

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien

THÈSE présentée par :

Lohona Kevin Kader SORO

soutenue le : **24 Octobre 2022**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie / Chimie Analytique

**Etude de systèmes supramoléculaires
pour l'optimisation de la conversion
ascendante de photons**

THÈSE dirigée par :

Dr. CHARBONNIERE Loïc

Directeur de thèse, CNRS Strasbourg

RAPPORTEURS :

Dr. HEMMER Eva

Rapportrice externe, Université d'Ottawa

Dr. MAURY Olivier

Rapporteur externe, ENS Lyon

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Dr. ELISEEVA Svetlana

Examinatrice, CNRS-CBM Orléans

Dr. NONAT Aline

Examinatrice, CNRS Strasbourg

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma plus grande gratitude au Dr Loïc Charbonnière, le SynPa-tron, sans qui cette merveilleuse aventure n'aurait pu être vécue. Je vous suis reconnaissant de m'avoir accueilli dans votre équipe, d'avoir été un mentor et une source d'inspiration durant cette thèse. Votre savoir, votre accessibilité, votre bienveillance, votre bonne humeur sont des traits que je ne cesserai de louer. J'ai eu la chance de vous avoir comme directeur de thèse, de travailler et d'apprendre à vos côtés. Je n'aurai souhaité meilleur cadre pour réaliser cette thèse. En tant que jeune Padawan vous m'avez accueilli et c'est au rang de Jedi que je me hisse aujourd'hui. Je vous le dois et vous remercie de votre confiance.

Je remercie à présent la Dr. Eva Hemmer, le Dr. Olivier Maury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et de faire partie de mon jury de thèse. Je remercie aussi la Dr. Svetlana Eliseeva et la Dr. Aline Nonat d'avoir aussi accepté de rejoindre mon jury.

Je tiens à remercier plus personnellement la Dr. Eva Hemmer de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Ce fut une belle expérience tant scientifiquement que touristiquement même si le séjour fut de courte durée, j'ai pu apprendre à vos côtés et à celui de Nan, Hana, Abi et Christian. Merci encore pour votre accueil.

J'exprime aussi mes remerciements à toutes les personnes qui ont été impliquées dans ces travaux et qui ont apporté leur savoir-faire. En particulier, le Dr. Frédéric Przybilla pour avoir effectué les mesures cinétiques sur la majorité des systèmes. Le Pr. Niko Hildebrandt pour les différentes mesures effectuées sur les clusters qui ont aidé à leur compréhension. Le Pr. Carlos Platas-Iglesias pour les calculs de DFT sur les dimères.

Un grand, voire énorme merci au Dr. Richard Knighton. Je me demande parfois qu'auraient été ces années si tu n'avais pas été présent. C'est majoritairement grâce à tes travaux en synthèse que j'ai pu étudier tant de systèmes. Ce n'est pas pour rien si l'on se retrouve ensemble dans la majorité des publications issues de ces travaux. Merci pour toutes ces discussions que nous avons pu avoir. Tu étais le joyau britannique du laboratoire et ton passage ne sera pas oublié de sitôt.

Il est souvent mentionné que le cadre dans lequel se déroule la thèse est important pour la réussite de cette aventure. A l'issue de la mienne, je peux le dire et sans hésiter que j'ai eu la chance de rejoindre et de faire partir d'une belle et grande famille. Une famille diversifiée, tant au niveau culturel que de la personnalité, mais avec de formidables valeurs.

Je remercie de nouveau la Dr. Aline Nonat qui m'a formé dès mes premiers pas au laboratoire, lors de mon stage, et qui n'a depuis cessé de me partager son savoir au fil de cette thèse. Merci aussi pour ta disponibilité et tes conseils qui ont toujours servis.

Je tiens aussi à remercier Câline pour sa joie de vivre, ses encouragements et les différents sujets de discussion que nous avons pu partager. Je remercie aussi Alexandre, la main du chef, pour sa disponibilité et son habilité à résoudre les problèmes de chacun. Grâce à toi je pourrai potentiellement monter un studio qui en vaudra la peine. Merci à SynPapi Zouzou pour ces discussions sur l'avenir qu'on a pu avoir. Un jour, je vous enverrai mon album de musique.

Je remercie aussi Anne, Pascale, Islah et Sylvie pour votre bonne humeur et votre sympathie au quotidien.

Je tiens à remercier la « team Crêpes » pour tous ces moments partagés avec vous et qui ont rendu de cette aventure épique. Que ce soit dans la piscine de Benjamin, le meilleur stagiaire de l'année 2021, ou à la crêperie de Lélé & Coco. Merci à Clémence pour son enthousiasme et pour son humour taquin qui fait des ravages. Merci à Cyrille. D'un côté pour ton ligand qui a été le point de départ de mes travaux et de l'autre pour ton humour. Tu seras peut-être bientôt riche grâce aux paris sportifs. Merci à Elsa pour nos discussions partagées depuis le début de notre aventure quasi simultanée dans cette équipe. Merci à Andy pour ton énergie que tu partages au quotidien. Merci à Lucas pour ta « joie de vivre » à tout épreuve. Merci à Charlotte pour ta gaieté. Merci à Gemma, une connaissance croisée dans les couloirs du labo, pour ta fougue. Un jour, peut-être, cette sortie en boîte aura lieu.

Merci à ma petite sœur de spectro, Léna, pour ces savoureuses crêpes bretonnes et pour ce merveilleux caramel beurre salé qui m'a fait tant rêver. Merci aussi de m'avoir dépanné durant cette période de rédaction.

Je tiens aussi à remercier Ali, Mainak, Chen, Lucie, Mohammed, Benjamin, Waygen qui ont tout aussi bien contribué à créer un climat prospère et de convivialité durant ces trois années de thèse.

Des remerciements et un grand bravo à l'équipe Poly-SynPA qui a su, avec professionnalisme et dévotion, ramener la coupe du tournoi de foot à la maison. Ce fut un honneur d'être votre capitaine. Reste plus qu'à défendre ce titre lors de la prochaine édition.

Je remercie aussi la chorale Gospel Rhymes et tous ses membres, passés et présents, qui m'offrent un moment d'évasion hebdomadaire depuis maintenant sept ans. Chanter et faire des concerts avec vous est toujours un plaisir.

Je remercie à présent mes parents, qui ont fait de moi celui que je suis aujourd'hui, ainsi que mes frères pour leur soutien tout au long de mon cursus. Merci d'avoir été toujours là pour moi malgré la distance qui nous sépare.

Et pour finir, un immense merci à ma chérie, ma wife, mon top model, mon ti'pétale, Julie ! Merci pour ton soutien, ta patience et ta bienveillance durant ces trois années et en particulier durant cette dernière ligne droite. Merci pour ce cocon d'amour avec ces fous rires, ces escapades qui m'ont aidé à décrocher et à reprendre des forces. Notre histoire a débuté en même temps que cette aventure mais la nôtre se poursuivra pendant des années et des années. J'ai hâte de vivre la suite à tes côtés. Je t'aime !

*Là où le cœur est,
les pieds finissent par y arriver.*

SOMMAIRE

Chapitre I : Introduction 13

I.	Les lanthanides	16
A.	Définitions	16
B.	Propriétés des lanthanide	16
C.	La luminescence des lanthanides.....	19
II.	Le phénomène d'Upconversion.....	28
A.	Définition et historique de l'Upconversion.....	28
B.	Principe.....	28
C.	L'upconversion et les lanthanides	32
D.	Applications	33
III.	Optimisation de l'efficacité d'upconversion à l'échelle moléculaire en solution.....	36
A.	Des systèmes solides, aux assemblages supramoléculaires	36
B.	Les architectures étudiées	38
IV.	Références.....	39

Chapitre II : Assemblage supramoléculaire à base d'ions Yb(III) et Tb(III) 49

I.	Introduction.....	51
II.	Propriétés spectroscopiques du complexe YbL1	53

A.	Suivi des propriétés du complexe en fonction du pH	53
B.	Propriétés intrinsèques du complexe	55
III.	Etude de l'upconversion.....	55
A.	Titration de YbL1 par les ions Tb(III)	55
B.	Modélisation des espèces formées en solution	57
C.	L'efficacité de l'UC.....	57
IV.	Conclusion.....	60
V.	Références.....	61

Chapitre III : Complexes polynucléaires pour l'upconversion..... 65

I.	Introduction.....	67
II.	Complexe nonanucléaire Yb ₈ Tb.....	69
A.	Première approche	69
B.	Modification du système.....	73
III.	Optimisation du complexe.....	77
A.	Voies d'amélioration	77
B.	Mesures spectroscopiques.....	80
C.	Upconversion des systèmes.....	81
IV.	Variations des complexes	84
A.	Différentes paires	84
B.	Changement du ligand	86
V.	Conclusion.....	90

VI.	Références.....	91
-----	-----------------	----

Chapitre IV: La luminescence coopérative à l'échelle moléculaire..... 95

I.	Introduction.....	97
II.	Complexe nonanucléaire d'ytterbium.....	99
	A. Mesures spectroscopiques.....	100
	B. Upconversion.....	100
III.	Dimères d'ytterbium	102
	A. Présentation des dimères	102
	B. Mesures spectroscopiques.....	103
	C. Observation de l'upconversion	105
IV.	Conclusion.....	109
V.	Références.....	110

Chapitre V: Assemblage supramoléculaire entre des complexes de ruthénium et d'ytterbium..... 113

I.	Introduction.....	115
II.	Etude préliminaire.....	118
	A. Etude du complexe de Ruthénium	118
	B. Titrage du complexe de ruthénium par les complexes de lanthanide	119

III.	Assemblage supramoléculaire	123
A.	Synthèse et caractérisation	123
B.	Mesures spectroscopiques.....	125
C.	Mesures et mécanismes d'upconversion	127
IV.	Conclusion.....	131
V.	Références.....	132

Chapitre VI : Conclusion générale & perspectives..... 135

Experimental part..... 142

Abréviations..... 146

Liste des communications et publications..... 147

Annexe..... 150

Chapitre I

-

Introduction

SOMMAIRE

I.	Les lanthanides	16
A.	Définitions	16
B.	Propriétés des lanthanide	16
1.	Propriétés fondamentales	16
2.	Propriétés spectroscopiques.....	17
C.	La luminescence des lanthanides.....	19
1.	Rappels sur la luminescence	19
a.	L'excitation.....	20
b.	La désexcitation.....	20
c.	Le rendement quantique de luminescence et le temps de vie	21
i.	Le rendement quantique de luminescence.....	21
ii.	Le temps de vie de luminescence.....	23
2.	Les voies de sensibilisation.....	23
a.	L'effet d'antenne.....	23
b.	Les mécanismes de transfert d'énergie (Dexter et Förster).....	26
3.	Déplacement de Stokes et d'Anti-Stokes	27
II.	Le phénomène d'Upconversion.....	28
A.	Définition et historique de l'Upconversion	28
B.	Principe.....	28
1.	Les mécanismes d'upconversion.....	28
a.	L'absorption de l'état excité	29
b.	L'addition de photons par transfert d'énergie.....	29
c.	La sensibilisation coopérative.....	29
2.	Dépendance à la puissance	30
3.	Conditions d'obtention de l'upconversion	30
4.	Les transitions non-radiatives.....	31
C.	L'upconversion et les lanthanides	32
D.	Applications	33

1.	Imagerie par fluorescence.....	33
2.	Cellules photovoltaïques.....	35
III.	Optimisation de l'efficacité d'upconversion à l'échelle moléculaire en solution.....	36
A.	Des systèmes solides, aux assemblages supramoléculaires	36
B.	Les architectures étudiées	38
IV.	Références.....	39

I. Les lanthanides

A. Définitions

Découverts entre le XIX^e et le XX^e siècle,¹ les lanthanides représentent l'ensemble des 15 éléments appartenant à la première période du bloc f et dont le numéro atomique (Z) va de 57 pour le lanthane à 71 pour le lutécium (**Figure I-1**). La configuration électronique des lanthanides se note $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ (n allant de 0 à 14). Hormis pour le lanthane (n=0), le cérium (n=1), le gadolinium (n=7) et le lutécium (n=14), cette configuration peut être simplifiée sous la forme $[\text{Xe}]4f^{n+1}6s^2$, sans électrons dans la sous-couche 5d.^{2,3} La perte de l'électron de la sous-couche 5d et des deux électrons de la 6s mènent à l'obtention d'un ion lanthanide trivalent, noté Ln(III) ou Ln^{3+} , qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série.⁴

Les lanthanides sont particulièrement plébiscités du fait de leurs propriétés intéressantes dont les propriétés spectroscopiques pour lesquelles de nombreuses applications sont possibles.^{1,5-8} Les lanthanides possèdent aussi des propriétés magnétiques mais celles-ci ne seront pas détaillées car éloignées du sujet abordé.

Le tableau périodique des éléments est présenté. Les éléments de la série des lanthanides (numéros atomiques 57 à 71) sont mis en évidence en bleu. Ils sont insérés dans une ligne séparée sous les éléments 56 (Ba) et 88 (Ra), entre les groupes 2 et 3. Les autres éléments du tableau sont en gris.

Figure I-1. Tableau périodique des éléments. La série des lanthanides est mise en évidence en bleu.

B. Propriétés des lanthanides

1. Propriétés fondamentales

Au sein de l'ion Ln(III), les orbitales 4f sont plus proches du noyau et sont blindées par les orbitales 5s² et 5p⁶ (**Figure I-2**). Les électrons au sein de ces orbitales sont très peu influencés par l'environnement car ils sont protégés par les orbitales supérieures. Par conséquent, ces électrons ne sont pas impliqués dans la formation de liaison covalente et les interactions effectuées par les ions Ln(III) sont principalement ioniques. De plus, une augmentation de la charge apparente du noyau est observée le long de la série lorsque le numéro atomique croît. La force d'attraction entre

le noyau et les électrons est plus importante et entraîne un phénomène appelé contraction lanthanidique qui se traduit par une diminution du rayon atomique mais aussi du nombre de coordination. Ce dernier, qui dépend du rayon atomique, est compris entre 8 et 10 en solution.⁹

Etant des acides durs selon la classification de Pearson,¹⁰ ces ions interagissent principalement avec des ligands durs possédant des atomes d'oxygène ou d'azote (eau, phosphonate, amine,...) ou des bases dures telles que les hydroxydes et les fluorures. Ces ligands et bases coordinent fortement les ions trivalents pour la formation de complexes ou autres matériaux permettant d'exploiter les propriétés spectroscopiques de ces lanthanides qui sont intrinsèquement liées aux orbitales 4f.

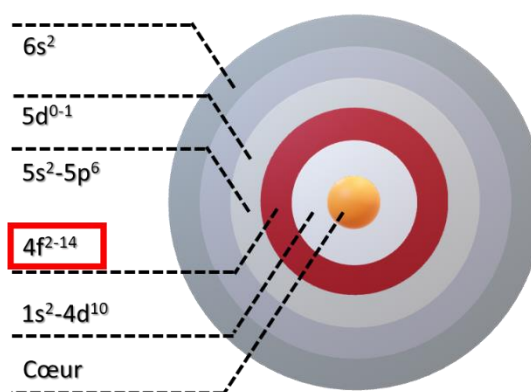


Figure I-2. Coupe d'un atome de lanthanide montrant la disposition des orbitales.

2. Propriétés spectroscopiques

L'intérêt porté aux propriétés spectroscopiques des lanthanides est principalement dû à la nature des orbitales 4f. C'est grâce aux transitions électroniques s'opérant au sein de ces orbitales que les lanthanides acquièrent leur luminescence. Cependant, les transitions dites f-f sont théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaire dont la règle de spin ($\Delta S = 0$), mais aussi la règle de Laporte, qui stipule que les transitions entre les orbitales de même parité ne peuvent avoir lieu ($\Delta L = \pm 1$).⁵ Ces interdictions sont toutefois atténuées par le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels.¹¹⁻¹³ De cela, en résulte un faible coefficient d'extinction molaire ($\epsilon < 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et un temps de vie de luminescence relativement long allant de la microseconde jusqu'à la milliseconde pour les ions terbium (Tb(III)) et europium (Eu(III)).¹³

La configuration électronique des orbitales 4f joue un rôle important dans l'émission de luminescence des lanthanides avec la présence de micro-états dégénérés liés à la répartition des électrons (**Figure I-3**). Une levée de dégénérescence s'opère une première fois au sein des orbitales 4f sous l'effet des répulsions électroniques qui correspond au phénomène d'interaction coulombienne. Puis une seconde levée de dégénérescence est ensuite effectuée du fait du couplage spin-orbite. L'ion libre est décrit avec les termes $^{2S+1}L_J$ où S est le nombre quantique de spin, $2S+1$ la multiplicité de spin, L, le moment orbitalaire total et J, le moment angulaire total (J variant de

$|L-S|$ à $|L+S|$)ⁱ. Un dernier éclatement intervient par l'intermédiaire d'un couplage entre les électrons et le champ cristallin. Cet éclatement est moindre que les précédents car il provient de la proximité au noyau des orbitales 4f et de la protection de ces électrons face aux perturbations extérieures.

Ces différents couplages et interactions ont été étudiés et ont permis l'établissement du diagramme d'énergie de chaque ion lanthanide (**Figure I-4**).¹⁴⁻¹⁸

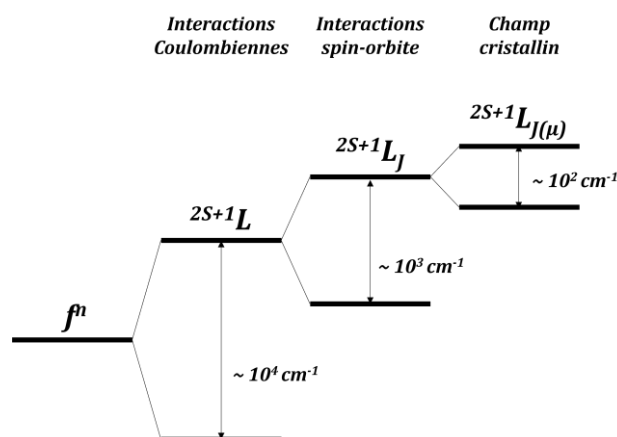


Figure I-3. Eclatement des niveaux d'énergie des orbitales 4f des lanthanides.

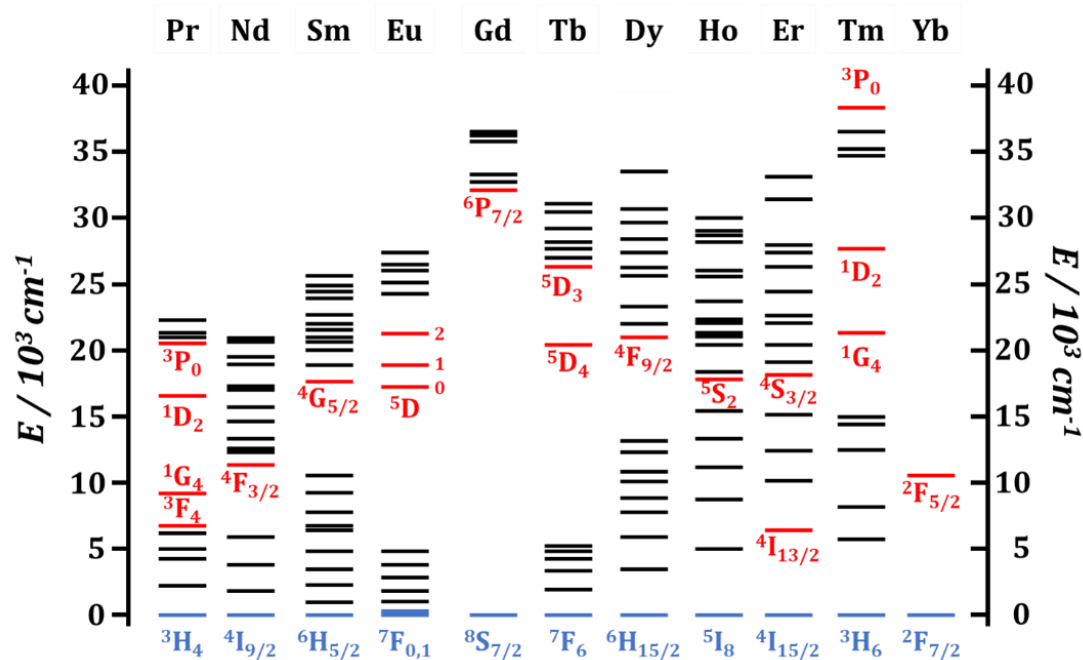


Figure I-4. Diagramme d'énergie partiel des ions Ln(III) émetteurs. (Lignes rouges : niveaux principaux émetteurs ; lignes bleues : niveaux fondamentaux).¹⁹

ⁱ Le niveau d'énergie le plus stable sera attribué à un $J = |L - S|$ si le remplissage de la couche est inférieur à la moitié des électrons ; $J = |L + S|$ si le remplissage de la couche est supérieur à la moitié des électrons et $J = S$ si le remplissage de la couche est égal à la moitié des électrons.

Grâce à la protection de ces orbitales de l'environnement extérieur et sous l'effet du couplage spin-orbite mentionné précédemment, chaque ion lanthanide, possède une émission caractéristique avec des raies d'émission fines. A l'exception de l'ion lanthane (La(III)) et de l'ion lutécium (Lu(III)) qui sont spectroscopiquement silencieux et du prométhium radioactif. Ces émissions vont de l'ultra-violet (l'UV) au proche infrarouge (NIR) (**Figure I-5**). La signature spectrale des ions Ln(III) est un avantage considérable qui permet de faire aisément la distinction entre les lanthanides et les autres chromophores ou complexes de métaux de transitions dont l'émission présente des bandes larges.

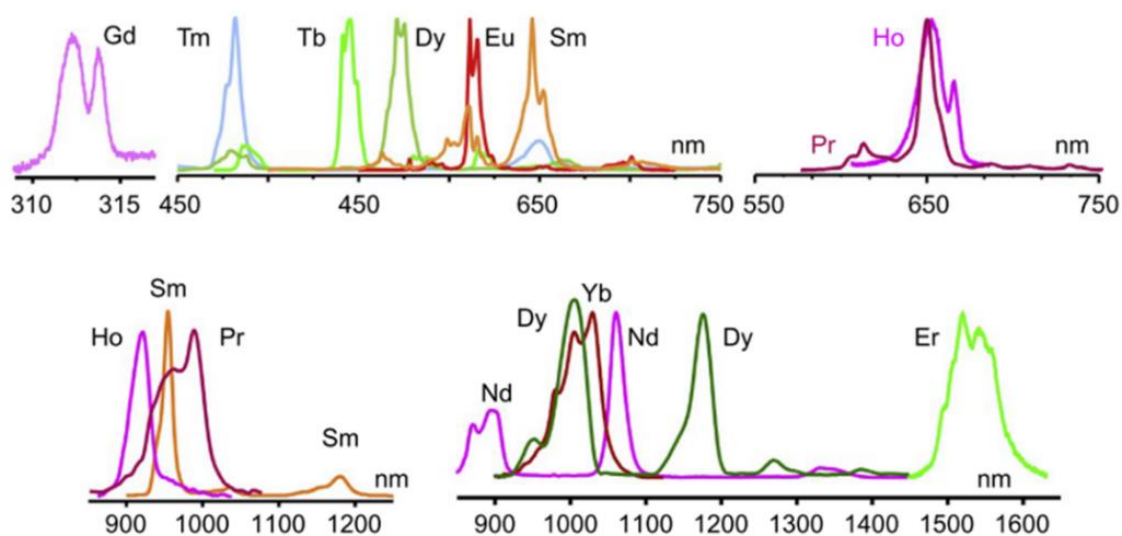


Figure I-5. Spectre d'émission des ions Ln(III). Les intensités sont normalisées sur le maximum d'émission.⁵

C. La luminescence des lanthanides

1. Rappels sur la luminescence

La luminescence se définit comme une émission spontanée de radiation d'une espèce excitée électroniquement ou vibrationnellement et qui n'est pas en équilibre avec son environnement.²⁰ Pour un composé organique soumis à une photo-excitation, celui-ci passe d'un état fondamental S_0 à un état excité S_1 instable. Ce dernier se désexcite en retournant vers l'état fondamental soit par des voies non radiatives, par l'intermédiaire des vibrations des molécules, soit par émission spontanée d'un photon. Ce dernier phénomène est appelé photoluminescence.^{21,22} L'excitation et l'émission sont deux processus majeurs dans le phénomène de luminescence et sont illustrés par le diagramme de Jablonski (**Figure I-6**).^{22,23}

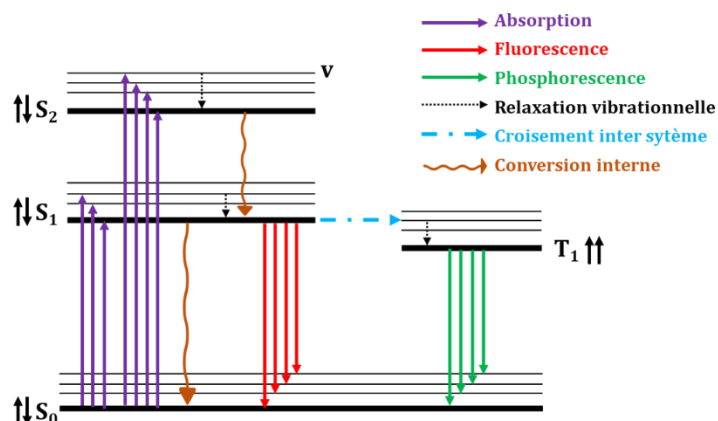


Figure I-6. Diagramme de Jablonski. (S : état singulet ; T : état triplet ; v : niveaux vibrationnels).

a. L'excitation

Un composé peut absorber un photon dont la fréquence correspond à la différence d'énergie, ΔE , entre le niveau fondamental et l'un de ses niveaux supérieurs, (avec $\Delta E = h\nu$; h correspondant à la constante de Planck et ν à la fréquence du photon). Lorsque c'est le cas, l'un des électrons de l'état fondamental est promu vers l'un des niveaux supérieurs et mène à un état excité par réarrangement des électrons dans les orbitales.

