374–1379. <https://doi.org/10.1021/acsmchemlett.1c00362>.
- (56) Li, L.; Zhang, L.; Tong, X.; Li, Y.; Yang, Z.; Zhu, D.; Su, Z.; Xie, Z. Near-Infrared-Emitting AIE Multinuclear Cationic Ir(III) Complex-Assembled Nanoparticles for Photodynamic Therapy. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (43), 15332–15338. <https://doi.org/10.1039/d0dt02962a>.
- (57) Slinker, J. D.; Gorodetsky, A. A.; Lowry, M. S.; Wang, J.; Parker, S.; Rohl, R.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. Efficient Yellow Electroluminescence from a Single Layer of a Cyclometalated Iridium Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (9), 2763–2767. <https://doi.org/10.1021/ja0345221>.
- (58) Henwood, A. F.; Pal, A. K.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Rees, T. W.; Momblona, C.; Babaei, A.; Pertegás, A.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; et al. Blue-Emitting Cationic Iridium(III) Complexes Featuring Pyridylpyrimidine Ligands and Their Use in Sky-Blue Electroluminescent Devices. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (37), 9638–9650. <https://doi.org/10.1039/c7tc03110f>.
- (59) Komiya, N.; Okada, M.; Fukumoto, K.; Jomori, D.; Naota, T. Highly Phosphorescent Crystals of Vaulted Trans-Bis(Salicylaldiminato) Platinum(II) Complexes. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2011**, *133* (17), 6493–6496. <https://doi.org/10.1021/ja110398p>.
- (60) Hu, H.; Yan, X.; Wang, H.; Tanaka, J.; Wang, M.; You, W.; Li, Z. Perfluorocarbon-Based O₂ Nanocarrier for Efficient Photodynamic Therapy. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7* (7), 1116–1123. <https://doi.org/10.1039/c8tb01844h>.
- (61) Wu, H.; Lao, X.-F.; Wang, Q.-W.; Lu, R.-R. The Shiraiachromes: Novel Fungal Perylenequinone Pigments From *Shiraia Bambusicola*. *J. Nat. Prod.* **1989**, *52* (5), 948–951.
- (62) Koyama, M.; Kawakami, T.; Okazoe, T.; Nozaki, K. Cyanide-Free One-Pot Synthesis of Methacrylic Esters from Acetone. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (46), 10913–10917. <https://doi.org/10.1002/chem.201901933>.
- (63) Yuan, Y. J.; Yu, Z. T.; Chen, D. Q.; Zou, Z. G. Metal-Complex Chromophores for Solar Hydrogen Generation. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (3), 603–631. <https://doi.org/10.1039/c6cs00436a>.
- (64) Frischmann, P. D.; Mahata, K.; Würthner, F.; Lewis, N. S.; Blankenship, R. E.; Tiede, D. M.; Barber, J.; Brudvig, G. W.; Fleming, G. R.; Ghirardi, M.; et al. Powering the Future of Molecular Artificial Photosynthesis with Light-Harvesting Metallosupramolecular Dye Assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (4), 1847–1870. <https://doi.org/10.1039/c2cs35223k>.
- (65) Park, I. S.; Lee, S. Y.; Adachi, C.; Yasuda, T.; Peng, J.; Guo, X.; Jiang, X.; Zhao, D.; Ma, Y. Full-Color Delayed Fluorescence Materials Based on Wedge-Shaped Phthalonitriles and Dicyanopyrazines : Systematic Design , Tunable Photophysical Properties , and OLED Performance. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 1813–1821. <https://doi.org/10.1002/adfm.201505106>.
- (66) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. Recent Advances in Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (3), 915–1016. <https://doi.org/10.1039/c6cs00368k>.
- (67) Lavie-Cambot, A.; Lincheneau, C.; Cantuel, M.; Leydet, Y.; McClenaghan, N. D. Reversible Electronic Energy Transfer: A Means to Govern Excited-State Properties of Supramolecular Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (2), 506–515. <https://doi.org/10.1039/b810669j>.

- (68) Yarnell, J. E.; Wells, K. A.; Palmer, J. R.; Breaux, J. M.; Castellano, F. N. Excited-State Triplet Equilibria in a Series of Re(I)-Naphthalimide Bichromophores. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123* (35), 7611–7627. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05688>.
- (69) Zhang, Q.; Kuwabara, H.; Potscavage, W. J.; Huang, S.; Hatae, Y.; Shibata, T.; Adachi, C. Anthraquinone-Based Intramolecular-Charge-Transfer Compounds: Computational Molecular Design, Thermally Activated Delayed Fluorescence, and Highly-Efficient Red Electroluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (52), 18070–18081. <https://doi.org/10.1021/ja510144h>.
- (70) Passalacqua, R.; Loiseau, F.; Campagna, S.; Fang, Y. Q.; Hanan, G. S. In Search of Ruthenium(II) Complexes Based on Tridentate Polypyridine Ligands That Feature Long-Lived Room-Temperature Luminescence: The Multichromophore Approach. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42* (14), 1608–1611. <https://doi.org/10.1002/anie.200250613>.