L'absorption d'un composé en solution, noté A , définit sa capacité à absorber des photons à une certaine longueur d'onde. Elle est proportionnelle au coefficient d'extinction molaire ε_λ (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et est déterminée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_{0,\lambda}}{I_\lambda} \right) = \varepsilon_\lambda \times l \times C \quad (\text{I-1})$$

$I_{0,\lambda}$ et I_λ correspondent à l'intensité du faisceau entrant et sortant à la longueur d'onde λ , respectivement, l est la distance du chemin optique (en cm) et C est la concentration de l'espèce absorbante (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou M).

b. La désexcitation

Lors de la désexcitation, une partie de l'énergie peut être transférée de manière non-radiative entre les états vibrationnels S_1 et l'état fondamental S_0 , impliquant des échanges avec l'environnement de l'espèce (collision avec les molécules de solvants, échange vibrationnel avec les molécules environnantes à l'état solide).

Une autre partie de l'énergie est quant à elle transférée de manière radiative et correspond à deux mécanismes qui se différencie par leurs temps caractéristiques :

- **La fluorescence** résulte de l'émission d'un photon associé à un retour sans changement de spin de l'état singulet S_1 vers un niveau vibrationnel de l'état fondamental S_0 . La durée de vie de l'état excité est comprise entre 10^{-12} et 10^{-6} s.

▪ **La phosphorescence** implique quant à elle une inversion de spin du niveau S_1 vers le niveau triplet T_1 , appelée croisement inter système, d'une durée de 10^{-8} s. Ce transfert est théoriquement interdit mais est favorisé par la présence d'atomes lourds comme les lanthanides. Il s'en suit une relaxation du niveau T_1 vers l'état fondamental S_0 qui est plus lente (10^{-6} à 10 s) car elle implique des états de multiplicités de spin différentes ce qui est théoriquement interdit par la règle de spin ($\Delta S = 0$).

c. Le rendement quantique de luminescence et le temps de vie

Le rendement quantique et le temps de vie sont des paramètres caractéristiques de l'état excité d'une molécule.

i. Le rendement quantique de luminescence

Le rendement quantique de luminescence, Φ , correspond au ratio entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés et permet de déterminer l'efficacité du processus de luminescence.

$$\Phi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{n_{hvem}}{n_{hvabs}} \quad (I-2)$$

Le nombre de photons émis est relié à l'intégrale du spectre d'émission multiplié par un facteur B qui dépend de la configuration optique du spectromètre utilisé.

$$n_{hvem} = B \times \int I_{em} d\lambda \quad (I-3)$$

Le nombre de photons absorbé correspond au ratio entre l'intensité de la lumière absorbée et l'énergie d'un photon à une longueur d'onde donnée.

$$n_{hvabs} = \frac{I_{0,\lambda} - I_{\lambda}}{h\nu} = (I_{0,\lambda} - I_{\lambda}) \times \frac{\lambda}{hc} \quad (I-4)$$

Où, c correspond à la vitesse de la lumière dans le vide. Dans la pratique, l'intensité I devrait être remplacée par l'irradiance P , qui est la puissance lumineuse reçue par intervalle de longueur d'onde.^{22,24} $I_{0,\lambda}$ et I_{λ} sont donc remplacés par $P_{0,\lambda}$ et P_{λ} (équation (I-5)).

$$n_{hvabs} = \frac{\lambda}{hc} \times (P_{0,\lambda} - P_{\lambda}) \quad (I-5)$$

En appliquant la loi de Beer-Lambert pour des solutions diluées optiquement ($A = \varepsilon_\lambda lC < 0,05$), l'équation suivante est obtenue :

$$n_{hvabs} = \frac{\lambda}{hc} \times P_{0,\lambda} (1 - \exp[-2,3\varepsilon_\lambda lC]) \quad (I-6)$$

En utilisant le développement de Taylor pour les solutions diluées (équation (I-7)), l'équation (I-8) est obtenue.

$$1 - \exp[-2,3\varepsilon_\lambda lC] = 2,3\varepsilon_\lambda lC \quad (I-7)$$

$$n_{hvabs} \approx 2,3 \frac{\lambda \varepsilon_\lambda lC}{hc} P_{0,\lambda} \quad (I-8)$$

L'équation (I-2) peut donc être réécrite :

$$\Phi = \frac{Bhc \int I_{em} d\lambda}{2,3\varepsilon_\lambda lC \lambda P_{0,\lambda}} \quad (I-9)$$

La valeur du rendement quantique peut être obtenue par méthode comparative avec une référence dont le rendement quantique est connu, Φ_{ref} .^{25,26} Cette méthode s'appuie sur le fait que deux composés, d'absorbance identique à une longueur d'onde λ , absorbent le même nombre de photons. Si le solvant de la référence et celui du composé ne sont pas les mêmes, une correction pour l'indice de réfraction du solvant de la solution, n_r , doit être introduite. Cette correction est due au fait que la fluorescence est réfractée à la surface séparant la solution et l'air.^{22,27} En reprenant l'équation (I-9), le rendement quantique d'un composé peut être obtenu avec l'équation suivante :

$$\Phi_x = \Phi_{ref} \times \frac{n_{r,x}^2}{n_{r,ref}^2} \times \frac{\int I_x(\lambda) d\lambda}{\int I_{ref}(\lambda) d\lambda} \times \frac{P_{0,\lambda_{ex},ref}}{P_{0,\lambda_{ex},x}} \times \frac{A_{\lambda_{ex},ref}}{A_{\lambda_{ex},x}} \quad (I-10)$$

Où x et ref désignent respectivement le composé et la référence ; $I(\lambda)$, correspond à l'intensité d'émission et $A_{\lambda_{ex}}$, à l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde de l'excitation. Ces différents paramètres peuvent être obtenus par mesure du spectre d'absorption et d'émission du composé et de la référence. Les mesures doivent être effectuées dans les mêmes conditions (fentes d'excitation et d'émission, temps d'acquisition, fenêtre d'acquisition) pour que l'équation soit valable. Les puissances lumineuses peuvent être considérées comme équivalentes à condition que la dépendance de l'intensité de la lampe par rapport à la longueur d'onde ainsi que l'efficacité du monochromateur d'excitation soient corrigées.²² $P_{0,\lambda_{ex}}$ sera alors considérée comme identique aux

longueurs d'onde d'excitation du composé et de la référence. Il est aussi nécessaire que les solutions utilisées soient diluées ($A < 0,05$) pour que le développement de Taylor appliqué reste valable.

ii. Le temps de vie de luminescence

Le temps de vie de luminescence noté τ ou τ_{obs} , est lié à la décroissance de la concentration des molécules excitées $[X^*]$ (équation (I-11)), avec $k_{obs} = 1/\tau_{obs}$.

$$\frac{d[X^*]}{dt} = -k_{obs}[X^*] \quad (I-11)$$

La résolution de l'équation différentielle (I-11) conduit à une décroissance exponentielle en fonction du temps et s'exprime selon l'équation (I-12) sachant que l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration.²²

$$I_F(t) = I_{F,0} e^{-(t/\tau_{obs})} \quad (I-12)$$

$I_{F,0}$ et I_F correspondent respectivement à l'intensité de fluorescence après l'excitation et à celle mesurée à un temps t . Le temps de vie de luminescence est alors défini par le temps nécessaire pour que l'intensité de fluorescence décroît jusqu'à $1/e$ de l'intensité initiale.^{22,28}

2. Les voies de sensibilisation

Les lanthanides possèdent un faible coefficient d'extinction molaire ($\epsilon < 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).^{3,13} Leur luminescence est difficilement accessible par excitation directe de leur principale bande d'absorption, en solution diluée, à moins d'utiliser des sources d'excitation très puissantes tels que les LASERS (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).²⁶ Il est cependant possible de passer outre cette excitation directe en utilisant une voie indirecte, l'effet d'antenne.

a. L'effet d'antenne

L'excitation indirecte des lanthanides peut se faire par l'utilisation de chromophores organiques conjugués constituant un ligand dont le coefficient d'extinction molaire est beaucoup plus élevé. Il leur est donc possible d'absorber un nombre conséquent de photons lorsqu'ils sont excités. Ces photons sont ensuite transférés vers les niveaux d'énergies supérieurs des lanthanides, portant ces derniers à leur état excité. Le retour à l'état fondamental se traduit par l'émission caractéristique des lanthanides. Ce processus appelé effet d'antenne est l'une des principales voies de sensibilisation des lanthanides (**Figure I-7**).

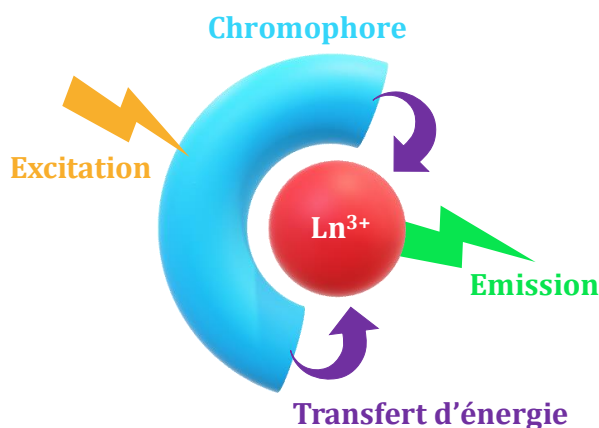


Figure I-7. Principe de l'effet d'antenne.

Cette voie de sensibilisation suit un mécanisme en 4 étapes (**Figure I-8**Figure). Dans un premier temps, les chromophores organiques absorbent un photon menant à un niveau d'énergie supérieur singulet S_1 ($^1\pi\pi^*$). S'en suit un croisement inter système conduisant à l'état triplet T_1 ($^3\pi\pi^*$). Le transfert d'énergie vers les états excités des lanthanides s'opère généralement depuis cet état triplet. Le mécanisme se conclut par la relaxation des états excités des lanthanides à travers un processus radiatif conduisant à l'émission de lumière. Le ligand utilisé est considéré comme adapté si le transfert inter système permet le peuplement efficace de l'état excité T_1 et si un bon transfert d'énergie a lieu vers les états excités des lanthanides.

Le transfert vers les états excités du lanthanide est possible si le chromophore est suffisamment proche de l'ion dans l'espace. Le niveau d'énergie T_1 du ligand doit aussi être en adéquation et correctement positionné par rapport à l'état excité du lanthanide étudié. Si la différence d'énergie entre les deux est importante, le transfert d'énergie ne pourra pas s'opérer et seule sera visible l'émission du ligand. Au contraire, si elle est faible un retour de l'énergie vers l'état T_1 du ligand peut avoir lieu. Une étude menée par Martti Latva et ses collaborateurs a montré que le transfert d'énergie était irréversible à partir d'une différence d'énergie supérieure à 1850 cm^{-1} pour des complexes de Tb(III) .²⁹ Pour des complexes d' Eu(III) , le transfert a été déterminé comme efficace par cette même étude, pour une différence d'énergie entre l'état triplet du ligand et le niveau 5D_0 de l'ion Eu(III) comprise entre 2500 et 2800 cm^{-1} ou entre 4000 et 6000 cm^{-1} du fait que les niveaux 5D_1 et 5D_2 puissent accueillir l'énergie.¹³

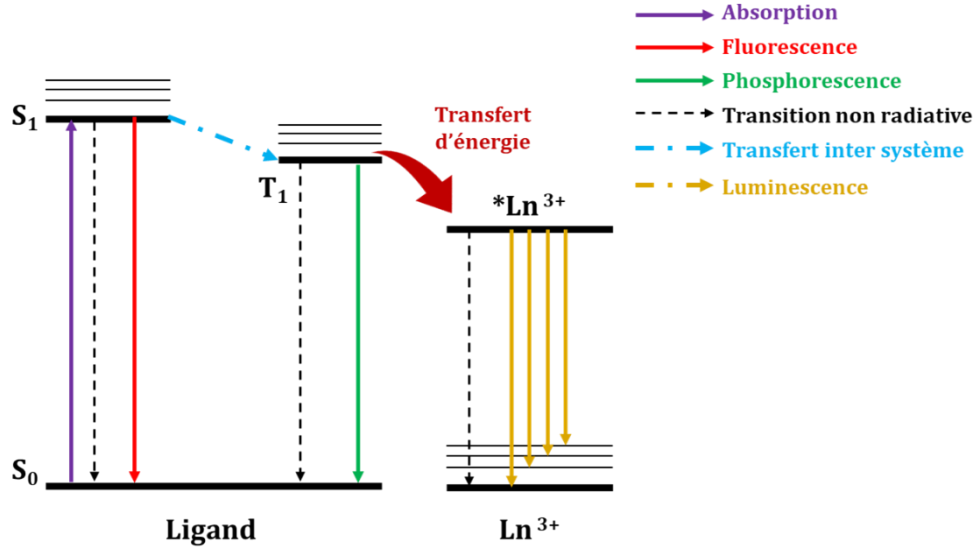


Figure I-8. Diagramme de Jablonski présentant le mécanisme de l'effet d'antenne.

L'efficacité de sensibilisation de l'antenne, notée η_{sens} , est reliée au rendement quantique global Φ_{ov} parfois noté Φ_{Ln}^L et au rendement quantique intrinsèque de l'ion Ln Φ_{Ln} . Ces rendements correspondent respectivement à l'efficacité de la luminescence de l'ion Ln(III) par excitation du ligand et par excitation directe du lanthanide.

$$\Phi_{Ln}^L = \eta_{sens} \times \Phi_{Ln} \quad (I-13)$$

Φ_{Ln}^L est déterminé expérimentalement par l'utilisation de l'équation (I-10), tandis que Φ_{Ln} implique le temps de vie de l'état excité du lanthanide τ_{obs} et le temps de vie radiatif τ_{rad} au travers de l'équation suivante :

$$\Phi_{Ln} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (I-14)$$

Avec $k_{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}}$

Et $k_{rad} + k_{nr} = \frac{1}{\tau_{obs}}$

k_{rad} est la constante de vitesse des processus radiatifs, et k_{nr} la constante de vitesse des processus non-radiatifs. τ_{obs} est relié à l'équation (I-12) et est obtenu expérimentalement. Quant à τ_{rad} , il peut être déterminé en utilisant l'équation modifiée d'Einstein (équation (I-15)) dans le cas où le spectre d'absorption $\varepsilon_{\lambda}(\tilde{\nu})$ correspondant à la transition impliquée est connu.^{1,30,31} Pour les lanthanides, τ_{rad} est compris entre une dizaine de microsecondes (μs) et une dizaine de millisecondes (ms).³²

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 2303 \times \frac{8\pi c n_D^2 \tilde{\nu}^2 (2J+1)}{N_A (2J'+1)} \times \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (I-15)$$

N_A correspond au nombre d'Avogadro ; c , à la vitesse de la lumière dans le vide (en cm.s^{-1}) ; $\tilde{\nu}$, au barycentre de la transition (en cm^{-1}) ; n_r , à l'indice de réfraction du milieu ; $\varepsilon(\tilde{\nu})$, au spectre d'absorption de la transition ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et J et J' , aux nombres quantiques de l'état fondamental et de l'état excité, respectivement. L'équation (I-15) peut être simplifiée dans le cas de l'euporium en utilisant son spectre d'émission en haute résolution, du fait que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ est la seule à provenir d'une transition dipolaire purement magnétique et est considérée comme indépendante de l'environnement.³¹

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{0 \rightarrow 1} n_r^3 \left(\frac{I_{tot}}{I_{0 \rightarrow 1}} \right) \quad (I-16)$$

$A_{0 \rightarrow 1}$ correspond à la probabilité d'émission spontanée de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; n_r , à l'indice de réfraction du milieu ; I_{tot} et $I_{0 \rightarrow 1}$, à l'intensité totale de l'émission et à l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, respectivement.

b. Les mécanismes de transfert d'énergie (Dexter et Förster)

Pour permettre le transfert d'énergie de l'état triplet du ligand vers les états excités des lanthanides, deux mécanismes, celui de Dexter³³ et celui de Förster³⁴ ont été proposés (*Figure I-9*).

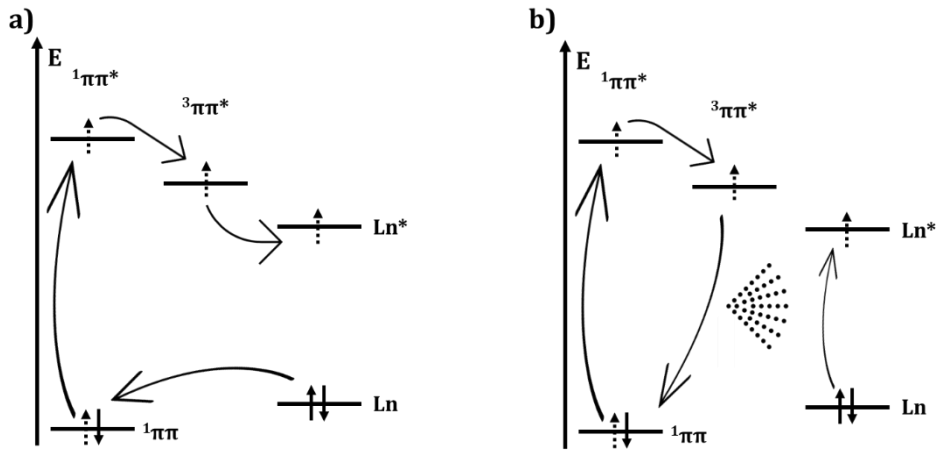


Figure I-9. Représentation du mécanisme a) de Dexter et b) de Förster.¹²

Le premier consiste en un double échange électronique entre le ligand et l'ion. Une fois l'état triplet du ligand atteint, un transfert d'électron est effectué vers l'un des états excités du lanthanide. Dans le même temps, un second transfert s'opère du niveau occupé de plus haute

énergie du lanthanide vers l'état fondamental du ligand. Ce transfert requiert un recouvrement des orbitales moléculaires entre les deux composés.

Le mécanisme de Förster repose sur un couplage entre les moments dipolaires de l'état T_1 du ligand et celui des orbitales 4f des lanthanides. Une fois l'état T_1 atteint, il se désexcite vers l'état fondamental et le moment dipolaire associé interagit avec celui des orbitales 4f entraînant le passage à l'état excité du lanthanide. Ce mécanisme s'applique pour des distances pouvant atteindre des dizaines d'Ångström.^{35,36}

3. Déplacement de Stokes et d'Anti-Stokes

L'émission obtenue par l'intermédiaire de ces voies de sensibilisation est observée à une énergie plus faible que celle de l'excitation. Il est observé pour la première fois par George Gabriel Stokes et correspond à la différence entre la longueur d'onde maximale de l'énergie absorbée et celle de l'énergie émise (**Figure I-10**).³⁷ Il est toutefois possible que les photons émis aient une énergie plus élevée que les photons absorbés. Cela est notamment le cas des bandes peuplées thermiquement comme les bandes latérales dans l'effet Raman dont l'énergie d'émission est légèrement plus élevée que celle qui est absorbée.^{38,39} Ce déplacement est décrit comme anti-Stokes (**Figure I-10**). Dans certains cas, un second photon peut être absorbé par la molécule afin d'atteindre des états excités plus hautes énergies (**Figure I-11**). L'émission, sous la forme d'un photon, possède alors une énergie plus élevée que celle de l'excitation et la différence d'énergie est plus importante que celle due aux peuplements thermiques des états excités (entre 10 et $100 \times kT$). Ce phénomène est appelé upconversion ou conversion ascendante de photons.

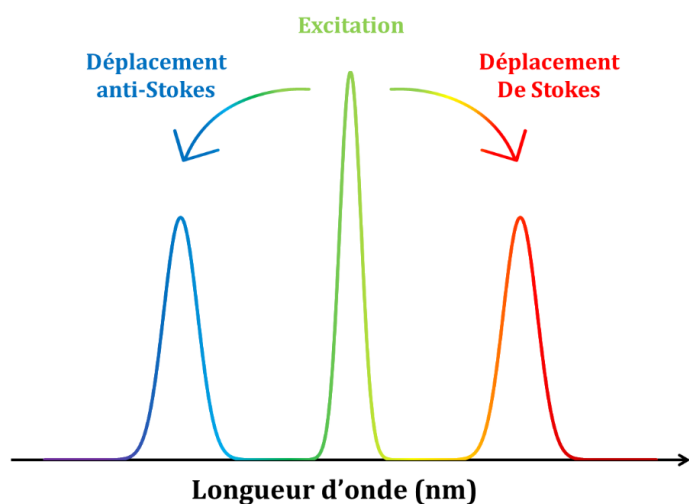


Figure I-10. Représentation des déplacements de Stokes et d'anti-Stokes.

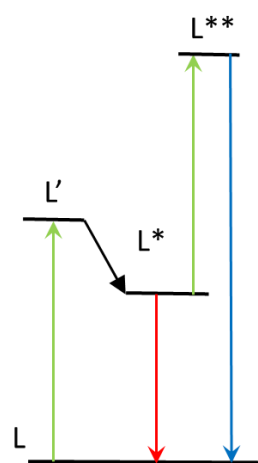


Figure I-11. Représentation du phénomène de photoluminescence (rouge) et d'upconversion (bleu).²¹

II. Le phénomène d'upconversion

A. Définition et historique de l'upconversion

L'upconversion (UC) se définit comme un procédé dans lequel deux ou plusieurs photons de faibles énergies s'additionnent de manière linéaire ou non-linéaire afin de produire un photon de plus haute énergie. L'UC appartient aux émissions de type Anti-Stokes.^{20,21,38,40} Elle permet notamment d'absorber des photons dans le proche infra-rouge (NIR) et de les restituer par la suite en photons dans le NIR de plus hautes énergies,⁴¹⁻⁴³ dans le visible (VIS),⁴⁴⁻⁴⁶ ou dans l'ultra-violet (UV).^{47,48}

Le phénomène d'UC est décrit théoriquement pour la première fois par Maria Göppert-Meyer en 1931 et sa description du phénomène d'absorption à deux photons.⁴⁹ Celui-ci consiste en l'absorption de deux photons par résonnance, permettant de peupler un état excité réel émetteur. Il est démontré expérimentalement 30 ans plus tard grâce à l'apparition de sources lumineuses, appelées MASERs (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation), suffisamment puissantes pour induire des processus optiques.^{50,51,52} En 1959, Nicolas Bloembergen évoque la possibilité de détecter et de compter des photons infra-rouges à l'aide d'un détecteur quantique par absorption successives de plusieurs photons.⁵³ Cette hypothèse est démontrée expérimentalement par le Dr. François Auzel qui a constaté qu'un transfert d'énergie est possible entre les ions Yb(III)-Er(III) et les ions Yb(III)-Tm(III).^{38,54,55} Depuis, un engouement autour de l'UC s'est créé et différentes revues présentant les principes et applications de l'UC ont été publiées.^{21,38,44,56,57}

B. Principe

1. Les mécanismes d'upconversion

Les mécanismes permettant la conversion ascendante de photons peuvent être divisés en deux catégories. D'une part, les processus d'optiques non-linéaires dont la génération de seconde harmonique,⁵⁰ l'absorption à deux photons,⁵¹ la luminescence coopérative,⁵⁸ et d'autre part les processus linéaires tels que l'absorption de l'état excité (Excited State Absorption - ESA) (**Figure I-12 - a**),⁵² l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE / Energy Transfer Upconversion - ETU) (**Figure I-12 - b**),^{54,55} la sensibilisation coopérative (Cooperative Sensitization - CS) (**Figure I-12 - c**),^{59,60} et l'avalanche de photon⁶¹⁻⁶⁴. Les processus non linéaires étant basés sur des états virtuels, ils sont 5 à 8 fois moins efficaces en ordre de grandeur que les processus linéaires dont les états intermédiaires et émetteurs sont réels.^{52,53,65,66} La suite de cette partie est consacrée à la présentation des mécanismes basés sur les procédés d'optiques linéaires à l'exception de l'avalanche des photons.

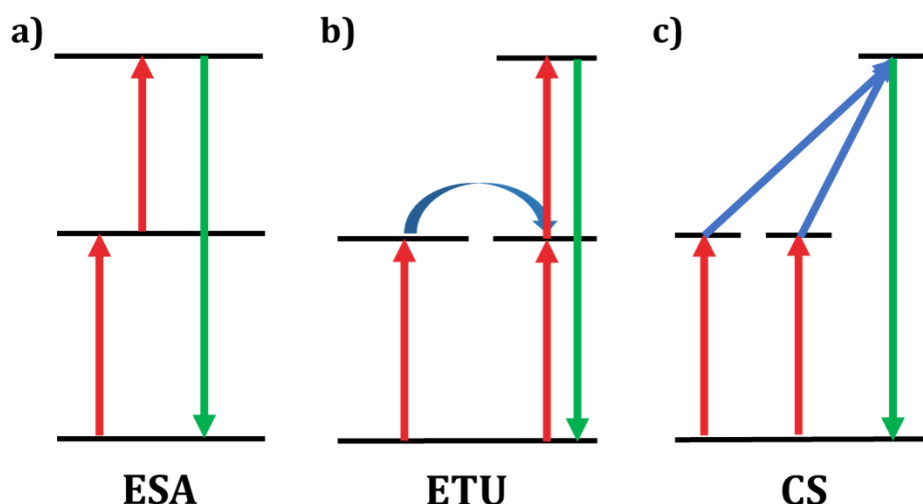


Figure I-12. Représentation des mécanismes d'UC a) Absorption de l'état excité (ESA) ; b) Addition de photons par transfert d'énergie (ETU) ; c) Sensibilisation coopérative (CS). Les lignes rouges, vertes et bleues correspondent respectivement à l'absorption, à l'émission et au transfert d'énergie.

a. L'absorption de l'état excité

Le mécanisme ESA est démontré pour la première fois en 1961 par John Porter et consiste en l'absorption successive de deux photons par un même ion.⁵² Lors de la première étape un premier photon est absorbé menant à un état excité intermédiaire. Ce processus est nommé absorption de l'état fondamental (Ground State Absorption - GSA). Il est ensuite suivi par l'absorption d'un second photon par l'état intermédiaire permettant d'atteindre un état excité émetteur de plus haute énergie.

b. L'addition de photons par transfert d'énergie

Démontré expérimentalement par le Dr. François Auzel dès 1966,^{54,55} l'ETU est similaire à celui de l'ESA étant donné qu'il consiste aussi en l'absorption successive de deux photons. La différence est que dans le cas de l'ETU, un deuxième ion est impliqué dans le processus. Après l'absorption d'un photon par le premier ion, le second absorbe à son tour un photon puis transfère l'énergie au premier. Ce transfert permet au premier d'atteindre un état excité émetteur de plus haute énergie. Ce mécanisme est celui qui confère la meilleure efficacité en UC.^{22,38}

c. La sensibilisation coopérative

La sensibilisation coopérative est démontrée expérimentalement en 1969^{21,59} et fait intervenir un troisième ion dans le processus. Dans ce cas, les deux premiers ions absorbent successivement deux photons leur permettant d'atteindre leur état excité respectif. L'énergie de ces deux états excités est ensuite transférée vers l'état excité du troisième ion dont l'énergie correspond à la somme de celles des deux premiers, et qui est à l'origine de l'émission observée.

2. Dépendance à la puissance

L'intensité de l'émission obtenue au travers de ces mécanismes, I_{UC} , est non-linéairement dépendante de P^n , où P est la puissance de la source d'excitation et n est le nombre de photons impliqué dans le processus d'UC (équation (I-17)).^{67,68} K est un coefficient dépendant du matériau.

$$I_{UC} = K \times P^n \quad (I-17)$$

L'UC faisant intervenir au moins deux électrons, il est possible de confirmer expérimentalement l'observation de l'UC en déterminant la pente entre le logarithme de l'intensité émise et celui de la puissance (équation (I-18)). L'obtention d'une valeur voisine de n permet de confirmer l'implication de n photons et donc du processus d'UC.

$$\text{Log}(I_{UC}) \propto n \times \text{Log}(P) \quad (I-18)$$

Toutefois lorsque la puissance de la source d'excitation est élevée, un effet de saturation de l'intensité est observé. La valeur de n décroît car elle est affectée par une compétition entre le processus d'UC et le temps de désexcitation de l'état intermédiaire.⁶⁹ Ainsi, l'utilisation de cette équation afin de déterminer le nombre de photons impliqué doit être effectuée à des puissances basses pour éviter cet effet de saturation.

3. Conditions d'obtention de l'upconversion

La réussite des mécanismes permettant l'UC s'accompagne de certaines conditions que doivent satisfaire les ions utilisés et les systèmes développés.

Hormis le cas du mécanisme d'ESA, qui ne nécessite qu'un seul ion pour être réalisé, les autres mécanismes nécessitent la présence de donneurs d'énergie qui ont pour rôle d'absorber les photons. L'énergie de ces photons est ensuite accumulée par un accepteur qui les restitue en émission. Pour ce faire, la distance intermétallique entre le donneur et l'accepteur d'énergie doit être suffisamment faible pour permettre le transfert d'énergie. Il a été montré par le Dr. François Auzel que l'émission d'UC était observée pour des systèmes où la distance entre les ions donneurs et accepteurs était voisine de 5 Å.⁷⁰

De plus, pour permettre l'ascension des photons vers des états excités de plus hautes énergies, le diagramme d'énergie des ions impliqués dans le processus doit être constitué de plusieurs niveaux d'énergie. Ce prérequis n'est cependant pas applicable au mécanisme de sensibilisation coopérative dans lequel l'énergie de l'état excité de l'accepteur correspond à la somme des énergies des états excités de l'ion donneur.

La troisième condition est que les états excités intermédiaires doivent avoir un temps de vie relativement long pour permettre l'ascension des niveaux d'énergies avant que ceux-ci ne retournent à l'état fondamental. Cette condition est particulièrement importante pour la réussite de l'UC étant donné qu'un ion à son état excité peut être désactivé par des transitions non-radiatives.^{66,71}

4. Les transitions non-radiatives

Les transitions non-radiatives surviennent lorsque l'état excité d'un ion interagit avec l'environnement et transfère son énergie, ou une partie, vers celui-ci. Si ce processus est très important, un rapide dépeuplement de l'état excité est observé. Le transfert d'énergie vers des niveaux supérieurs s'en retrouve limité (**Figure I-13 - a**).

A l'état solide, ces transitions non-radiatives interviennent en présence de quasi-particules, appelées phonons, dont l'énergie correspond à celle de la matrice choisie pour la conception de ces systèmes.⁷² Le choix de la matrice est donc capital pour limiter les transitions non radiatives. L'utilisation de verre phosphaté dopé par l'ion Yb(III), par exemple, permet d'obtenir un temps de vie de luminescence allant jusqu'à la milliseconde.⁷³

A l'échelle moléculaire en solution, ces transitions non-radiatives sont dues aux interactions avec les harmoniques de l'énergie de vibrations d'oscillateurs tels que O-H, N-H ou C-H (entre 3000 et 3500 cm^{-1}), qui sont connus comme étant des désactivateurs (ou quenchers) de luminescence.^{74,75} Ces oscillateurs sont portés par le (ou les) ligand(s) coordonné(s) au métal mais aussi par les molécules de solvant en solution. Dans le cas des complexes d'Yb(III) en solution, le temps de vie de luminescence de l'ion Yb(III), ne dépasse que très rarement la centaine de microseconde.⁷⁶

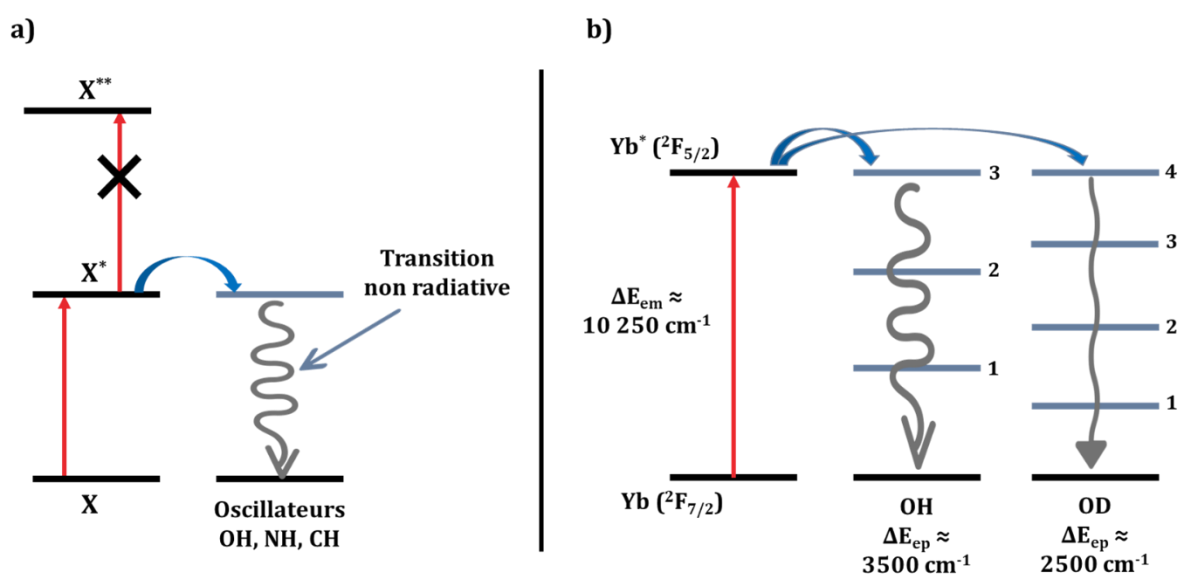


Figure I-13. a) Représentation du principe de la transition non radiative et b) exemple d'effet des transitions non radiatives sur l'ion Yb(III).

La perte d'énergie induite par ces désactivateurs dépend de l'énergie de ces derniers et a été estimée selon l'équation (I-19) :⁷⁷

$$k_{nr} = A \times \exp\left(\frac{-B \times \Delta E_{em}}{\Delta E_p}\right) \quad (I-19)$$

Où A et B sont des constantes dépendantes de la molécule ; ΔE_{em} est la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule ; ΔE_p est l'énergie du phonon ou de l'oscillateur impliqué. L'équation (I-19) montre une dépendance exponentielle de la probabilité de décroissance non-radiative en fonction de l'énergie du désactivateur. Ainsi, plus l'énergie du désactivateur est faible, plus la perte d'énergie due aux transitions non radiatives est faible. Dans le cas de la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Yb(III) dont l'énergie est de $10\,250\text{ cm}^{-1}$,³² les transitions non-radiatives sont moins importantes en présence d'oscillateurs deutérés tel que O-D car il nécessite plus d'harmoniques de la vibration de l'oscillateur pour désactiver l'état excité de l'ytterbium (**Figure I-13 - b**).

C. L'upconversion et les lanthanides

Bien que l'UC soit observable par l'utilisation de métaux de transitions comme le titane,⁷⁸ le chrome,⁷⁹⁻⁸² ou le nickel,^{83,84} la majorité des matériaux permettant l'UC impliquent les ions lanthanides. Divers systèmes ont pu voir le jour à l'état solide sous forme de cristaux, sols-gels, poudres^{38,52,54,55,78} et de nanoparticules.^{40,85-89} A l'échelle moléculaire des systèmes en solutions ont aussi été mis au point à travers des complexes de lanthanides^{81,90-94} et plus récemment des systèmes supramoléculaires.⁹⁵⁻¹⁰²

La raison du choix des ions Ln(III) réside dans leurs propriétés spécifiques évoquées plus haut dont le diagramme d'énergie à plusieurs niveaux (**Figure I-4**) et leur long temps de vie des états excités. Ces spécificités permettent aux lanthanides de remplir les conditions requises pour la réussite de l'UC.

Par exemple, l'ion Yb(III) est majoritairement utilisé en tant que donneur d'énergie du fait de son unique niveau, $^2F_{5/2}$, possédant une énergie de $10\,250\text{ cm}^{-1}$ et dont le retour à l'état fondamental entraîne une émission dans le NIR ($\approx 980\text{ nm}$).³² Les ions Tb(III) et Er(III) au contraire possèdent plusieurs niveaux d'énergies, ce qui leur permet de pouvoir accepter (pour l'ion Tb(III)), et/ou accumuler des photons pour atteindre des niveaux d'énergies supérieurs émetteurs (pour l'Er(III)).

En présence d'ions Yb(III), l'ion Tb(III) peut être sensibilisé par l'énergie de deux ions Yb(III) dans leur état excité selon le mécanisme de sensibilisation coopérative. L'énergie de l'état excité du terbium (5D_4) est environ égale à deux fois celle de l'ion Yb(III). L'ion Er(III) quant à lui peut à la fois jouer le rôle de donneur et d'accepteur. L'un de ses niveaux d'énergies est au même

niveau que celui de l'ion Yb(III) lui permettant ainsi d'absorber des photons dans le NIR et de les promouvoir vers des niveaux d'énergies supérieurs émetteurs selon le mécanisme ESA. Il est toutefois possible qu'un transfert d'énergie s'opère depuis l'ytterbium vers l'erbium suivant le mécanisme ETU.

D. Applications

Diverses applications sont possibles grâce à l'utilisation de l'UC.¹⁰³⁻¹⁰⁷ On retrouve notamment parmi elles l'imagerie par fluorescence et les cellules photovoltaïques qui seront discutés, mais aussi l'identification de contrefaçon et d'empreintes digitales, la photocatalyse et la thérapie photodynamique.

1. Imagerie par fluorescence

L'imagerie par fluorescence consiste à irradier un échantillon et à mesurer l'image obtenue par fluorescence en utilisant des sondes fluorescentes comme les complexes de lanthanides.^{32,86,108,109} Elle est notamment utilisée pour la microscopie à fluorescence qui est un outil permettant d'imager et d'étudier qualitativement la physiologie des cellules (comme les cellules cancéreuses HeLa) ou des tissus *in vitro* ou *in vivo*.¹¹⁰⁻¹¹²

Cependant, l'utilisation de telles techniques est confrontée à des problématiques que l'utilisation de l'UC permettrait de résoudre. Lors de l'interaction entre une source lumineuse et les tissus biologiques, des phénomènes d'absorption et de diffusion apparaissent, qui dépendent de la longueur d'onde de la source lumineuse. L'observation de ces phénomènes est due à la présence de composés au sein des tissus biologiques qui absorbent une partie de l'énergie de la source lumineuse et la convertissent en chaleur.¹¹³ Les principaux composés absorbant sont l'eau, l'hémoglobine (oxygénée, HbO₂, et désoxygénée, Hb) et la mélanine. La **Figure I-14** montre le spectre d'absorption de ces composés. Ceux-ci absorbent principalement dans l'UV-VIS et l'infra-rouge lointain et beaucoup moins dans le NIR, principalement entre 700 et 1900 nm. Cette plage de longueur d'onde correspond à la fenêtre de transparence biologique.^{85,114-119} L'utilisation d'une source lumineuse excitant dans cette région permet d'amoindrir l'absorption et la diffusion de ces composés. Ainsi, la faible profondeur de pénétration dans les tissus observée par l'utilisation de source lumineuse UV ou VIS se voit améliorée par l'utilisation de celle dans le NIR (**Figure I-15**).^{114,115,120}

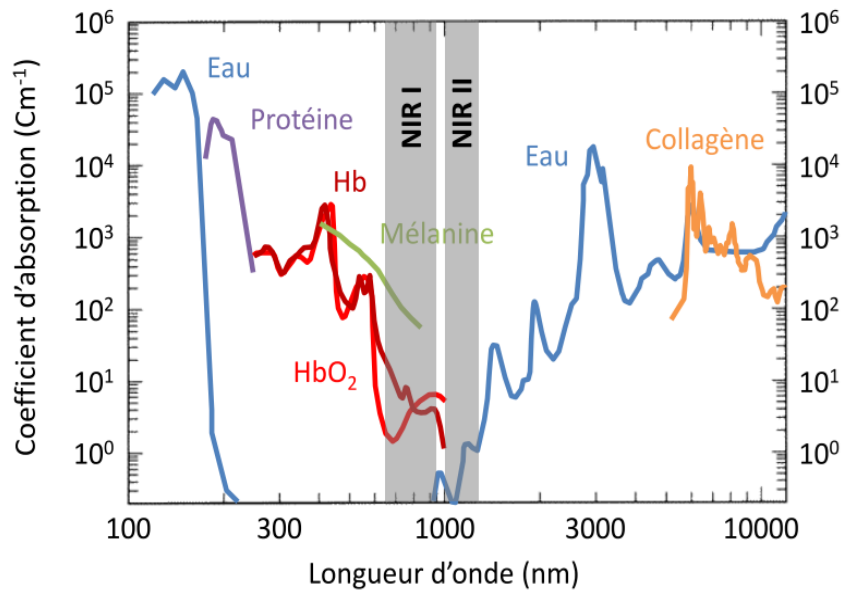


Figure I-14. Fenêtre biologique et l'absorption des principales molécules biologiques.¹¹⁸

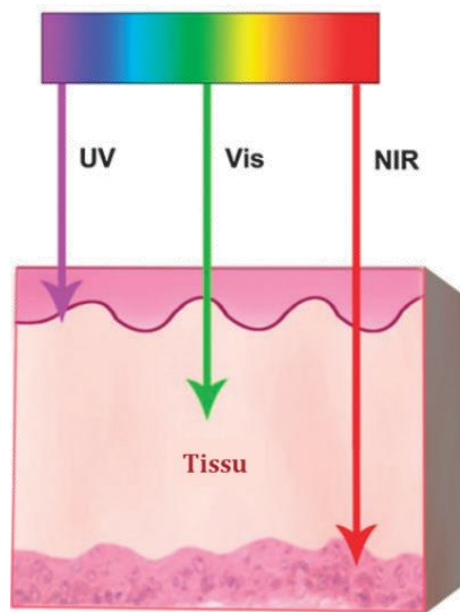


Figure I-15. Représentation de la profondeur de pénétration des sources lumineuses UV, VIS, et NIR dans le tissu.¹²¹

En plus des phénomènes susmentionnés, l'auto-fluorescence de certaines molécules présentes dans le milieu biologique (tryptophane, porphyrines, etc.) entraîne un ratio signal/bruit relativement faible lors des mesures, lorsqu'elles sont excitées par des sources lumineuses UV-VIS en comparaison à une excitation dans le NIR.^{86,122-124}

Ainsi, la possibilité d'exciter dans le NIR et d'émettre dans le VIS ou le NIR offerte par le processus d'UC, en fait un excellent candidat pour les applications en imagerie biomédicale.^{86,87,125,126}

2. Cellules photovoltaïques

Du fait de son abondance naturelle, la conversion de l'énergie solaire en électricité est une cible de choix pour faire face à la baisse de quantité des énergies fossiles. Les cellules photovoltaïques permettant la conversion de l'énergie solaire sont majoritairement constituées de semi-conducteurs de silicium cristallin. Celui-ci possède un faible écart entre sa bande de valence et sa bande de conduction et permet une absorption des photons jusqu'à 1100 nm. Malgré cela, la majeure partie des cellules solaires utilisées absorbe moins de 50% des photons émis par le rayonnement solaire délaissant majoritairement les photons de faibles énergies (**Figure I-16**).

De ce fait, l'efficacité des panneaux commerciaux est relativement faible et est comprise entre 15 et 20%.¹²⁷ Cette efficacité s'accroît avec l'utilisation des perovskites, dont l'utilisation est moins coûteuse, atteignant une efficacité de 25%.¹²⁸ L'utilisation de l'UC pour des applications en photovoltaïques est étudiée en vue d'accroître l'efficacité des panneaux. Le processus permettra de convertir les photons perdus de faibles énergies en photons de hautes énergies absorbables par les matériaux existant. Un couplage entre ces matériaux et ceux permettant l'UC est proposé (**Figure I-17**).¹²⁹⁻¹³² Les photons NIR non retenus par la cellule photovoltaïque sont absorbés par le matériau d'UC. Celui-ci émettra des photons VIS qui seront ensuite captés par la cellule. Ce système permettrait en théorie d'atteindre une efficacité de près de 40%.¹³³

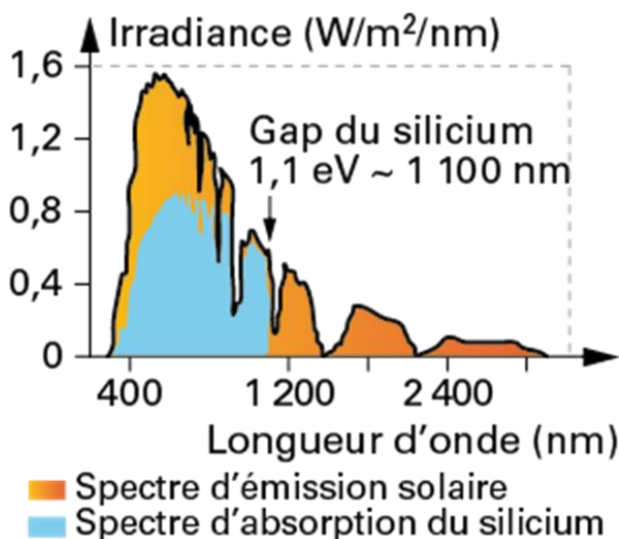


Figure I-16. Spectre d'émission solaire et d'absorption du silicium.

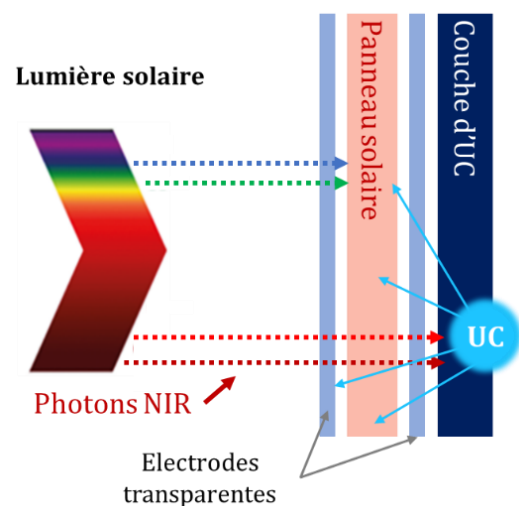


Figure I-17. Représentation d'un panneau solaire amélioré par l'UC.¹³²

III. Optimisation de l'efficacité d'upconversion à l'échelle moléculaire en solution

Les différents matériaux pour l'UC possèdent des efficacités diverses et les recherches pour leur optimisation, particulièrement ceux à l'échelle moléculaire, en solution, s'accroissent au fil des années pour répondre à des questions fondamentales sur leur fonctionnement et potentiellement aux demandes des applications susmentionnées.

A. Des systèmes solides, aux assemblages supramoléculaires

Depuis les découvertes expérimentales du Dr. François Auzel, les systèmes utilisés pour l'UC n'ont cessé d'évoluer. De ceux à l'état solide et cristallins,^{38,78} en passant par des composés amorphes¹³⁴ et des nanomatériaux,⁴⁰ ces systèmes sont maintenant retrouvés à l'échelle moléculaire.²¹

L'efficacité de ces systèmes lors du processus d'UC est déterminée par la valeur de leur rendement quantique de luminescence (Φ). Pour rappel, le rendement quantique correspond au ratio entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés et est déterminé en utilisant l'équation (I-10). Les meilleurs rendements quantiques d'upconversion (Φ_{UC}) sont détenus par les composés à l'état solide ainsi que les nanoparticules grâce à leur fort taux de dopage, à la proximité des ions utilisés mais aussi au faible impact des transitions non-radiatives. Des valeurs allant jusqu'à 10^{-1} ont été obtenues.^{129,135,136}

A l'opposé, les systèmes à l'échelle moléculaire ont des rendements quantiques relativement faibles. En cause, le faible dopage en ions et la forte influence des transitions non radiatives portées par les molécules de solvant et des ligands. Ce dernier point, agissant sur le temps de vie de l'état excité de l'ion donneur d'énergie, limite la réussite de l'UC et minimise le rendement quantique pour les systèmes à l'échelle moléculaire, particulièrement en solution. En plus de l'utilisation des lanthanides dont le temps de vie de l'état excité est long, différentes pistes sont envisagées pour limiter cette influence : (i) l'utilisation de ligands polydentés permettant de couvrir entièrement la première sphère de coordination de l'ion Ln(III) ; et (ii) le remplacement des oscillateurs CH, NH, OH du ligand et/ou du solvant par leur homologue deutéré (CD, ND, OD) ou par des liaisons CF dont l'énergie de vibration est plus faible.²¹ Des complexes de lanthanides ont ainsi été conçus et ont permis d'obtenir un rendement quantique de 8×10^{-9} .⁹⁴ Malheureusement, la nucléarité de ces complexes est relativement faible avec une implication maximale de deux ions et la formation de dimère.¹³⁷

Le Dr. François Auzel a montré, à l'état solide, que l'efficacité d'UC est proportionnelle à la concentration en ions donneurs, N_D^2 , et la probabilité de transfert d'énergie du donneur à l'accepteur W_{DA}^2 , (équation (I-20)).³⁸

$$\Phi_{UC} \propto N_D^2 W_{DA}^2 \quad (I-20)$$

L'augmentation de N_D^2 peut être atteinte en augmentant le nombre d'ions donneurs autour d'un ion accepteur. Cette hypothèse est liée à la présence de l'effet cluster observé à l'état solide.^{70,138} A l'échelle moléculaire, cet effet peut être obtenu par modification du ligand ou par l'introduction d'interactions secondaires permettant d'obtenir l'architecture désirée qui permet la proximité des ions donneurs et accepteurs.

En ce qui concerne l'efficacité de transfert du donneur à l'accepteur, celle-ci peut être décrite par l'équation (I-21), qui émane de la théorie de Förster (I.C.2.b) :³⁴

$$W_{DA} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (I-21)$$

R_0 est la distance de Förster à laquelle la probabilité d'émission et de transfert d'énergie sont équivalentes et r est la distance entre le donneur et l'accepteur (D-A). Ainsi, une distance plus faible entre le donneur et l'accepteur augmente le transfert d'énergie sachant que R_0 ne dépasse que rarement quelques Å pour des paires D-A constituées de deux ions Ln(III).¹³⁹

En plus de la réduction de l'impact des transitions non radiatives, l'efficacité de l'UC peut être améliorée en agissant sur la concentration en ions donneurs et leur distance avec les ions accepteurs. Pour ce faire, les recherches se sont portées davantage sur des assemblages supramoléculaires.

Le Pr. Claude Piguet et ses collaborateurs sont les premiers à proposer une telle architecture en proposant un système hétéro-trinucléaire constitué de deux ions donneurs (Cr(III)) et d'un ion accepteur (Er(III)) (**Figure I-18**).^{80,95} Ce système fut le premier impliquant le mécanisme ETU à l'échelle moléculaire. Malheureusement, le transfert d'énergie fut faible à cause d'une distance moyenne D-A élevée (8,8 Å). Plus récemment, le Dr. Loïc Charbonnière et ses collaborateurs proposèrent un assemblage composé de deux complexes d'Er(III) relié par un atome de fluor.⁹⁶ Cet assemblage supramoléculaire permit l'observation pour la première fois de l'UC dans l'eau selon le mécanisme d'ESA. Par la suite, ils ont mis au point des assemblages supramoléculaires constitués de complexes d'Yb(III) associés à un, deux ou trois ions Tb(III).^{97,98} L'UC a pu être observée par excitation des ions Yb(III) suivant le mécanisme de sensibilisation coopérative. Cela a ainsi permis d'atteindre un rendement quantique de 1.4×10^{-8} (**Figure I-19**).⁹⁸

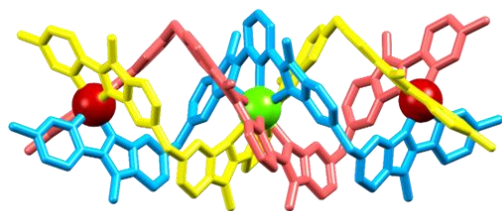


Figure I-18. Représentation du complexe hétéro-trinucléaire $[\text{ErCr}_2\text{L}_3]^{9+}$.^{80,95} (Code couleur : Cr - rouge ; Er - vert).

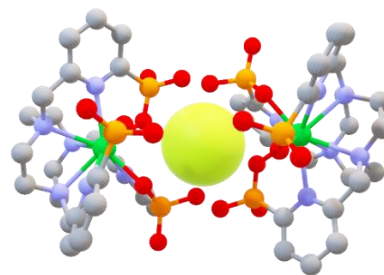


Figure I-19. Représentation de l'assemblage supramoléculaire entre deux complexes $[\text{YbL}]$ et un ion Tb(III) .⁹⁸ (Code couleur : Yb - vert ; Tb - vert clair ; C - gris ; O - rouge ; N - lavande ; P - orange).

B. Les architectures étudiées

Dans la dynamique des travaux de l'équipe sur les assemblages supramoléculaires, mon projet de thèse a pour but l'étude de nouveaux systèmes dans l'intention d'optimiser leur efficacité et d'améliorer leur rendement quantique d'UC. Pour atteindre cet objectif, les architectures étudiées seront principalement constituées d'ions Yb(III) et Tb(III) formant des systèmes hétéropolynucléaires permettant l'observation de l'UC selon le mécanisme de sensibilisation coopérative. Le choix s'est porté sur l'ion Tb(III) dans le rôle de l'accepteur, du fait du long temps de vie de son état excité, qui facilite l'observation de l'UC en solution.

Le chapitre II de ce manuscrit traitera d'un assemblage hétéronucléaire entre des complexes d'Yb(III) et des ions Tb(III), similaire à celui évoqué précédemment (**Figure I-19**), en vue d'appréhender le processus d'UC mis en jeu. Dans le chapitre III, des complexes nonanucléaires, dits clusters et constitués de différents ratios d'ions Yb(III) et Tb(III), seront analysés et optimisés afin d'en tirer la meilleure efficacité possible. L'étude de ces complexes engendra l'observation du mécanisme de luminescence coopérative pour la première fois à l'échelle moléculaire. Cette découverte sera au cœur du chapitre IV avec l'étude de complexes homonucléaires d'Yb(III) qui permettront de mettre en évidence ce mécanisme. Dans le chapitre V, l'ion Tb(III) sera délaissé dans le rôle d'accepteur pour le ruthénium qui permettrait d'accroître l'efficacité de transfert lors du mécanisme de sensibilisation coopérative, grâce à sa bande d'absorption qui est autorisée selon les règles de Laporte. Pour finir, le chapitre VI résumera les différents chapitres et leurs principaux résultats puis évoquera les perspectives envisageables. Les publications issues de ses travaux seront présentées en annexe de ce manuscrit.

IV. Références

- (1) Eliseeva, S. V. *et al.* Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (1), 189–227. <https://doi.org/10.1039/b905604c>.
- (2) Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470010088>.
- (3) Behrsing, T. *et al.* The Chemistry of Rare-Earth Metals. In *The Lanthanides and Actinides*; World scientific (Europe), 2022; pp 1–36. https://doi.org/10.1142/9781800610163_0001.
- (4) Hartman, P. *et al.* Application of the Periodic Bond Chain (PBC) Theory and Attachment Energy Consideration to Derive the Crystal Morphology of Hexamethylmelamine. *Pharm. Res. An Off. J. Am. Assoc. Pharm. Sci.* **1993**, 10 (7), 1052–1058. <https://doi.org/10.1023/A:1018927109487>.
- (5) Bunzli, J.-C. G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **2016**, 50, 141–176. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.08.003>.
- (6) D'Aléo, A. *et al.* Efficient sensitization of europium, ytterbium, and neodymium functionalized tris-dipicolinate lanthanide complexes through tunable charge-transfer excited states. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (22), 10258–10268. <https://doi.org/10.1021/ic8012969>.
- (7) Eliseeva, S. V. *et al.* Rare earths: Jewels for functional materials of the future. *New J. Chem.* **2011**, 35 (6), 1165–1176. <https://doi.org/10.1039/c0nj00969e>.
- (8) Tucureanu, V. *et al.* Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs. *Opto-Electronics Rev.* **2015**, 23 (4), 239–251. <https://doi.org/10.1515/oere-2015-0038>.
- (9) Moeller, T. Coordination Chemistry of the Lanthanide Elements — One Hundred Years of Development and Understanding. In *Werner Centennial*; 1967; pp 306–317. <https://doi.org/10.1021/ba-1967-0062.ch021>.
- (10) Pearson, R. G. Chemical hardness and density functional theory. *Chem. Hardness* **2006**, 117 (5), 11–25. <https://doi.org/10.1007/bfb0036797>.
- (11) Bunzli, J.-C. G. *et al.* *Lanthanide Probes in Life , Chemical a Earth Sciences : Theory and Practice*; 1989.
- (12) Bunzli, J.-C. G. *et al.* Basics of Lanthanide Photophysics; 2010; pp 1–45. https://doi.org/10.1007/4243_2010_3.
- (13) Bunzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293–294, 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>.
- (14) Carnall, W. T. *et al.* Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III. Tb³⁺. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49 (10), 4447–4449. <https://doi.org/10.1063/1.1669895>.
- (15) Carnall, W. T. *et al.* Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. II. Gd³⁺. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49 (10), 4443–4446. <https://doi.org/10.1063/1.1669894>.

- (16) Carnall, W. T. *et al.* Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . *J. Chem. Phys.* **1968**, 49 (10), 4424–4442. <https://doi.org/10.1063/1.1669893>.
- (17) Carnall, W. T. *et al.* Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu^{3+} . *J. Chem. Phys.* **1968**, 49 (10), 4450–4455. <https://doi.org/10.1063/1.1669896>.
- (18) Eyring, L. *et al.* *Handbook on the physics and chemistry for rare earths*; Karl A. Gschneidner, J. and L. E., Ed.; Elsevier Science B.V, 1999; Vol. 26.
- (19) Bünzli, J. C. G. *et al.* Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34 (12), 1048–1077. <https://doi.org/10.1039/b406082m>.
- (20) Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry 3rd edition: (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79 (3), 293–465. <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>.
- (21) Nonat, A. M. *et al.* Upconversion of light with molecular and supramolecular lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 409, 213192. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213192>.
- (22) Valeur, B. *et al.* *Molecular Fluorescence*; Wiley, 2012; Vol. 53. <https://doi.org/10.1002/9783527650002>.
- (23) Sauer, M. *et al.* *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*; Wiley: Weinheim, Germany, 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527633500>.
- (24) Verhoeven, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Reconunendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68 (12), 2223–2286. <https://doi.org/10.1351/pac199668122223>.
- (25) Rhys Williams, A. T. *et al.* Relative fluorescence quantum yields using a Computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst* **1983**, 108 (1290), 1067–1071. <https://doi.org/10.1039/an9830801067>.
- (26) Charbonniere, L. J. Luminescent Lanthanide Labels. *Curr. Inorg. Chem.* **2011**, 1 (1), 2–16. <https://doi.org/10.2174/1877945x11101010002>.
- (27) Crosby, G. A. *et al.* Measurement of photoluminescence quantum yields. Review. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75 (8), 991–1024. <https://doi.org/10.1021/j100678a001>.
- (28) Herman, B. *Fluorescence Microscopy*; Garland Science, 2020; Vol. 2014. <https://doi.org/10.1201/9781003077060>.
- (29) Latva, M. *et al.* Ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.* **1997**, 75, 149–169.
- (30) Shavaleev, N. M. *et al.* Surprisingly bright near-infrared luminescence and short radiative lifetimes of ytterbium in hetero-binuclear Yb-Na chelates. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (16), 7937–7946. <https://doi.org/10.1021/ic900888m>.
- (31) Werts, M. H. V. *et al.* The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4 (9), 1542–1548. <https://doi.org/10.1039/b107770h>.
- (32) Bunzli, J.-C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (5), 2729–2755. <https://doi.org/10.1021/cr900362e>.
- (33) Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21

- (5), 836–850. <https://doi.org/10.1063/1.1699044>.
- (34) Förster, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27 (27), 7–17. <https://doi.org/10.1039/DF9592700007>.
- (35) Díaz, S. A. *et al.* Bridging Lanthanide to Quantum Dot Energy Transfer with a Short-Lifetime Organic Dye. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8 (10), 2182–2188. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00584>.
- (36) Chen, C. *et al.* Single-Nanoparticle Cell Barcoding by Tunable FRET from Lanthanides to Quantum Dots. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, 57 (41), 13686–13690. <https://doi.org/10.1002/anie.201807585>.
- (37) Stokes, G. G. On the change of refrangibility of light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1852**, 142 (June 1848), 463–562. <https://doi.org/10.1098/rstl.1852.0022>.
- (38) Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (1), 139–173. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
- (39) Ronda, C. (Cees) R. *Luminescence*; Ronda, C., Ed.; Wiley, 2007; Vol. 7. <https://doi.org/10.1002/9783527621064>.
- (40) Haase, M. *et al.* Upconverting Nanoparticles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50 (26), 5808–5829. <https://doi.org/10.1002/anie.201005159>.
- (41) Wong, H. *et al.* Towards pure near-infrared to near-infrared nanoparticles. *Opt. Express* **2010**, 18 (6), 853–859.
- (42) Zhou, J. *et al.* Dual-modality in vivo imaging using rare-earth nanocrystals with near-infrared to near-infrared (NIR-to-NIR) upconversion luminescence and magnetic resonance properties. *Biomaterials* **2010**, 31 (12), 3287–3295. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.040>.
- (43) Chen, G. *et al.* Ultrasmall monodisperse NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence. *ACS Nano* **2010**, 4 (6), 3163–3168. <https://doi.org/10.1021/nn100457j>.
- (44) Garlick, G. F. J. Infrared to visible light conversion. *Contemp. Phys.* **1976**, 17 (2), 127–144. <https://doi.org/10.1080/00107517608210848>.
- (45) Riedener, T. *et al.* Infrared to visible upconversion in Cs₃Yb₂Cl₉Tm³⁺. *J. Lumin.* **1995**, 63 (5–6), 327–337. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)00065-K](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)00065-K).
- (46) Lüthi, S. R. *et al.* Near-infrared to visible upconversion in Er³⁺-doped Cs₃Lu₂Cl₉, Cs₃Lu₂Br₉, and Cs₃Y₂I₉ excited at 1.54 μ m. *Phys. Rev. B* **1999**, 60 (1), 162–178. <https://doi.org/10.1103/physrevb.60.162>.
- (47) Gan, F. *et al.* UV upconversion luminescence of Nd³⁺ and Er³⁺ ions in fluorozirconate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **1997**, 213–214, 261–265. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00069-0).
- (48) Kishimoto, S. *et al.* Intense ultraviolet and blue upconversion fluorescence in Tm³⁺-doped fluoroindate glasses. *J. Appl. Phys.* **1996**, 80 (4), 1965–1969. <https://doi.org/10.1063/1.363087>.
- (49) Göppert-Mayer, M. Elementary processes with two quantum transitions. *Ann. der Phys.* **2009**, 18 (7–8), 466–479. <https://doi.org/10.1002/andp.200910358>.
- (50) Franken, P. A. *et al.* Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7 (4),

- 118–119. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.118>.
- (51) Kaiser, W. *et al.* Two-photon excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7 (6), 229–231. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.229>.
- (52) Porter, J. F. Fluorescence Excitation by the Absorption of Two Consecutive Photons. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7 (11), 414–415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.414>.
- (53) Bloembergen, N. Solid state infrared quantum counters. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 2 (3), 84–85. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.84>.
- (54) Auzel, F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre. *C. R. Hebd. Acad. Sci. B* **1966**, 262, 1016–1019.
- (55) Auzel, F. Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb^{3+} à Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate. *C. R. Hebd. Acad. Sci. B* **1966**, 263, 819–821.
- (56) Auzel, F. E. Materials and Devices Using Double-Pumped Phosphors with Energy Transfer. *Proc. IEEE* **1973**, 61 (6), 758–786. <https://doi.org/10.1109/PROC.1973.9155>.
- (57) Wright, R. K. J. C. *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*; 1976. <https://doi.org/10.1007/bfb0111139>.
- (58) Nakazawa, E. *et al.* Cooperative luminescence in YbPO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 25 (25), 1710–1712. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.1710>.
- (59) L.D. Livanova, I.G. Saitkutlov, A.L. Stolov, S. *Sov. Phys. Solid State* **1969**, 11, 750.
- (60) Salley, G. M. *et al.* Luminescence upconversion mechanisms in Yb^{3+} – Tb^{3+} systems. *J. Lumin.* **2001**, 94–95, 305–309. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(01\)00310-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(01)00310-6).
- (61) Chivian, J. S. *et al.* The photon avalanche: A new phenomenon in Pr^{3+} -based infrared quantum counters. *Appl. Phys. Lett.* **1979**, 35 (2), 124–125. <https://doi.org/10.1063/1.91044>.
- (62) Kueny, A. W. *et al.* Nonlinear-optical absorption through photon avalanche. *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, 6 (4), 639. <https://doi.org/10.1364/josab.6.000639>.
- (63) Case, W. E. *et al.* The photon avalanche in rare-earth crystals. *J. Lumin.* **1990**, 45 (1–6), 351–353. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(90\)90191-D](https://doi.org/10.1016/0022-2313(90)90191-D).
- (64) Joubert, M. F. *et al.* Model of the photon-avalanche effect. *Phys. Rev. B* **1993**, 48 (14), 10031–10037. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.10031>.
- (65) Parker, C. A. Sensitized P -type delayed fluorescence. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1963**, 276 (1364), 125–135. <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0197>.
- (66) Suffren, Y. *et al.* Taming Lanthanide-Centered Upconversion at the Molecular Level. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (20), 9964–9972. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00700>.
- (67) Pollnau, M. *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys. Rev. B* **2000**, 61 (5), 3337–3346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.3337>.
- (68) Suyver, J. F. *et al.* Anomalous power dependence of sensitized upconversion

- luminescence. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, 71 (12), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.125123>.
- (69) Chen, G. *et al.* Upconversion nanoparticles: Design, nanochemistry, and applications in Theranostics. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (10), 5161–5214. <https://doi.org/10.1021/cr400425h>.
- (70) Auzel, F. *et al.* Cooperative luminescence as a defining process for RE-ions clustering in glasses and crystals. *Opt. Mater. (Amst)*. **1994**, 4 (1), 35–41. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90053-1).
- (71) Charbonnière, L. J. Bringing upconversion down to the molecular scale. *Dalt. Trans.* **2018**, 47 (26), 8566–8570. <https://doi.org/10.1039/c7dt04737a>.
- (72) Bertini, I. *et al.* *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*; 1986.
- (73) Pinheiro, A. S. *et al.* Laser performance parameters of Yb³⁺ doped UV-transparent phosphate glasses. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 592, 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.12.022>.
- (74) William De, W. H. *et al.* Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (2), 334–340. <https://doi.org/10.1021/ja00496a010>.
- (75) Beeby, A. *et al.* Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2 (3), 493–504. <https://doi.org/10.1039/a808692c>.
- (76) Ning, Y. *et al.* Highly luminescent, biocompatible ytterbium(III) complexes as near-infrared fluorophores for living cell imaging. *Chem. Sci.* **2018**, 9 (15), 3742–3753. <https://doi.org/10.1039/c8sc00259b>.
- (77) Englman, R. *et al.* The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Mol. Phys.* **1970**, 18 (2), 285–287. <https://doi.org/10.1080/00268977000100171>.
- (78) Gamelin, D. R. *et al.* Design of luminescent inorganic materials: New photophysical processes studied by optical spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33 (4), 235–242. <https://doi.org/10.1021/ar990102y>.
- (79) Aboshyan-Sorgho, L. *et al.* Optical sensitization and upconversion in discrete polynuclear chromium-lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256 (15–16), 1644–1663. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.12.013>.
- (80) Suffren, Y. *et al.* Near-infrared to visible light-upconversion in molecules: From dream to reality. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (51), 26957–26963. <https://doi.org/10.1021/jp4107519>.
- (81) Zare, D. *et al.* Smaller than a nanoparticle with the design of discrete polynuclear molecular complexes displaying near-infrared to visible upconversion. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (6), 2529–2540. <https://doi.org/10.1039/c4dt02336f>.
- (82) Heer, S. *et al.* Sharp ²E upconversion luminescence of Cr³⁺ in Y₃Ga₅O₁₂ codoped with Cr³⁺ and Yb³⁺. *Phys. Rev. B* **2002**, 65 (12), 125112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.125112>.

- (83) Wenger, O. S. *et al.* Luminescence upconversion under high pressure in Ni²⁺ doped CsCdCl₃. *High Press. Res.* **2002**, 22 (1), 57–62. <https://doi.org/10.1080/08957950211364>.
- (84) Breteau, J. M. *et al.* Etude du laser accordable MgF₂ : Ni²⁺. *Rev. Phys. Appliquée* **1987**, 22 (11), 1419–1429. <https://doi.org/10.1051/rphysap:0198700220110141900>.
- (85) Heer, S. *et al.* Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals. *Adv. Mater.* **2004**, 16 (23–24), 2102–2105. <https://doi.org/10.1002/adma.200400772>.
- (86) Hemmer, E. *et al.* Upconverting and NIR emitting rare earth based nanostructures for NIR-bioimaging. *Nanoscale* **2013**, 5 (23), 11339–11361. <https://doi.org/10.1039/c3nr02286b>.
- (87) Hemmer, E. *et al.* Optical nanoprobe for biomedical applications: Shining a light on upconverting and near-infrared emitting nanoparticles for imaging, thermal sensing, and photodynamic therapy. *J. Mater. Chem. B* **2017**, 5 (23), 4365–4392. <https://doi.org/10.1039/c7tb00403f>.
- (88) Zhu, X. *et al.* Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (4), 1025–1039. <https://doi.org/10.1039/c6cs00415f>.
- (89) Liu, N. *et al.* Water dispersible ligand-free rare earth fluoride nanoparticles: water transfer versus NaREF₄ -to-REF₃ phase transformation. *Dalt. Trans.* **2020**. <https://doi.org/10.1039/d0dt01080d>.
- (90) Koeppen, C. *et al.* Room-temperature green upconversion fluorescence of an Er³⁺-doped laser liquid. *Opt. Lett.* **1996**, 21 (9), 653. <https://doi.org/10.1364/ol.21.000653>.
- (91) Sørensen, T. J. *et al.* Direct two-photon excitation of Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Tb.DOTA-, and Tb.propargylDO3A in solution. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 541, 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.05.053>.
- (92) Hyppänen, I. *et al.* Photon Upconversion in a Molecular Lanthanide Complex in Anhydrous Solution at Room Temperature. *ACS Photonics* **2014**, 1 (5), 394–397. <https://doi.org/10.1021/ph500047j>.
- (93) Golesorkhi, B. *et al.* Room-Temperature Linear Light Upconversion in a Mononuclear Erbium Molecular Complex. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, 57 (46), 15172–15176. <https://doi.org/10.1002/anie.201810022>.
- (94) Golesorkhi, B. *et al.* Deciphering and quantifying linear light upconversion in molecular erbium complexes. *Chem. Sci.* **2019**, 10 (28), 6876–6885. <https://doi.org/10.1039/c9sc02068c>.
- (95) Aboshyan-Sorgho, L. *et al.* Near-Infrared→Visible Light Upconversion in a Molecular Trinuclear d-f-d Complex. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50 (18), 4108–4112. <https://doi.org/10.1002/anie.201100095>.
- (96) Nonat, A. *et al.* Room temperature molecular upconversion in solution. *Nat. Commun.* **2016**, 7 (1), 11978. <https://doi.org/10.1038/ncomms11978>.
- (97) Souri, N. *et al.* Upconverted photosensitization of Tb visible emission by NIR Yb excitation in discrete supramolecular heteropolynuclear complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (4), 1456–1459. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12940>.
- (98) Nonat, A. *et al.* Molecular Upconversion in Water in Heteropolynuclear

- Supramolecular Tb/Yb Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (4), 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10932>.
- (99) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in molecular hetero-nonanuclear lanthanide complexes in solution. *Chem. Commun.* **2021**, 57 (1), 53–56. <https://doi.org/10.1039/D0CC07337G>.
- (100) Soro, L. K. *et al.* Yb to Tb cooperative Upconversion in supramolecularly assembled complexes in a solution. *Chemistry (Easton)*. **2021**, 3 (3), 1037–1046. <https://doi.org/10.3390/chemistry3030074>.
- (101) Knighton, R. C. *et al.* Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, 61 (4), e202113114. <https://doi.org/10.1002/anie.202113114>.
- (102) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in a d–f [RuYb₃] Supramolecular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (29), 13356–13365. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>.
- (103) You, M. *et al.* Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications. *Nanoscale* **2015**, 7 (10), 4423–4431. <https://doi.org/10.1039/c4nr06944g>.
- (104) Li, L. *et al.* Dual-mode luminescent multilayer core-shell UCNPs@SiO₂@TEuTbB nanospheres for high-level anti-counterfeiting and recognition of latent fingerprints. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, 581, 152395. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152395>.
- (105) Xu, L. *et al.* Multicolor luminescence of hexagonal NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ microcrystals with tunable morphology under 940 nm excitation for temperature-responsive anti-counterfeiting. *J. Rare Earths* **2022**, 40 (3), 406–414. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.01.017>.
- (106) Zhou, J. *et al.* Upconversion luminescent materials: Advances and applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (1), 395–465. <https://doi.org/10.1021/cr400478f>.
- (107) Mahata, M. K. *et al.* Photon-Upconverting Materials: Advances and Prospects for Various Emerging Applications. In *Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications*; Thirumalai, J., Ed.; London, United Kingdom: IntechOpen, 2016; pp 109–130. <https://doi.org/10.5772/65118>.
- (108) Lin, M. *et al.* Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications. *Biotechnol. Adv.* **2012**, *30* (6), 1551–1561. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.04.009>.
- (109) Wolfbeis, O. S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (14), 4743–4768. <https://doi.org/10.1039/c4cs00392f>.
- (110) Dobrucki, J. W. Fluorescence Microscopy. In *Fluorescence Microscopy*; Wiley, 2013; pp 97–142. <https://doi.org/10.1002/9783527671595.ch3>.
- (111) Sanderson, M. J. *et al.* Fluorescence microscopy. *Cold Spring Harb. Protoc.* **2014**, 2014 (10), 1042–1065. <https://doi.org/10.1101/pdb.top071795>.
- (112) Yin, W. *et al.* Enhanced red emission from GdF₃:Yb³⁺,Er³⁺ upconversion nanocrystals by Li⁺ doping and their application for bioimaging. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (30), 9239–9245. <https://doi.org/10.1002/chem.201201053>.
- (113) Prasad, P. N. *Introduction to Biophotonics*, Wiley.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken,

- NJ, USA, 2003; Vol. 32. <https://doi.org/10.1002/0471465380>.
- (114) Weissleder, R. A clearer vision for in vivo imaging. *Nat. Biotechnol.* **2001**, 19 (4), 316–317. <https://doi.org/10.1038/86684>.
- (115) Wang, F. *et al.* Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (4), 976–989. <https://doi.org/10.1039/b809132n>.
- (116) Hemmer, E. *et al.* Exploiting the biological windows: Current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. *Nanoscale Horizons* **2016**, 1 (3), 168–184. <https://doi.org/10.1039/c5nh00073d>.
- (117) Anderson, R. R. *et al.* The optics of human skin. *J. Invest. Dermatol.* **1981**, 77 (1), 13–19. <https://doi.org/10.1111/1523-1747.ep12479191>.
- (118) Vogel, A. *et al.* Pulsed laser ablation of soft biological tissues. In *Optical-Thermal Response of Laser-Irradiated Tissue*; Ashley J. Welch, M. J. C. G., Ed.; Springer, Dordrecht, 2011; pp 551–615. https://doi.org/10.1007/978-90-481-8831-4_14.
- (119) Yeh, Y. *et al.* Introduction to Biophotonics. In *Biophotonics*; World Scientific, 2018; pp 1–11. https://doi.org/10.1142/9789813235694_0001.
- (120) Yao, T. *et al.* In vivo ultrasound-switchable fluorescence imaging. *Sci. Rep.* **2019**, 9 (1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46298-2>.
- (121) Idris, N. M. *et al.* Upconversion nanoparticles as versatile light nanotransducers for photoactivation applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (6), 1449–1478. <https://doi.org/10.1039/c4cs00158c>.
- (122) Wagnières, G. A. *et al.* In Vivo Fluorescence Spectroscopy and Imaging for Oncological Applications. *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68 (5), 603–632. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1998.tb02521.x>.
- (123) Frangioni, J. V. In vivo near-infrared fluorescence imaging. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, 7 (5), 626–634. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2003.08.007>.
- (124) Hilderbrand, S. A. *et al.* Near-infrared fluorescence: application to in vivo molecular imaging. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, 14 (1), 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2009.09.029>.
- (125) DaCosta, M. V. *et al.* Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review. *Anal. Chim. Acta* **2014**, 832, 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.04.030>.
- (126) Le, X. T. *et al.* Emerging NIR light-responsive delivery systems based on lanthanide-doped upconverting nanoparticles. *Arch. Pharm. Res.* **2020**, 43 (1), 134–152. <https://doi.org/10.1007/s12272-020-01208-3>.
- (127) Green, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (version 40). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2012**, 20 (5), 606–614. <https://doi.org/10.1002/pip.2267>.
- (128) Bi, W. *et al.* Dye Sensitization and Local Surface Plasmon Resonance-Enhanced Upconversion Luminescence for Efficient Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12 (22), 24737–24746. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c04258>.
- (129) Fischer, S. *et al.* Upconversion solar cell measurements under real sunlight. *Opt. Mater. (Amst.)* **2018**, 84 (March), 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.072>.

- (130) De Wild, J. *et al.* Towards upconversion for amorphous silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94* (11), 1919–1922. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.06.006>.
- (131) van Sark, W. G. *et al.* Upconversion in solar cells. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-81>.
- (132) Pedrini, J. *et al.* Recent advances in the application triplet–triplet annihilation-based photon upconversion systems to solar technologies. *J. Photonics Energy* **2017**, *8* (02), 1. <https://doi.org/10.1117/1.jpe.8.022005>.
- (133) Trupke, T. *et al.* Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (18–19), 3327–3338. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.09.021>.
- (134) Hernández, I. *et al.* Cooperative infrared to visible up conversion in Tb³⁺, Eu³⁺, and Yb³⁺ containing polymers. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (47), 5356–5360. <https://doi.org/10.1002/adma.201002674>.
- (135) Kaiser, M. *et al.* Power-dependent upconversion quantum yield of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nano- and micrometer-sized particles-measurements and simulations. *Nanoscale* **2017**, *9* (28), 10051–10058. <https://doi.org/10.1039/c7nr02449e>.
- (136) Boyer, J. C. *et al.* Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles. *Nanoscale* **2010**, *2* (8), 1417–1419. <https://doi.org/10.1039/c0nr00253d>.
- (137) Balashova, T. V. *et al.* Organic Er-Yb complexes as potential upconversion materials. *J. Lumin.* **2017**, *192* (March), 208–211. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.058>.
- (138) Auzel, F. *et al.* Towards rare-earth clustering control in doped glasses. *Opt. Mater. (Amst)*. **2001**, *16* (1–2), 93–103. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00064-1](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00064-1).
- (139) Nonat, A. *et al.* Energy Transfer in Supramolecular Heteronuclear Lanthanide Dimers and Application to Fluoride Sensing in Water. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (15), 3784–3792. <https://doi.org/10.1002/chem.201705532>.

Chapitre II

-

Assemblage supramoléculaire à base
d'ions Yb(III) et Tb(III)

SOMMAIRE

I.	Introduction.....	51
II.	Propriétés spectroscopiques du complexe YbL1	53
A.	Suivi des propriétés du complexe en fonction du pH	53
B.	Propriétés intrinsèques du complexe	55
III.	Etude de l'upconversion.....	55
A.	Titration de YbL1 par les ions Tb(III)	55
B.	Modélisation des espèces formées en solution	57
C.	L'efficacité de l'UC.....	57
1.	Rendement quantique d'UC	57
2.	Mécanisme d'UC	58
IV.	Conclusion.....	60
V.	Références.....	61

I. Introduction

En comparaison aux systèmes à l'état solide¹ et aux nanoparticules², les exemples à l'échelle moléculaire permettant l'observation de l'upconversion (UC) sont beaucoup moins représentés, bien que les exemples aient fleuri au cours de la dernière décennie grâce à l'utilisation des lanthanides.³⁻¹¹ Ce retard est principalement dû à la conception complexe de ces systèmes qui sont fortement influencés par les transitions non-radiatives en solution.¹² Ces transitions sont dues aux vibrations des oscillateurs OH, NH et CH des molécules de solvant ou de ligand, qui désactivent l'état excité des lanthanides. Afin de limiter cet impact, certaines pistes sont considérées : (i) l'utilisation de solvant deutéré dont les oscillateurs OD, ND, et CD ont une énergie vibrationnelle plus faible et réduisent les désactivations ;¹³ (ii) l'utilisation de ligands polydentés et constitués de substituants encombrants afin de protéger la première sphère de coordination du cation Ln(III) et de repousser les molécules de solvants du donneur d'énergie.^{14,15}

Grâce à son unique transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ à 980 nm, l'ion Yb(III) est le plus souvent utilisé comme donneur d'énergie et permet d'atteindre les états excités de plus hautes énergies de nombreux lanthanides accepteurs d'énergie, tels que les ions Eu(III), Tb(III), Ho(III), Er(III), ou Tm(III) pouvant émettre dans le visible.^{7-10,16-20} Parmi ces différentes paires, le couple Yb/Tb permet l'application du mécanisme de sensibilisation coopérative (cooperative sensitization, CS).^{7-10,21,22} Ce mécanisme permet de compenser l'absence de transition électronique résonante entre les ions Yb(III) et Tb(III) et de tirer profit du long temps de vie de l'état excité de l'ion Tb(III).²³ Ainsi, la mise en jeu de deux ions Yb(III) dans leur état excité conduit à un transfert d'énergie vers l'état excité émetteur 5D_4 de l'ion Tb(III) dont l'énergie est égale à deux fois celle de l'état excité de l'ion Yb(III) (**Figure II-1**).

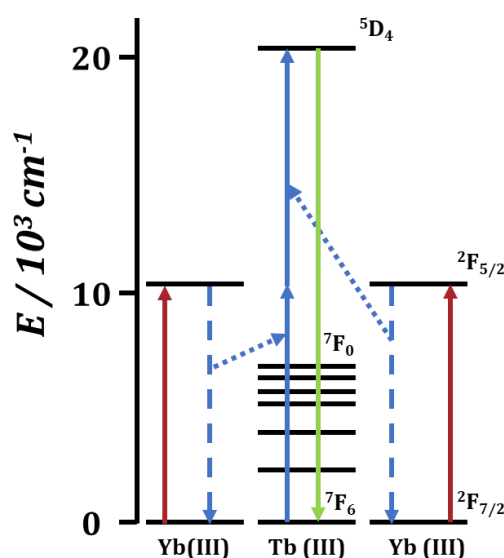


Figure II-1. Principe de la sensibilisation coopérative entre les ions Yb(III) et Tb(III).^{7,22}

En tenant compte des précédents systèmes étudiés sur la sensibilisation coopérative de l'ion Tb(III) par l'ion Yb(III),^{6,7} un nouveau complexe d'ion Yb(III) a été conçu par complexation avec le ligand **L1** (**Figure II-2**) dans le but d'observer l'UC dans D₂O. Le ligand **L1**, ainsi que le complexe Yb**L1** ont été synthétisés par le Dr. Cyrille Charpentier au sein du laboratoire.²⁴ L'utilisation du ligand **L1** induit une coordination de sept autour du métal plus faible que la coordination usuelle des ions Ln(III) qui est le plus souvent entre huit et dix. Cependant, la structure cristalline obtenue pour le composé analogue [Eu**L1**] montre que le complexe forme des dimères avec un nombre de coordination de neuf par ions Ln(III) (**Figure II-3**). Ces deux sites de coordinations supplémentaires sont occupés par l'oxygène d'une fonction phosphonate du complexe voisin, ainsi que par une molécule d'eau.²⁴ En plus des groupements phosphonates, la structure est maintenue par des interactions π - π stacking ainsi que par des ions sodium (Na) pontant. La présence d'ions Na⁺ entre les complexes suggère donc la possibilité pour les complexes d'Yb(III) de se coordonner à d'autres cations, formant des espèces constituées de deux complexes d'Yb(III) pour un cation. Cette possibilité est donc favorable pour la conception d'assemblage pour l'UC.

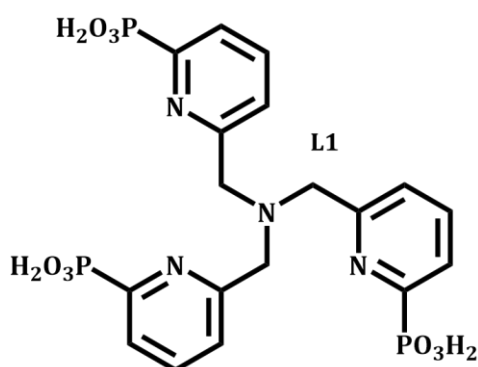


Figure II-2. Structure du ligand L1.

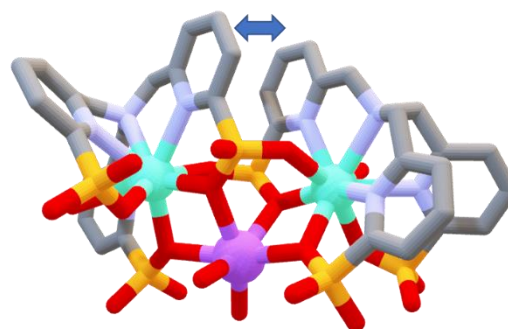


Figure II-3. Structure cristallographique du complexe [EuL1] (les atomes d'hydrogènes (H) sont omis pour plus de clarté, la double flèche indique l'interaction π - π stacking). (Code couleur : Eu – turquoise ; Na – violet ; C – gris ; O – rouge ; N – lavande)

Ainsi dans ce chapitre, la possibilité d'observation de l'UC sera étudiée entre le complexe Yb**L1** et l'ion Tb(III). Dans un premier temps, les propriétés spectroscopiques du complexe dans D₂O seront tout d'abord déterminées afin d'obtenir les conditions optimales pour l'observation de l'UC. Puis, des mesures seront effectuées (en reprenant les meilleures conditions obtenues), en vue de mettre en évidence le processus d'UC par l'ajout d'ions Tb(III).

II. Propriétés spectroscopiques du complexe YbL1

A. Suivi des propriétés du complexe en fonction du pH

Lors d'une précédente étude utilisant un complexe de gadolinium, GdL1, il a été montré qu'un changement d'hydratation s'opère dans la première sphère de coordination du complexe selon le pH auquel se trouve la solution.²⁵ Partant de cette observation et afin de vérifier que cela s'applique au complexe utilisé, un suivi de l'intensité d'émission et du temps de vie de l'ion Yb(III) en fonction du pH de la solution a été réalisé.

Pour effectuer ces mesures, une solution du complexe YbL1 a été préparée dans de l'eau deutérée (D₂O) afin de réduire les transitions non-radiatives observées dans H₂O. Dans ce solvant, la valeur du pH doit être ajustée afin de prendre en compte la présence d'ions OD⁻ et non OH⁻. La grandeur pD sera utilisée et elle équivaut à :²⁶

$$pD = pH_{\text{mesuré}} + 0,4 \quad (\text{II-1})$$

L'intensité d'émission ainsi que le temps de vie de l'ion Yb(III) aux différentes valeurs de pD ont été mesurés par excitation du ligand à 270 nm. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure II-4**. Des augmentations du signal d'émission et du temps de vie sont observées lorsque le pD évolue du milieu acide au milieu basique. Cela s'explique par un changement du nombre de molécule d'eau lorsque l'acidité du milieu change et confirme un comportement similaire à celui du complexe de gadolinium (**Figure II-5**).²⁵

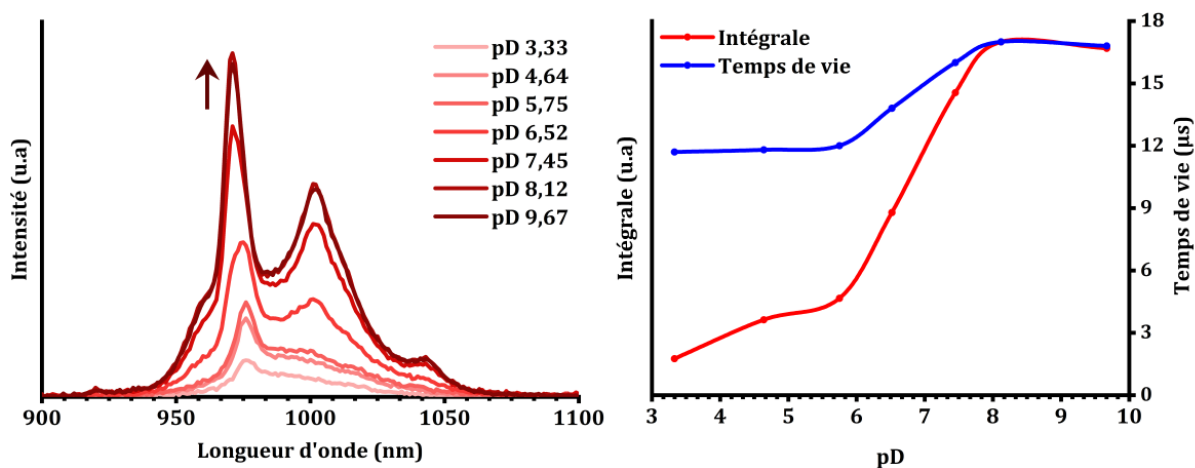


Figure II-4. (gauche) Spectre d'émission du complexe YbL1 en fonction de l'évolution du pD dans D₂O. La flèche indique l'évolution du signal. (droite) Evolution de l'intégrale de l'émission et du temps de vie de luminescence. (YbL1 = 9,5 × 10⁻⁵ M, λ_{exc} = 270 nm)

Lorsque le pD est inférieur à 6, la première sphère de coordination décompte deux molécules d'eau en plus de la coordination du ligand menant à la formation d'une espèce [(YbL1)(H₂O)₂]. Lorsque le milieu se retrouve au-dessus de pD = 6, l'une des fonctions

phosphonates du ligand se déprotonent et forment des liaisons hydrogène avec une autre fonction phosphonate. Cela a pour conséquence de contracter le ligand autour de l'ion Yb(III) et d'entraîner le départ d'une molécule d'eau afin d'obtenir un complexe monohydraté, $[(YbL1)(H_2O)]$. La perte d'une molécule d'eau en première sphère réduit les transitions non-radiatives et permet la forte amélioration du signal et du temps de vie.

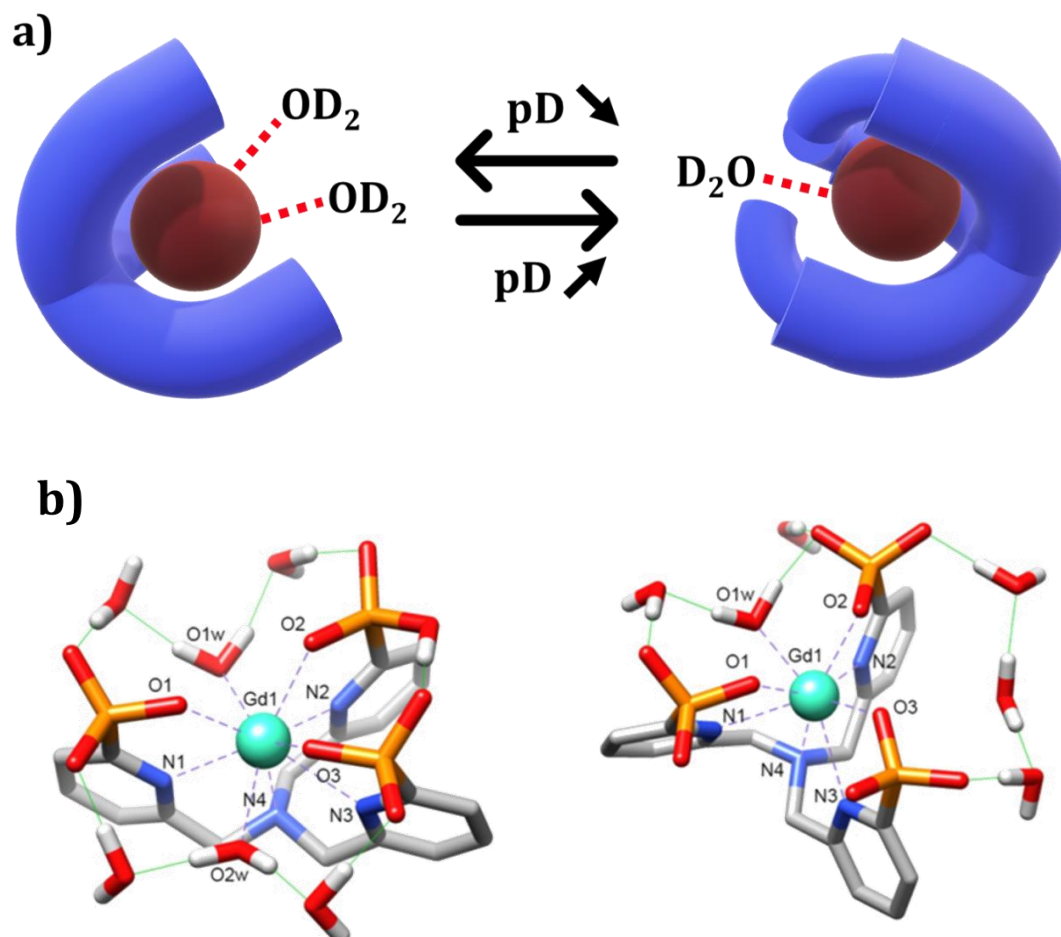


Figure II-5 . a) Représentation du changement d'hydratation en fonction du pD en passant du complexe dihydraté $[(YbL1)(H_2O)_2]$ (à gauche) au complexe monohydraté $[(YbL1)(H_2O)]$ (à droite) ; b) Structure obtenue par calculs DFT pour les complexes $[(GdHL1)(H_2O)_2] \cdot 4 H_2O$ (gauche) et $[(GdL1)(H_2O)_2] \cdot 5 H_2O$ (droite).²⁵

Par conséquent, l'utilisation d'une solution de complexe préparée dans D_2O et dont le pD est supérieure à 6 contribuerait à l'optimisation du signal d'UC et de son rendement quantique.

Un déplacement hypsochrome de la bande principale de l'émission de l'ion Yb(III) due à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ est aussi observé. Celle-ci se déplace de 975 nm à pD acide à 970 nm avec l'augmentation du pD. De nouvelles bandes entre 1000 et 1040 nm, ainsi qu'un épaulement aux environs de 960 nm font aussi leur apparition. Les bandes à plus basses énergies sont attribuées aux dédoublements de l'état fondamental ($^2F_{7/2}$) et de l'état excité ($^2F_{5/2}$),²⁷ tandis que

l'épaulement à plus haute énergie correspondrait à une « hot band » de l'ion Yb(III) résultant de l'émission d'un état excité peuplé thermiquement.²⁸

B. Propriétés intrinsèques du complexe

Afin d'avoir un regard plus global des propriétés photophysiques du complexe, le rendement quantique intrinsèque de l'ion Yb(III) dans D₂O à un pD de 7,5 a été déterminé. Pour rappel, ce rendement correspond à l'efficacité de luminescence de l'ion Yb(III) par excitation directe de ce dernier dans sa bande d'absorption $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ (équation (II-2)). Où, τ_{obs} est le temps de vie observé de l'état excité de l'ion Yb(III) mesuré par excitation du ligand **L1** et est égale à 16,7 μ s. Pour rappel, τ_{rad} est déterminé en utilisant l'équation décrite par Martinus Werts et ses collaborateurs (équation (II-3))²⁹ où N_A correspond au nombre d'Avogadro ; c , à la vitesse de la lumière dans le vide (en cm.s⁻¹) ; $\tilde{\nu}$, au barycentre de la transition (en cm⁻¹) ; n_r , à l'indice de réfraction du milieu ($n_r(D_2O) = 1,33$) ; $\varepsilon(\tilde{\nu})$, au spectre d'absorption de la transition (M⁻¹.cm⁻¹) et J et J' , au nombre quantique de l'état fondamental ($J = 7/2$) et de l'état excité ($J' = 5/2$), respectivement. Une valeur de 1,13 ms a été obtenue pour le temps de vie radiatif qui est généralement compris entre 0,5 ms et 1,3 ms.^{10,25} Ainsi, une valeur de 1,5 % a été obtenue pour le rendement quantique intrinsèque de l'ion Yb(III).

$$\Phi_{Yb} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (II-2)$$

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 2303 \times \frac{8\pi c n_r^2 \tilde{\nu}^2 (2J + 1)}{N_A (2J' + 1)} \times \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (II-3)$$

III. Etude de l'upconversion

A. Titration de YbL1 par les ions Tb(III)

Dans le but de vérifier la possibilité d'observation de l'UC entre les ions Yb(III) et Tb(III), un titrage dans D₂O du complexe YbL1 par ajout successif d'une solution de sels de TbCl₃·6H₂O, préparée aussi dans D₂O, a été réalisé. Le spectre d'émission de l'ion Tb(III) a été mesuré dans le visible en excitant à 980 nm dans la bande d'absorption de l'ion Yb(III) correspondant à la transition $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ (**Figure II-6**). Après les premiers ajouts, les bandes caractéristiques de l'émission de l'ion Tb(III) sont observées à 485, 545, 580 et 620 nm correspondant aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$ et 3) de l'ion Tb(III). Une augmentation du signal jusqu'à 1,5 eq a d'abord lieu, puis une stabilisation du signal est obtenue.

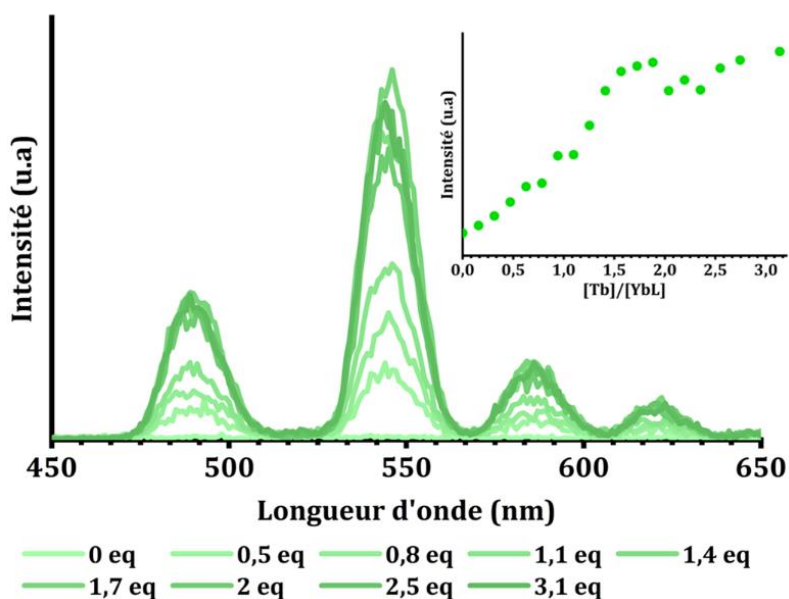


Figure II-6. Evolution de l'émission du Terbium dans le visible lors du titrage de YbL1 par $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\lambda_{ex} = 980 \text{ nm}$; $[YbL1] = 9,7 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[Tb] = 7,7 \times 10^{-4} \text{ M}$; solutions dans D_2O ; $pD = 7,7$). L'encart présente l'évolution de l'intensité d'UC.

Afin de confirmer le processus d'UC, le signal d'UC en fonction de la puissance du laser à 980 nm a été mesuré par le Dr. Frédéric Przybilla de la faculté de pharmacie de Illkirch pour une solution de [YbL1] contenant 1,4 eq d'ions Tb(III). Une pente de 1,92 a été obtenue en traçant le logarithme de l'intensité (Log I) en fonction de celui de la puissance (Log P) (**Figure II-7**). Cette valeur proche de 2 indique l'implication de deux photons dans le processus et confirme le phénomène d'UC.³⁰

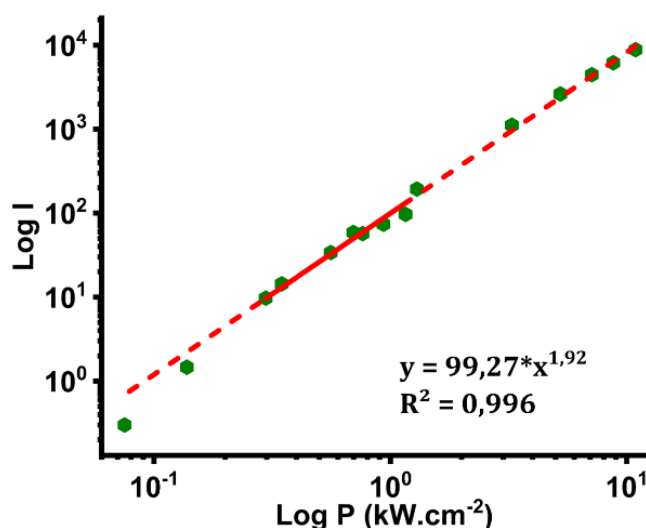


Figure II-7. Tracé logarithmique de l'intensité d'émission de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion Tb(III) à 545 nm en fonction de la puissance d'excitation du laser à 974 nm pour une solution de $5,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ de YbL1 dans D_2O contenant 1,4 équivalent de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$.

B. Modélisation des espèces formées en solution

Les données obtenues lors du titrage ont été analysées par la méthode des moindres carrés en utilisant le logiciel specfit.^{31,32} Cette analyse permet de déterminer les différentes espèces formées au cours du titrage. Les résultats obtenus suggèrent la formation de trois espèces émissives distinctes attribuées aux complexes $[(YbL1)_2Tb_x]$ avec $x = 1, 2$, ou 3 . La distribution de ces espèces est présentée et mise en parallèle avec l'évolution de l'intensité d'émission d'UC lors du titrage (**Figure II-8**). Ces espèces sont cohérentes avec des titrages effectués antérieurement entre le ligand **L1** et les ions Eu(III) et Tb(III).²⁴ Ces trois espèces permettent l'observation de l'UC mais les efficacités relatives d'UC obtenues grâce au traitement des données, indiquent une efficacité 1,8 et 5,6 fois plus importante pour $[(YbL1)_2Tb_2]$ et $[(YbL1)_2Tb_3]$ respectivement, en comparaison à $[(YbL1)_2Tb]$.

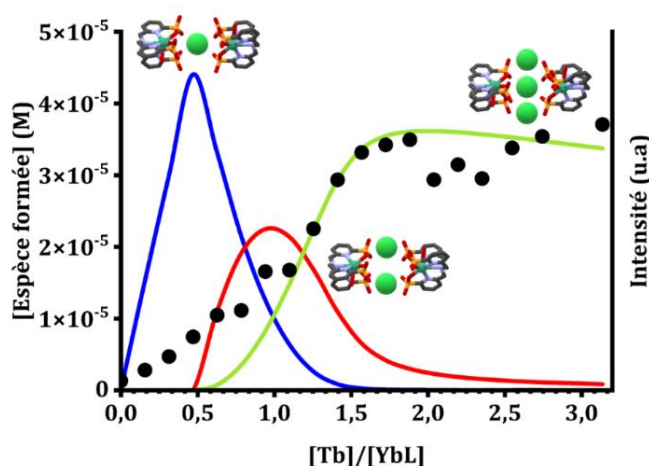


Figure II-8. Evolution de l'intensité d'UC (points noirs) et de la concentration des espèces formées durant le titrage de YbL1 par $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\lambda_{ex} = 980 \text{ nm}$; $C_{YbL1} = 9,7 \times 10^{-5} \text{ M}$; $C_{Tb} = 7,7 \times 10^{-4} \text{ M}$; solutions dans D_2O ; $pD = 7,7$; $[(YbL1)_2Tb]$, bleu ; $[(YbL1)_2Tb_2]$, rouge ; $[(YbL1)_2Tb_3]$, vert).

C. L'efficacité de l'upconversion

1. Rendement quantique d'upconversion

Après les mesures précédentes, le calcul du rendement quantique d'UC a été effectué. Celui-ci représente l'efficacité du processus d'UC correspondant au ratio entre le nombre de photons émis lors de l'émission de l'ion Tb(III) dans le visible et le nombre de photons absorbés à 980 nm par la bande d'absorption de l'ion Yb(III) $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$. Pour rappel, le rendement quantique d'UC est calculé par comparaison à un échantillon référence dont le rendement quantique est connu (équation (II-4)). Dans cette équation, x et ref désignent respectivement le composé et la référence ; n_s , correspond à l'indice de réfraction du solvant de la solution ; S , à l'intégrale de l'intensité d'émission $I(\lambda)$; $P_{0,\lambda_{ex}}$, à l'irradiance^{7,33} et $A_{\lambda_{ex}}$, à l'absorbance de

l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation λ_{ex} .⁷ Par excitation à 980 nm avec un laser d'une puissance de 10,8 W.cm⁻², un rendement quantique d'UC de $2,6 \times 10^{-8}$ a été obtenu et est du même ordre de grandeur que d'autres systèmes similaires.⁷

$$\Phi_x = \Phi_{ref} \times \frac{n_{s,x}^2}{n_{s,ref}^2} \times \frac{S_x}{S_{ref}} \times \frac{P_{0,\lambda_{ex},ref}}{P_{0,\lambda_{ex},x}} \times \frac{A_{\lambda_{ex},ref}}{A_{\lambda_{ex},x}} \quad (II-4)$$

$$\text{Avec } \frac{S_x}{S_{ref}} = \frac{\int I_x(\lambda) d\lambda}{\int I_{ref}(\lambda) d\lambda}$$

2. Mécanisme d'upconversion

Dans le but de comprendre le mécanisme d'UC en jeu, des mesures en temps résolu ont été réalisées par le Dr. Frédéric Przybilla de la faculté de pharmacie d'Illkirch, avec un laser à 975 nm produisant des pulses d'excitation avec un profil temporel carré. L'augmentation de l'émission d'UC nécessite 3 à 4 millisecondes (ms) pour se stabiliser (**Figure II-9**) indiquant un transfert d'énergie relativement lent des ions Yb(III) à Tb(III) lors du mécanisme CS.²⁰

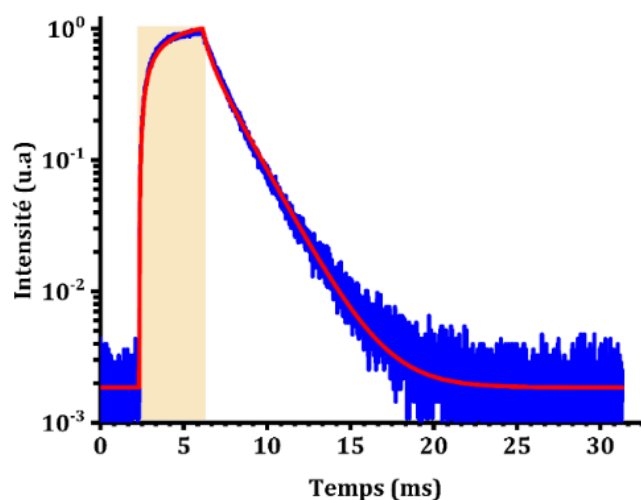


Figure II-9. Profil temporel représentant les courbes de croissance et de décroissance en temps résolu de l'intensité d'émission d'UC de l'ion Tb(III) à 550 ± 44 nm (en bleu) après excitation en fonction du temps à 974 nm (8,1 kW.cm⁻², rectangle orange) pour une solution de YbL1 ($C = 9,5 \times 10^{-5}$ M) dans D₂O contenant 1,4 équivalent de TbCl₃.6H₂O. La ligne rouge correspond à l'ajustement de données.

L'analyse du profil temporel a été effectuée en utilisant le modèle (équation (II-5)) qui a été décrit par Nonat *et al.* pour le mécanisme de CS. Ce modèle est basé sur le diagramme d'énergie représentant le mécanisme (**Figure II-10**) et est inspiré de celui proposé pour le mécanisme de d'addition de photons par transfert d'énergie (Energy transfer Upconversion, ETU) dans les complexes supramoléculaires.⁴

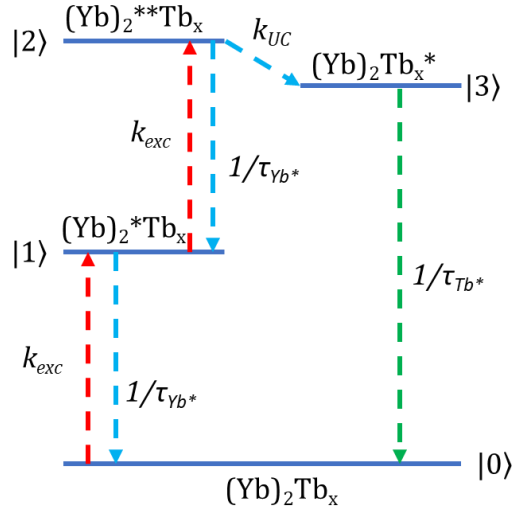


Figure II-10. Diagramme d'énergie du processus de sensibilisation coopérative dans le complexe [(YbL1)₂Tb_x] (x = 1-3). Les signes * et ** correspondent aux états excités une et deux fois, respectivement.

Dans ce modèle, k_{exc} correspond à la constante de vitesse de l'excitation ; τ_{Yb^*} , au temps de vie de l'état excité de l'ion Yb(III) en absence d'ion Tb(III) (16,7 μ s) ; τ_{Tb^*} , au temps de vie de l'état excité de l'ion Tb(III) déterminé lors de l'analyse du profil temporel et k_{UC} , à la constante de vitesse du transfert d'énergie de l'ion Yb(III) à l'ion Tb(III).

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2k_{exc} & 1/\tau_{Yb^*} & 0 & 1/\tau_{Tb^*} \\ 2k_{exc} & -1/\tau_{Yb^*} - k_{exc} & 2/\tau_{Yb^*} & 0 \\ 0 & k_{exc} & -2/\tau_{Yb^*} - k_{UC} & 0 \\ 0 & 0 & k_{UC} & -1/\tau_{Tb^*} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \end{pmatrix} \quad (II-5)$$

La constante de vitesse de l'excitation est déterminée en utilisant l'équation (II-6)³⁰ où, λ_p , est la longueur d'onde d'excitation ; h , est la constante de Planck ; c , est la vitesse de la lumière dans le vide ; $P_{0,\lambda_{exc}}$, est la puissance à la longueur d'onde d'excitation et $\sigma_{Yb}^{0 \rightarrow 1}$, la section efficace de l'absorption (en cm²/molécules) correspondant à la transition $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Yb(III) obtenu à l'aide du spectre d'absorption.

$$k_{exc} = \frac{\lambda_p}{hc} P_{0,\lambda_{exc}} \sigma_{Yb}^{0 \rightarrow 1} \quad (II-6)$$

La solution utilisée pour les mesures ayant été préparée par ajout de 1,4 équivalent d'ions Tb(III) pour un équivalent de complexe de YbL1, les espèces [(YbL1)₂Tb₂] et [(YbL1)₂Tb₃] sont considérées comme étant majoritairement présentes (**Figure II-8**).

L'analyse de la décroissance du profil temporel a permis d'obtenir le temps de vie d'UC, qui est celui de l'ion Tb(III) après excitation à 980 nm, τ_{Tb^*} . Deux temps de vie ont été obtenus et

sont égaux à 0.38 ± 0.04 ms et 1.86 ± 0.2 ms. Le temps de vie court pourrait être attribué à un ion Tb(III) étant plus exposé aux molécules de solvant. Les constantes de vitesse du transfert d'énergie d'UC associés, k_{UC} , sont de 755 et 355 s⁻¹. Ces constantes sont plus faibles mais tout de même en adéquation avec les valeurs retrouvées dans la littérature.^{4,7,22} L'efficacité du transfert d'énergie d'UC, η_{UC} , peut ensuite être calculé en utilisant l'équation (II-7),^{7,12} où k_{nr} est la constante de vitesse des transitions non-radiatives et est obtenue à partir du rendement quantique intrinsèque de l'ion Yb(III) (équation (II-8)).

$$\eta_{UC} = \frac{\sum k_{UC}}{\sum k_{UC} + k_{rad} + k_{nr}} \quad (II-7)$$

$$\Phi_{Yb} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr}} \quad (II-8)$$

La constante de vitesse des transitions radiatives, k_{rad} , est l'inverse du temps de vie radiatif, τ_{rad} (1,13 ms) et est égale à 885 s⁻¹. En reprenant la valeur obtenue pour Φ_{Yb} (1,5 %), une valeur de 58 100 s⁻¹ est obtenue pour k_{nr} . La valeur de l'efficacité de transfert d'énergie d'UC est ainsi égale à 1,8 %.

IV. Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à une étude approfondie du complexe YbL1 dans D₂O. Une dépendance d'hydratation du complexe en fonction du pD a été observée. Celui-ci passe de deux molécules d'eau dans la première sphère de coordination du complexe en milieu acide à une seule en milieu basique. Cette baisse d'hydratation a aussi conduit à une augmentation de l'intensité d'émission de l'ion Yb(III) par excitation du ligand mais aussi du temps de vie de son état excité.

La seconde partie de ce chapitre a été dédiée à l'observation de l'UC dans D₂O. Après ajout de sels de Tb(III) à une solution de complexe d'Yb(III), des complexes hétéropolynucléaires [(YbL1)₂Tb_x] (x = 1-3) ont été formés. L'excitation directe de l'ion Yb(III) à 980 nm dans les complexes hétéronucléaires a conduit à l'émission de l'ion Tb(III) dans le domaine du visible selon le mécanisme de sensibilisation coopérative. L'efficacité du transfert d'énergie d'UC a été déterminée et est égale à 1,8 % tandis qu'une valeur de $2,6 \times 10^{-8}$ pour une densité de puissance d'excitation de 10,8 W.cm⁻² a été obtenue pour le rendement quantique d'UC. Bien que ce dernier soit faible, il est en accord avec les précédents systèmes retrouvés dans la littérature et cela, malgré la présence d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination de l'ion Yb(III).⁷ Le travail et les résultats évoqués lors de ce chapitre ont été rassemblés et m'ont permis de publier mon premier article dans le journal *Chemistry* (**Annexes p. 150**).⁸

V. Références

- (1) Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 139–173. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
- (2) Haase, M. *et al.* Upconverting Nanoparticles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (26), 5808–5829. <https://doi.org/10.1002/anie.201005159>.
- (3) Aboshyan-Sorgho, L. *et al.* Near-Infrared→Visible Light Upconversion in a Molecular Trinuclear d-f-d Complex. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (18), 4108–4112. <https://doi.org/10.1002/anie.201100095>.
- (4) Suffren, Y. *et al.* Near-infrared to visible light-upconversion in molecules: From dream to reality. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (51), 26957–26963. <https://doi.org/10.1021/jp4107519>.
- (5) Nonat, A. *et al.* Room temperature molecular upconversion in solution. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 11978. <https://doi.org/10.1038/ncomms11978>.
- (6) Souri, N. *et al.* Upconverted photosensitization of Tb visible emission by NIR Yb excitation in discrete supramolecular heteropolynuclear complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (4), 1456–1459. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12940>.
- (7) Nonat, A. *et al.* Molecular Upconversion in Water in Heteropolynuclear Supramolecular Tb/Yb Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (4), 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10932>.
- (8) Soro, L. K. *et al.* Yb to Tb Cooperative Upconversion in Supramolecularly Assembled Complexes in a Solution. *Chemistry (Easton)*. **2021**, *3* (3), 1037–1046. <https://doi.org/10.3390/chemistry3030074>.
- (9) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in molecular hetero-nonanuclear lanthanide complexes in solution. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (1), 53–56. <https://doi.org/10.1039/D0CC07337G>.
- (10) Knighton, R. C. *et al.* Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61* (4), e202113114. <https://doi.org/10.1002/anie.202113114>.
- (11) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in a d-f [RuYb₃] Supramolecular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (29), 13356–13365. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>.
- (12) Nonat, A. M. *et al.* Upconversion of light with molecular and supramolecular lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *409*, 213192. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213192>.

- (13) Bischof, C. *et al.* Quantification of C-H quenching in near-IR luminescent ytterbium and neodymium cryptates. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (41), 14334–14335. <https://doi.org/10.1021/ja105768w>.
- (14) Charbonnière, L. *et al.* Tuning the coordination sphere around highly luminescent lanthanide complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (9), 3748–3762. <https://doi.org/10.1021/ic702472n>.
- (15) Zhang, T. *et al.* Water-soluble mitochondria-specific ytterbium complex with impressive NIR emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (50), 20120–20122. <https://doi.org/10.1021/ja207689k>.
- (16) Hemmer, E. *et al.* Upconverting and NIR emitting rare earth based nanostructures for NIR-bioimaging. *Nanoscale* **2013**, *5* (23), 11339–11361. <https://doi.org/10.1039/c3nr02286b>.
- (17) Meijer, M. S. *et al.* Absolute upconversion quantum yields of blue-emitting LiYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ upconverting nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (35), 22556–22562. <https://doi.org/10.1039/c8cp03935f>.
- (18) Zhou, B. *et al.* Enabling Photon Upconversion and Precise Control of Donor–Acceptor Interaction through Interfacial Energy Transfer. *Adv. Sci.* **2018**, *5* (3), 1700667. <https://doi.org/10.1002/advs.201700667>.
- (19) Gálico, D. A. *et al.* Controlling the Energy-Transfer Processes in a Nanosized Molecular Upconverter to Tap into Luminescence Thermometry Application. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61* (29). <https://doi.org/10.1002/anie.202204839>.
- (20) Gálico, D. A. *et al.* Phonon-assisted molecular upconversion in a Holmium(III)-based molecular cluster-aggregate. *Nanoscale* **2022**, *14* (27), 9675–9680. <https://doi.org/10.1039/d2nr02643k>.
- (21) Salley, G. M. *et al.* Luminescence upconversion mechanisms in Yb³⁺–Tb³⁺ systems. *J. Lumin.* **2001**, *94–95*, 305–309. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(01\)00310-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(01)00310-6).
- (22) Salley, G. M. *et al.* Phonon-assisted cooperative sensitization of Tb³⁺ in SrCl₂:Yb, Tb. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (22), 301. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/22/301>.
- (23) Bunzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>.
- (24) Charpentier, C. *et al.* Phosphonated Podand Type Ligand for the Complexation of Lanthanide Cations. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019* (16), 2168–2174. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900069>.
- (25) Charpentier, C. *et al.* pH-Dependent Hydration Change in a Gd-Based MRI Contrast Agent

- with a Phosphonated Ligand. *Chem. - A Eur. J.* **2020**, 26 (24), 5407–5418. <https://doi.org/10.1002/chem.201904904>.
- (26) Mikkelsen, K. *et al.* Acidity measurements with the glass electrode in H₂O-D₂O mixtures. *J. Phys. Chem.* **1960**, 64 (5), 632–637. <https://doi.org/10.1021/j100834a026>.
- (27) Ziessel, R. F. *et al.* NIR lanthanide luminescence by energy transfer from appended terpyridine-boradiazaindacene dyes. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, 12 (19), 5060–5067. <https://doi.org/10.1002/chem.200600124>.
- (28) Asano-Someda, M. *et al.* Hot bands of (f, f*) emission from ytterbium(III) porphyrins in solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2001**, 139 (2–3), 161–165. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00367-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00367-7).
- (29) Werts, M. H. V. *et al.* The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4 (9), 1542–1548. <https://doi.org/10.1039/b107770h>.
- (30) Pollnau, M. *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys. Rev. B* **2000**, 61 (5), 3337–3346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.3337>.
- (31) Gampp, H. *et al.* Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data-III. Model-free analysis of spectrophotometric and ESR titrations. *Talanta* **1985**, 32 (12), 1133–1139. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(85\)80238-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(85)80238-1).
- (32) Maeder, M. *et al.* Nonlinear Least-Squares Fitting of Multivariate Absorption Data. *Anal. Chem.* **1990**, 62 (20), 2220–2224. <https://doi.org/10.1021/ac00219a013>.
- (33) Valeur, B. *et al.* *Molecular Fluorescence*; Wiley, 2012; Vol. 53. <https://doi.org/10.1002/9783527650002>.

Chapitre III

-

Complexes polynucléaires pour
l'upconversion

SOMMAIRE

I.	Introduction.....	67
II.	Complexe nonanucléaire Yb₈Tb.....	69
A.	Première approche	69
1.	Synthèse et caractérisation du cluster	69
2.	Mesures spectroscopiques	71
3.	Observation de l'upconversion	72
B.	Modification du système.....	73
1.	Réduction des transitions non-radiatives (1).....	73
2.	Mesures spectroscopiques	73
3.	Upconversion et mécanisme	74
III.	Optimisation du complexe.....	77
A.	Voies d'amélioration	77
1.	De nouveaux ratios Yb/Tb	77
2.	Réduction des transitions non-radiatives (2).....	79
B.	Mesures spectroscopiques.....	80
C.	Upconversion des systèmes.....	81
IV.	Variations des complexes	84
A.	Différentes paires	84
B.	Changement du ligand	86
1.	Cluster avec le ligand L3.....	86
2.	Cluster avec le ligand L4.....	88
3.	Cluster avec le ligand L5.....	89
V.	Conclusion.....	90
VI.	Références.....	91

I. Introduction

En 1994, François Auzel émet l'hypothèse que les processus de transfert d'énergie peuvent avoir lieu à de très longues distances ou, au contraire, à de très courtes distances (moins de 5 Å) entre des ions donneurs et accepteurs dans les solides.^{1,2} Il postule ainsi la formation de clusters qui génèreraient de l'UC. Ces clusters ont notamment permis l'observation pour la première fois de l'upconversion (UC) entre les ions Yb(III) et Tb(III) à l'état solide.^{3,4}

Depuis, le terme de cluster a évolué. En chimie de coordination des ions lanthanides, il représente une famille d'assemblages polynucléaires préprogrammés par un choix judicieux des conditions de synthèse, des précurseurs utilisés (ligands, métaux) et de l'architecture souhaitée.⁵ Divers clusters à l'échelle moléculaire ont ainsi pu être synthétisés,⁶ dont des clusters à base de cations 3d et/ou 4f rapprochés par des oxydes ou hydroxydes et stabilisés par des ligands.⁷⁻⁹ Ces systèmes sont constitués d'un noyau métallique polynucléaire rigide, entouré par des ligands polydentés pouvant rappeler la structure cœur/coquille des nanoparticules. Les clusters peuvent ainsi être considérés comme étant une union entre les systèmes moléculaires et les nanoparticules (*Figure III-1*).¹⁰

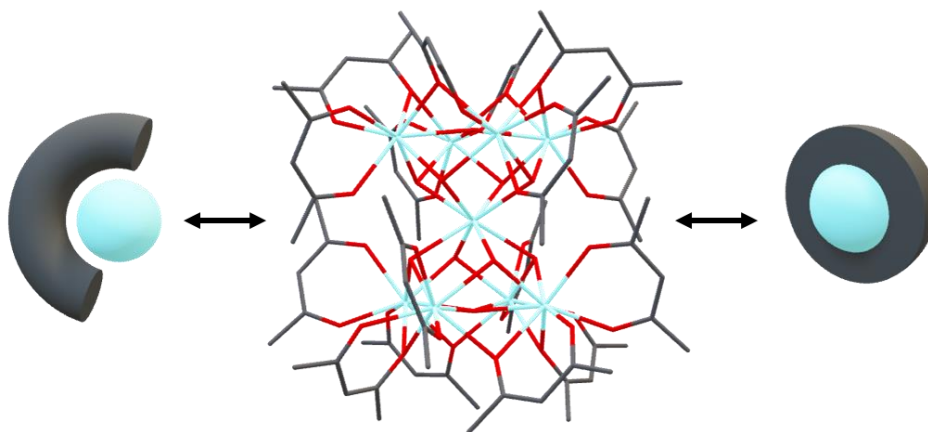


Figure III-1. Représentation d'un cluster Ln_9 :¹¹ entre complexe et nanoparticules. Inspiré de la référence.¹⁰ (ions $Ln(III)$ en bleu)

Le point fort de ces clusters est qu'ils confèrent la possibilité d'avoir un nombre important d'ions dans un même système, homo ou hétéronucléaires, pouvant aller jusqu'à 140 métaux¹² impliquant possiblement l'utilisation d'ions lanthanides. La possibilité d'avoir une nucléarité aussi importante constitue un avantage pour la conception de système pour l'UC. Cela permet de varier le ratio entre le nombre d'ions donneurs et accepteurs, pour l'optimisation du transfert d'énergie.¹³ La structure de ces complexes est aussi un atout pour l'UC. Les ligands se trouvant autour des métaux protègent ces derniers des transitions non-radiatives induites par le solvant permettant ainsi d'augmenter le temps de vie de l'état excité des ions luminescents.

Parmi les différents clusters impliquant les lanthanides retrouvés dans la littérature, ceux basés sur des ligands β -dicétones (acétylacétone, dibenzoylacétone, etc) sont particulièrement intéressants. Ces systèmes sont synthétisables en une seule étape,¹¹ permettent différentes nucléarités et compositions selon le ligand utilisé lors de la synthèse^{14,15} et confèrent une faible distance entre les ions lanthanides.¹⁶ De plus, avec l'utilisation du ligand acétylacétone (acac), il est possible de former un complexe composé de neuf lanthanides dans un volume restreint avec une distance intermétallique inférieure à 5 Å. Il offre aussi la possibilité de former des complexes ayant un dopage pouvant aller jusqu'à huit ions donneurs autour d'un accepteur, ce qui est théoriquement optimal pour l'observation de l'UC.

Partant de ce constat, des expériences d'UC ont été menées en réalisant un cluster constitué d'acétylacétone dans le rôle du ligand et de la paire d'ions Yb:Tb pour un ratio de 8:1 (ratio donneur:accepteur maximal possible) formant le cluster Yb₈Tb. Le nombre important d'ions Yb(III) permettrait de maximiser les chances de sensibilisation de l'ion Tb(III). Dans la première partie de ce chapitre, la synthèse et la caractérisation de ce cluster seront exposées. Puis, des mesures spectroscopiques et la mise en évidence de l'UC avec une solution de ce complexe dans le méthanol seront abordées. A la suite de ces résultats préliminaires, une série d'amélioration du cluster sera présentée dans le but d'optimiser l'efficacité de l'UC. Enfin, des études effectuées en modifiant d'une part l'ion accepteur et d'autre part le ligand afin d'explorer les différentes possibilités qu'offrent les clusters seront présentées.

II. Complexe nonanucléaire Yb₈Tb

A. Première approche

1. Synthèse et caractérisation du cluster

La synthèse et la caractérisation du cluster $[\text{Yb}_8\text{Tb}(\text{L2})_{16}(\text{OH})_{10}](\text{OH})$ (**L2** = acétylacétone) a été effectuée par le Dr. Richard Knighton au sein du laboratoire et est adaptée de la procédure décrite dans la littérature (**Figure III-2**).^{11,14,15} La synthèse est effectuée dans le méthanol (CH_3OH) avec un équivalent (eq.) de sels de lanthanides Yb(III) et Tb(III) hexahydratés pour un ratio de 8 ions Yb(III) pour 1 ion Tb(III). A cela est ajouté deux équivalents de **L2** et trois équivalents de triéthylamine (NEt_3) en tant que base. La base utilisée a pour rôle de déprotoner les molécules d'eau présentes dans les sels de lanthanides. Elle a aussi pour rôle de former un énolate par déprotonation du carbone en alpha des cétones. Cet énolate se coordine ensuite aux lanthanides et mène à la formation du cluster. Des analyses de MET-EDX ont été réalisées sur les monocristaux du complexe. Une composition de $89,6 \pm 2,4$ % pour l'ion Yb(III) et $10,4 \pm 2,4$ % pour l'ion Tb(III) a été obtenue et correspond au 89,1 % et 10,9 % d'ions Yb(III) et Tb(III) ajoutés lors de la synthèse, respectivement. Des mesures d'ICP-AES ont aussi été effectuées et elles confirment la composition du cluster Yb₈Tb estimée avec une erreur de $\pm 0,1$ unité atomique.

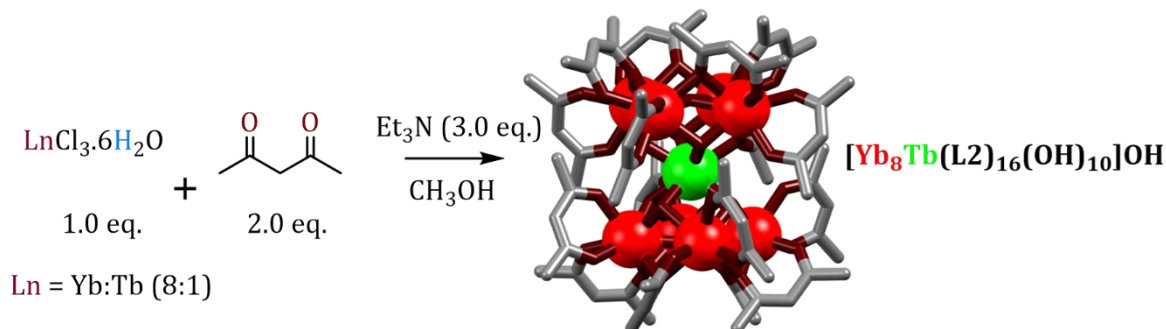


Figure III-2. Protocole de synthèse du cluster $[\text{Yb}_8\text{Tb}(\text{L2})_{16}(\text{OH})_{10}](\text{OH})$.

La structure cristalline du cluster, obtenue par diffraction des rayons X, montre un agencement des ions formant un anti-prisme à base carrée (**Figure III-3**). Celui-ci est constitué de deux pyramides pentanucléaires à base carrée avec un sommet commun et une torsion entre les pyramides de 45° . La première sphère de coordination des ions Ln(III) est occupée par les ligands **L2** qui y sont coordonnés *via* les atomes oxygènes (**Figure III-3 - a**). Ceux-ci confèrent une protection aux ions vis-à-vis des molécules de solvant en solution. A l'exception de l'ion central, chaque ion est lié à deux ligands **L2**. Des hydroxydes (OH) sont aussi présents dans la première sphère de coordination et contribuent au maintien de la structure (**Figure III-3 - b**). Huit d'entre eux ($\mu_3\text{-OH}$) sont présents sur les faces triangulaires des pyramides et sont liés à trois ions Ln(III),

tandis que les ions composant les bases carrées sont connectés par des liaisons μ_4 -OH. La distance obtenue entre deux ions Ln(III) adjacents est d'environ 3,6 Å, ce qui est très prometteur pour le transfert d'énergie lors de l'UC. Cependant, la position relative des ions Tb(III) et Yb(III) au sein de la structure ne peut être déterminée avec exactitude du fait de la faible différence de densité électronique entre les atomes d'Yb ($Z = 70$) et de Tb ($Z = 65$). Selon de précédentes études,¹¹ la position préférentielle de l'ion Tb(III) se trouverait au centre, au sommet des deux pyramides, du fait de sa taille plus importante que l'ion Yb(III) (1,04 Å de rayon pour Tb(III), 0,99 Å pour Yb(III) pour un nombre de coordination de 8).^{17,18}

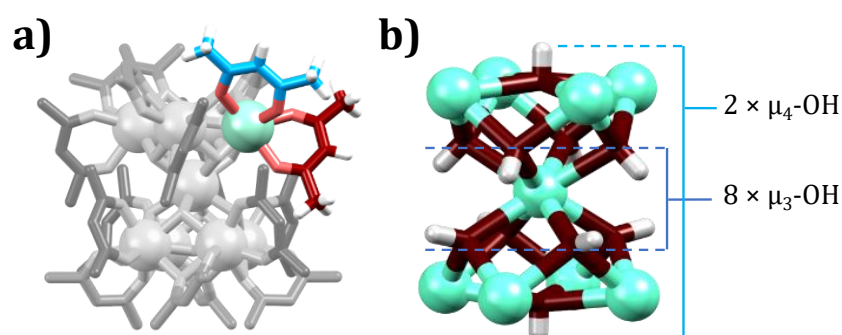


Figure III-3. Structure cristalline du cluster montrant a) les ligands et b) les atomes d'oxygène coordonnés aux ions Ln(III).

Le cluster a aussi été caractérisé par spectrométrie de masse (**Figure III-4**).¹⁹ Pour ce faire, un cluster à base d'ions Y(III) $[Y_9(L2)_{16}(OH)_{10}](OH)$ a été utilisé car l'ion Y(III) est chimiquement équivalent aux ions Ln(III) avec un rayon ionique proche de celui de ces derniers (1,019 Å pour l'ion Y(III), 1,04 Å pour l'ion Tb(III) et 0,99 Å pour l'ion Yb(III) pour un nombre de coordination de 8).¹⁷ Avec une solution préparée dans CH_3OH , le spectre de masse présente un pic principal à $m/z = 2554,89$ Da correspondant au complexe monochargé $[Y_9(L2)_{16}(OH)_{10}]^+$ confirmant l'intégrité du cluster en solution. Des pics secondaires sont aussi observés et sont attribués aux fragments poly-hydratés et doublement chargés ayant perdu une unité $Y(L2)_1^-$ ($m/z = 1221,34$ Da) et une unité $Y(L2)_2^-$ ($m/z = 1170,81$ Da). Un dernier pic est observé à $m/z = 729,51$ Da, correspondant au fragment poly-hydraté et triplement chargé ayant perdu une unité $Y(L2)_3^-$.

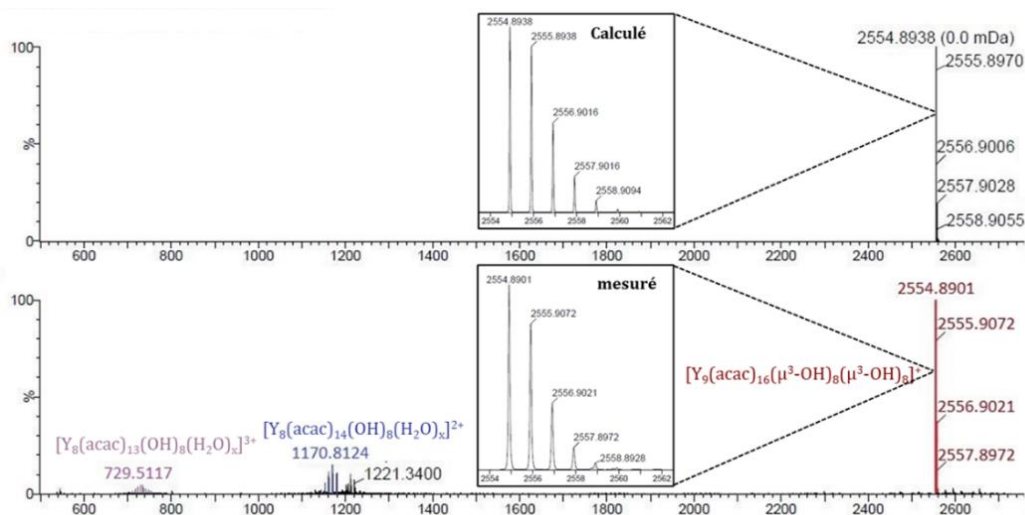


Figure III-4. Spectre ES/MS du cluster Y_9 montrant un pic majeur à 2554,89 et l'expansion de ce pic avec la distribution isotopique calculée.

2. Mesures spectroscopiques

A la suite de la caractérisation du composé, une étude spectroscopique du cluster a été effectuée. Le spectre d'absorption UV-VIS (**Figure III-5 - gauche**) a été mesuré dans CH_3OH et se compose d'une bande large dans le domaine de l'UV avec un maximum à 291 nm pour un coefficient d'extinction molaire ϵ_{291} de $14,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette bande est attribuée à la transition $S_1 \leftarrow S_0$ des ligands **L2**.²⁰ Avec une solution très concentrée (10^{-2} M), une bande d'absorption très faible est observée à 485 nm avec un coefficient d'extinction molaire ϵ_{485} inférieur à $0,1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et est attribuée à la transition $^5D_4 \leftarrow ^7F_6$ de l'ion Tb(III) (**Figure III-5 - droite**). Dans le NIR, une bande large est aussi observée avec un maximum à 975 nm ($\epsilon_{975} = 46,9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspondant à la transition $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Yb(III).

En excitant dans la bande d'absorption du ligand à 292 nm, deux émissions distinctes sont obtenues (**Figure III-5**). La première dans le domaine du visible correspond à l'émission de l'ion Tb(III) par ses bandes d'émissions caractéristiques dues aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6 \text{ à } 3$). Le rendement quantique global mesuré Φ_{Tb}^L de l'ion Tb(III), correspondant au mécanisme d'effet d'antenne par excitation du ligand, est de 1,5 %. Un temps de vie de 0,95 ms a été obtenu pour l'état excité de l'ion Tb(III) dans CH_3OH . La seconde émission, dans le NIR est celle de l'ion Yb(III) correspondant à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ et le rendement quantique global Φ_{Yb}^L mesuré est de 0,02 %. Le temps de vie de l'état excité de l'ion Yb(III) n'a cependant pas pu être obtenu ($< 1 \mu s$) et s'explique par l'influence des transitions non-radiatives induites par le solvant. En effectuant la mesure du temps de vie dans le méthanol deutéré (CD_3OD), un temps de vie de 15,6 μs est obtenu pour l'ion Yb(III). Ce temps de vie est relativement long et confère au composé de bonnes dispositions pour l'observation de l'UC par excitation directe de l'ion Yb(III).

Partant de la bande d'absorption NIR et en pondérant par le nombre moyen d'ions Yb(III) (8), le temps de vie radiatif τ_{radYb} , est obtenu en utilisant la méthode décrite par Martinus Werts et ses collaborateurs.²¹ Cette méthode utilise l'équation modifiée d'Einstein qui a été introduite dans les chapitres précédents. Des valeurs de 578 μs et de 663 μs ont été obtenues respectivement dans CH_3OH et dans CD_3OD .

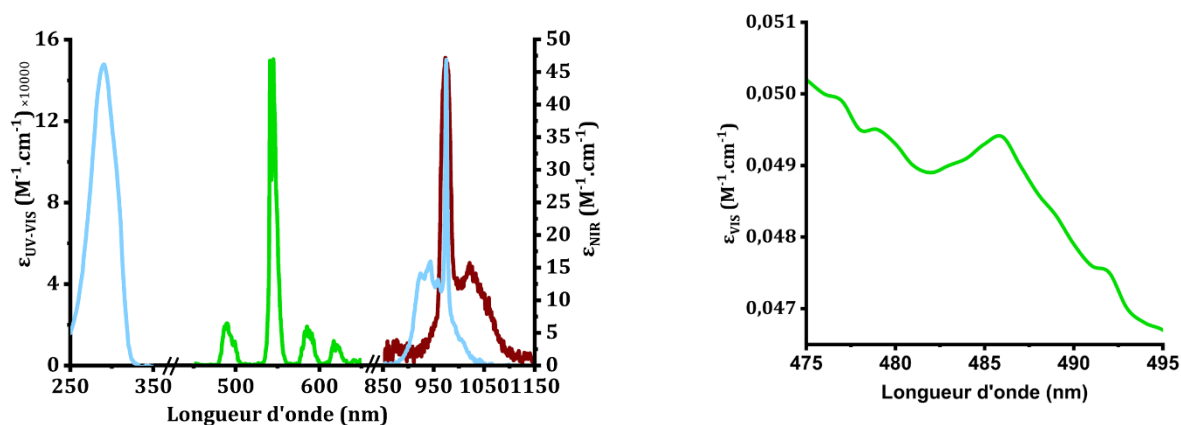


Figure III-5. (gauche) Spectre d'absorption UV-VIS (bleu, axe y à gauche) et NIR (bleu, axe y à droite) et spectres d'émission normalisés ($\lambda_{\text{exc}} = 292 \text{ nm}$) dans le visible (vert) et dans le NIR (rouge) et (droite) spectre d'absorption de l'ion Tb(III) du cluster Yb_8Tb dans CH_3OH .

3. Observation de l'upconversion

La possibilité d'observation de l'UC entre les ions Yb(III) et Tb(III) a été examinée en utilisant une solution du cluster dans CD_3OD afin de limiter les transitions non-radiatives et d'accroître le temps de vie de l'état excité de l'ion Yb(III). En excitant directement l'ion Yb(III) dans sa bande d'absorption $^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ à 980 nm à une densité de puissance de $2,86 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, les bandes d'émissions caractéristiques de l'ion Tb(III) sont observées dans le visible entre 450 et 650 nm (*Figure III-6*).

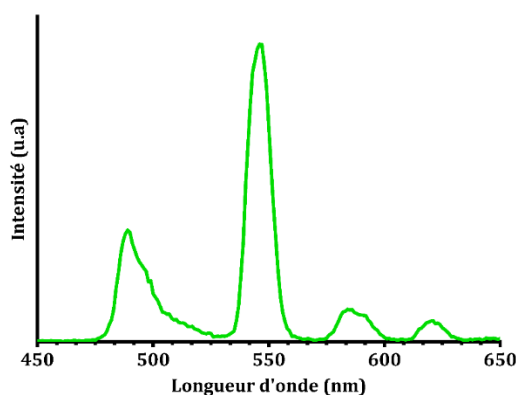


Figure III-6. Spectre d'émission d'UC du cluster Yb_8Tb dans CD_3OD . $C = 2,2 \text{ mM}$, $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$; $P = 2,86 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Le rendement quantique d'UC a ensuite été mesuré par comparaison à une référence²² et une valeur de $5,6 \times 10^{-9}$ a été obtenue. Malgré le grand nombre de donneur autour de l'accepteur, ce rendement quantique est du même ordre de grandeur, à densité de puissance égale, que les précédents systèmes étudiés ($\approx 2 \times 10^{-8}$ pour une densité de puissance de $10,8 \text{ W.cm}^{-2}$).^{23,24} Ce résultat peut s'expliquer par la présence des 10 hydroxydes en première sphère de coordination des ions Yb(III), contribuant fortement à la désactivation de l'état excité des ions donneurs par des voies non-radiatives.

B. Modification du système

1. Réduction des transitions non-radiatives (1)

Afin de réduire l'influence des transitions non-radiatives, les hydroxydes présents au sein du cluster ont été substitués par leurs homologues deutérés. Pour ce faire, la synthèse a été modifiée par le Dr. Richard Knighton en utilisant des sels de lanthanides, $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, et un solvant, CD_3OD , deutérés (**Figure III-7**). La différenciation entre ce cluster deutéré et le non deutéré est indiquée par l'introduction de la notation $\text{X}_{\text{Ln}}\text{X}_\text{S}$, où X indique la deutération ($\text{X} = \text{D}$) ou non ($\text{X} = \text{H}$) des sels de lanthanides (X_{Ln}) et du solvant (X_S).

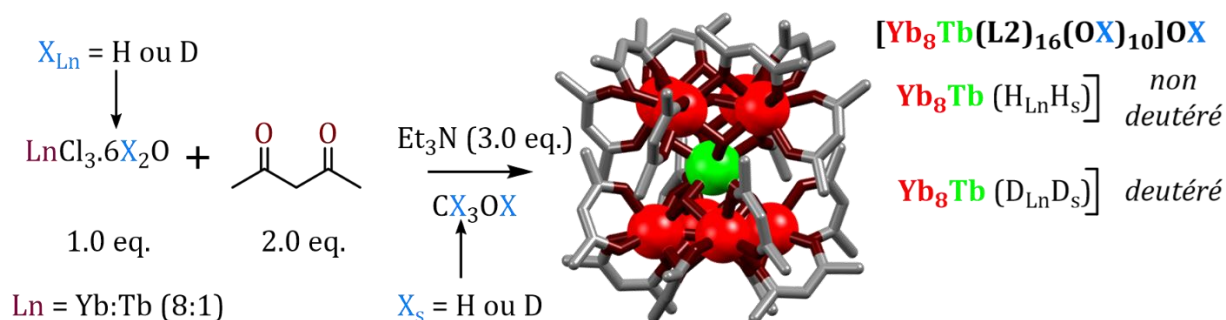


Figure III-7. Mise à jour du protocole de synthèse des clusters incluant la deutération des sels de lanthanides et du solvant.

2. Mesures spectroscopiques

Des mesures spectroscopiques ont été effectuées avec une solution du cluster $\text{Yb}_8\text{Tb}(\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S})$ dans le méthanol (**Figure III-8**). Tout comme pour le complexe $\text{Yb}_8\text{Tb}(\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_\text{S})$, le spectre d'absorption UV-VIS est constitué d'une bande large dans le domaine de l'UV dont le maximum est à 291 nm avec un coefficient d'extinction molaire ϵ_{291} de $20,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ attribuée à la transition $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ des ligands **L2**.²⁰ Dans le NIR, une bande large avec un maximum à 975 nm est aussi observée ($\epsilon_{975} = 44,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans CH_3OH et $48,5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans CD_3OD) correspondant à la transition ${}^2\text{F}_{5/2} \leftarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb(III).

Par excitation dans la bande d'absorption du ligand à 292 nm, l'émission de l'ion Tb(III) ($\phi_{\text{Tb}}^{\text{L}} = 2,7 \%$) dans le visible ainsi que celle de l'ion Yb(III) ($\phi_{\text{Yb}}^{\text{L}} = 0,03 \%$) dans le NIR ont été

observées. Des temps de vie de 0,93 ms dans CH₃OH, et de 1,12 ms (95 %) et 350 μ s (5 %) dans CD₃OD ont été obtenus pour l'état excité de l'ion Tb(III). Les deux temps de vie mesurés dans CD₃OD indiquent une différence d'environnement chimique autour de l'ion Tb(III). Au regard des pourcentages qui représentent la distribution des temps de vie, le plus long peut être attribué à l'ion Tb(III) au centre du cluster qui est le plus éloigné des molécules de solvant et le plus court serait attribué à l'ion Tb(III) en périphérie. Le temps de vie de l'état excité de l'ion Yb(III) est quant à lui inférieur à 1 μ s dans CH₃OH et monte à 16,6 μ s dans CD₃OD. Ce dernier est légèrement en hausse par rapport à celui de Yb₈Tb (H_{Ln}H_S) qui était de 15,6 μ s.

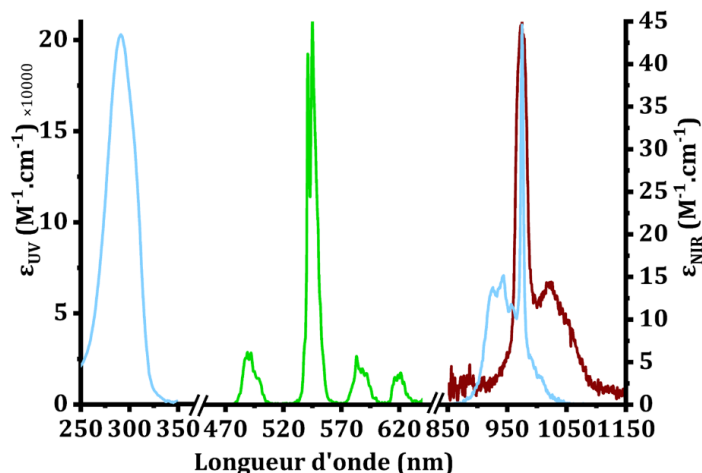


Figure III-8. Spectre d'absorption UV-VIS (bleu, axe y à gauche) et NIR (bleu, axe y à droite) et spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc} = 292$ nm) dans le visible (vert) et dans le NIR (rouge) du cluster Yb₈Tb D_{Ln}D_S dans CH₃OH.

Des valeurs de 632 μ s et de 683 μ s ont été obtenues respectivement dans CH₃OH et dans CD₃OD pour le temps de vie radiatif τ_{radYb} de l'ion Yb(III). Le rendement quantique intrinsèque, Φ_{Yb} , ainsi que l'efficacité de sensibilisation η_{sens} de l'ion Yb(III) par le ligand ont ensuite été déterminés mais uniquement dans CD₃OD dans lequel le temps de vie de l'état excité de l'ion Yb(III) a pu être mesuré. Des valeurs de 2,6 % pour Φ_{Yb} et de 22 % pour η_{sens} ont été obtenues. L'ensemble de ces propriétés photophysiques ainsi que celles du cluster Yb₈Tb (H_{Ln}H_S) sont présentées dans le **Tableau III-1**.

3. Upconversion et mécanisme

Les mesures d'UC ont été effectuées dans CD₃OD. En excitant directement l'ion Yb(III) à 980 nm avec une densité de puissance de 2,86 W.cm⁻² dans sa bande d'absorption $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$, les bandes d'émissions caractéristiques de l'ion Tb(III) sont observées dans le visible entre 450 et 650 nm (**Figure III-9**) indiquant l'observation de l'UC. S'associant avec le Pr. Niko Hildebrandt de l'université de Rouen, le processus d'UC a été confirmé en mesurant l'intensité d'émission d'UC en fonction de la densité de puissance d'excitation à 980 nm (**Figure III-10**). La représentation

logarithmique de cette mesure indique un profil presque linéaire avec une pente de 2, confirmant le processus à deux photons de l'UC.^{4,25}

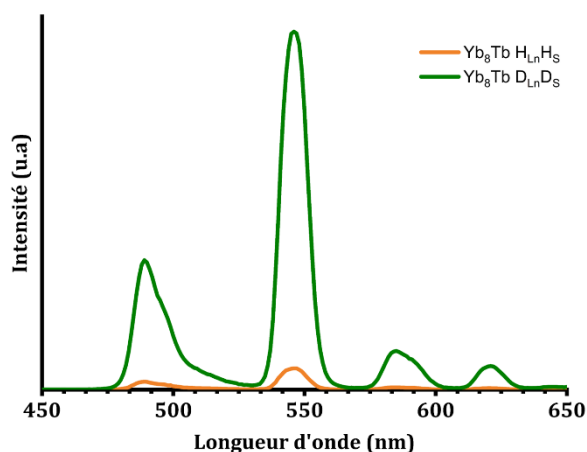


Figure III-9. Spectre d'émission d'UC des clusters $\text{Yb}_8\text{Tb}(\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_5)$ et $(\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5)$ dans CD_3OD . $C = 2 \text{ mM}$; $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$; $P = 2,86 \text{ W.cm}^{-2}$.

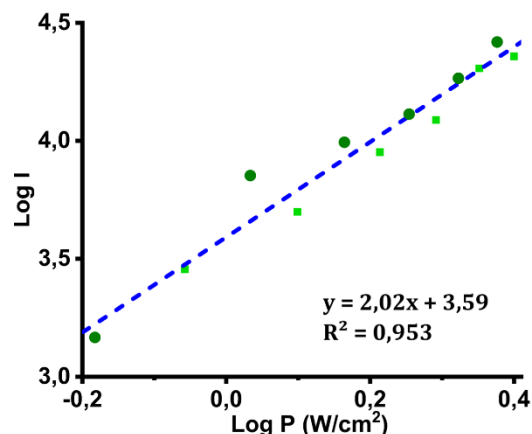


Figure III-10. Tracé logarithmique de l'intensité d'émission de la transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ de l'ion Tb(III) à 545 nm en fonction de la puissance d'excitation du laser à 980 nm du cluster $\text{Yb}_8\text{Tb}(\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5)$. (Les carrés et les ronds correspondent respectivement à l'augmentation et à la décroissance de la densité de puissance).

Afin de mettre en évidence le mécanisme d'UC, l'évolution de l'intensité d'émission d'UC à 542 nm a été suivie par le Pr. Niko Hildebrandt, sous excitation pulsée de l'ion Yb(III) à 980 nm avec un laser pendant $60 \mu\text{s}$ (**Figure III-11**). L'analyse du profil temporel indique une croissance lente du signal avant d'atteindre le maximum d'intensité d'émission de l'UC. Cela est révélateur du mécanisme de sensibilisation coopérative qui suggère une étape lente de transfert d'énergie de l'ion Yb(III) à l'ion Tb(III) .^{4,23} Après l'extinction du laser, une décroissance bi-exponentielle du signal est observée avec des temps de vie, $\tau_1 = 170 \mu\text{s}$ (93 %) et $\tau_2 = 390 \mu\text{s}$ (7 %). Une mesure de contrôle a ensuite été effectuée avec le cluster $\text{Yb}_9(\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_5)$. L'absence de signal confirme que l'émission observée avec le cluster $\text{Yb}_8\text{Tb}(\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5)$ provient bien de l'ion Tb(III) .

Le mécanisme proposé pour le processus d'UC (**Figure III-12**) implique l'absorption d'un premier photon par un ion Yb(III) menant à la formation de l'espèce $[\text{Yb}_7\text{Yb}^*\text{Tb}]$. Un second photon est ensuite absorbé et l'espèce $[\text{Yb}_6\text{Yb}_2^*\text{Tb}]$ est formée. Il s'en suit un transfert d'énergie coopératif vers l'état excité de l'ion Tb(III) , $[\text{Yb}_8\text{Tb}^*]$, qui revient à son état fondamental par émission dans le domaine du visible.

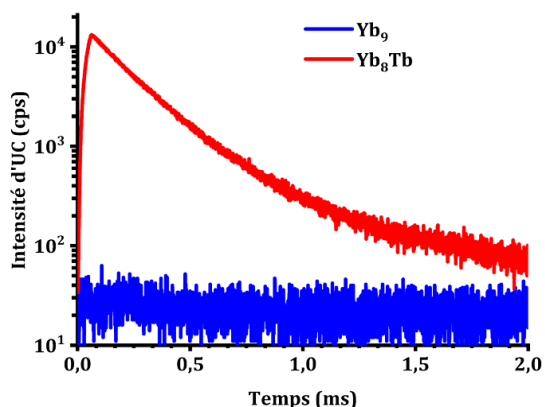


Figure III-11. Profil temporel représentant les courbes de croissance et de décroissance en temps résolu de l'intensité d'émission d'UC de l'ion Tb(III) à 542 nm pour Yb₉ H_{Ln}H_S (bleu) et Yb₈Tb D_{Ln}D_S (rouge).

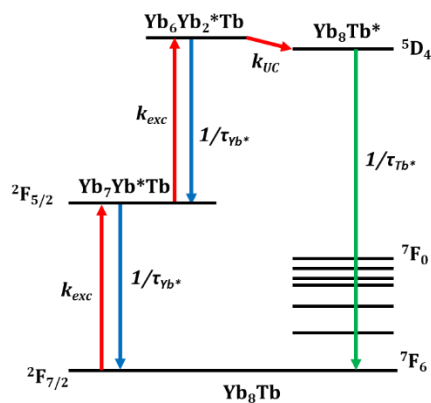


Figure III-12. Mécanisme de sensibilisation coopérative pour le processus d'UC dans le cluster Yb₈Tb.

Le fait le plus marquant est l'augmentation drastique de l'intensité d'émission du cluster Yb₈Tb (D_{Ln}D_S) en comparaison au cluster Yb₈Tb (H_{Ln}H_S) (**Figure III-9**). Ce résultat est encore plus frappant après le calcul du rendement quantique d'UC Φ_{UC} du cluster Yb₈Tb (D_{Ln}D_S) qui est égale à 1×10^{-7} pour une densité de puissance de laser de $2,86 \text{ W.cm}^{-2}$ démontrant le bon impact de la deutération partielle du complexe. Ce rendement quantique est 18 fois plus élevée que le cluster Yb₈Tb (H_{Ln}H_S). En comparaison aux précédents systèmes permettant l'UC à l'échelle moléculaire, celui-ci est plus élevée que le système étudié au chapitre précédent (14 fois plus élevée)²⁴ et jusqu'à 377 fois en comparaison au complexe hétéro-polynucléaire Yb:Tb étudié précédemment au laboratoire et aux complexes d'Er proposés par Claude Piguet et ses collaborateurs.^{23,26} Cette valeur fait partie des meilleures concernant les systèmes à l'échelle moléculaire en solution et a été publiée dans le journal *Chemical Communications*.¹⁹

	$\varepsilon_{\text{ligand}} / \times 10^4 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1} (\lambda/\text{nm})$	$\varepsilon_{\text{Yb}} / \text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{Tb}}^b / \text{ms} (\%)$	$\tau_{\text{Yb}}^b / \mu\text{s}$	$\tau_{\text{radYb}} / \mu\text{s}$	$\Phi_{\text{Tb}}^L^c / \%$	$\Phi_{\text{Yb}}^L^d / \%$	$\Phi_{UC}^{a,e} / 10^{-7}$
Non deutéré	14,8 (291)	46,9	0,95	<1 15,6 ^a	578 663 ^a	1,5	0,02	0,056
Partiellement deutéré	20,3 (291)	44,6 48,5 ^a	0,93 0,35 (5 %) / 1,12 (95 %) ^a	<1 16,6 ^a	632 683 ^a	2,7	0,03 0,2 ^a	1

Tableau III-1. Propriétés photophysiques des clusters Yb₈Tb (H_{Ln}H_S) et (D_{Ln}D_S) dans le méthanol (sauf indication contraire). ^a Valeurs ont été obtenues dans CD₃OD ; ^b excitation à 292 nm (CH₃OH – solution diluée) et à 340 nm (CD₃OD – solutions concentrées) ; ^c solution de rhodamine6G dans l'eau ($\Phi = 0,76$; $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) utilisée comme référence ;^{27 d} solution de cardiogreen (IR125) dans CH₃OH ($\Phi = 0,078$; $\lambda_{\text{exc}} = 765 \text{ nm}$) utilisée comme référence ;^{28 e} Solution de [Tb(Glu)H₂O]Na dans l'eau ($\Phi = 0,31$; $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) utilisée comme référence.²² Erreur de $\pm 10\%$ estimée sur les temps de vie et de $\pm 15\%$ sur les rendements quantiques.

III. Optimisation du complexe

A. Voies d'amélioration

1. De nouveaux ratios Yb/Tb

L'étude des clusters présentés dans ce chapitre a débuté avec un ratio de huit ions Yb(III) pour un ion Tb(III) afin d'avoir un maximum d'ions donneurs autour d'un accepteur d'énergie. Cependant, avec neuf positions au sein du cluster, différentes stœchiométries sont envisageables pouvant potentiellement optimiser le signal d'UC. De plus, le mécanisme de sensibilisation coopérative permettant l'UC entre les ions Yb(III) et Tb(III) est possible au minimum avec deux ions Yb(III) pour un ion Tb(III). Cette stœchiométrie peut être atteinte en préparant un cluster contenant six ions Yb(III) et trois ions Tb (Yb₆Tb₃) et pourrait être envisagée pour l'optimisation de l'UC.

Afin d'évaluer les autres stœchiométries possibles, une bibliothèque combinatoire des clusters avec différentes fractions molaires d'ions Tb(III), Yb(III) et Y(III) a été réalisée par le Pr. Niko Hildebrandt et son équipe. L'ion Y(III) est utilisé car il est spectroscopiquement silencieux et permet d'examiner le possible effet d'une auto-désactivation de la luminescence induite par le nombre d'ions Yb(III) et Tb(III). Les neuf positions au sein du cluster pouvant être occupées par l'un des ions, 55 compositions distinctes de formule [Yb_iTb_jY_k(L2)₁₆(OD)₁₀](OD) sont possibles où i, j et k sont des entiers allant de 0 à 9 tels que i + j + k = n = 9 (n étant le nombre total d'ions). Ces combinaisons sont réalisées par le mélange de i/9 (x) de YbCl₃·6D₂O, de j/9 (y) de TbCl₃·6D₂O, de k/9 (z) de YCl₃·6D₂O du ligand L2 et de la base Et₃N dans les proportions décrites par le protocole de synthèse (**Figure III-13**). Ces mélanges n'ont pas été isolés.

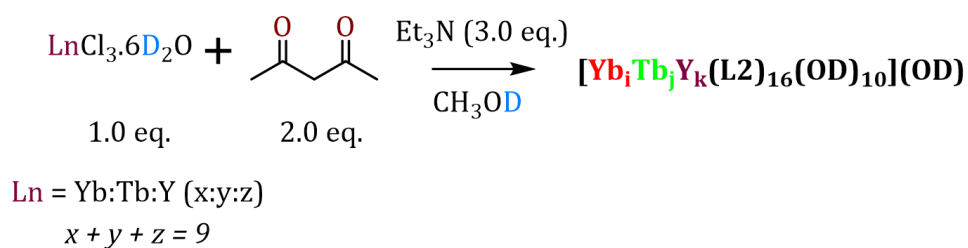


Figure III-13. Protocole de préparation de la bibliothèque combinatoire.

Sous excitation à 980 nm de la transition $^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb(III) avec un laser, la cinétique de l'intensité d'émission d'UC à la transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ de l'ion Tb(III) (542 ± 10 nm) a été mesurée en utilisant un lecteur de plaque en temps résolu (**Figure III-14**).

A l'exception des clusters n'ayant aucun ion Yb(III) (Tb₉) ou Tb(III) (Yb₉) et qui n'ont montré aucun signal d'UC, une émission significative est observée pour tous les autres systèmes y compris ceux n'ayant qu'un seul ion Yb(III). Pour ces derniers, l'observation d'un signal d'UC est

assez surprenante étant donné que le mécanisme de sensibilisation coopérative entre les ions Yb(III) et Tb(III) requiert au minimum deux ions Yb(III). L'hypothèse pouvant expliquer un tel résultat est que différentes espèces sont formées en solution. Pour déterminer la proportion de chacune d'entre elles une distribution statistique a été supposée en combinant les différentes fractions molaires x , y et z des ions Yb(III), Tb(III) et Y(III), respectivement, au sein du cluster. Les probabilités de formation $P_{i,j,k}$ des différentes espèces $Yb_iTb_jY_k$ qui en découlent ont été obtenues par l'équation (III-1).

$$P_{i,j,k} = \frac{n!}{i!j!k!} \times x^i \times y^j \times z^k \quad (\text{III-1})$$

Dans le cas où une fraction x de 1/9 d'ion Yb(III) a été ajoutée, une probabilité d'environ 39 % est obtenue pour l'espèce $YbTb_8$ tandis qu'une probabilité d'environ 26 % est obtenue pour les espèces ayant au moins deux ions Yb(III). La présence de ces espèces pour chaque cluster peut expliquer l'origine du signal observé avec uniquement un ion Yb(III).

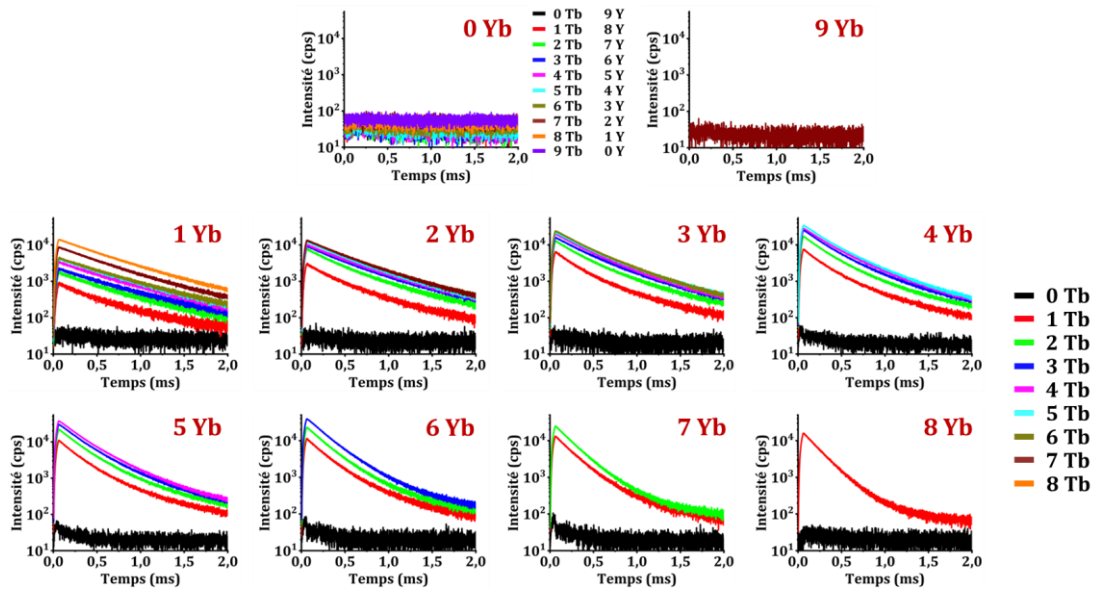


Figure III-14. Profil temporel des différents clusters avec un nombre fixe d'ion Yb(III) et un nombre variable d'ions Tb(III) et Y(III). (Excitation à 980 nm pendant 60 μ s ; émission à 542 nm $\pm$ 10 nm).

Pour mieux distinguer les espèces ayant la plus forte intensité, le profil temporel des différentes combinaisons est intégré après l'arrêt du laser de 0,07 à 2 ms et les résultats sont présentés à la **Figure III-15**. Une croissance du signal d'UC en fonction du nombre d'ions Yb(III) aurait été attendue étant donné que le nombre d'ions donneurs autour d'un même accepteur augmente.^{29,30} Cependant, les résultats indiquent que l'intensité d'émission d'UC dépend du nombre d'ions Yb(III) mais aussi du nombre d'ions Tb(III). Ainsi, le signal maximal est obtenu pour une quantité d'ions Yb(III) et Tb(III) comprise entre 3 et 6 ($3 < i < 6$; $6 > j > 3$; $k = 0$). Soit, une quasi-équivalence entre le nombre d'ions donneurs et accepteurs.

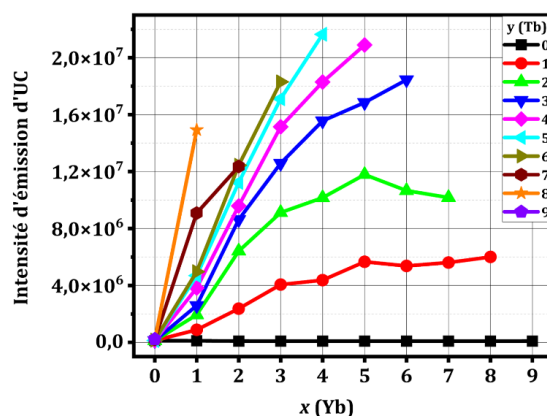


Figure III-15. Intensité d'émission d'UC des clusters $[Yb_i Tb_j Yb_k (L2)_{16} (OD)_{10}]^+$ ($i + j + k = 9$) dans CD_3OD en fonction de la proportion x de l'ion $Yb(III)$. L'intensité correspond à l'intégrale du profil temporel entre 0,07 et 2 ms.

Basé sur ces résultats, deux stœchiométries ont été incluses dans l'étude de ces systèmes nonanucléaires. Il s'agit du cluster $Yb_5 Tb_4$ qui présente l'un des signaux les plus intenses de la bibliothèque combinatoire mais aussi le cluster $Yb_6 Tb_3$ où l'on retrouve la stœchiométrie de deux ions $Yb(III)$ pour un ion $Tb(III)$.

2. Réduction des transitions non-radiatives (2)

En vue d'accroître de nouveau le signal d'UC, un regard s'est porté sur la seconde sphère de coordination des lanthanides constituée par la structure des ligands **L2**. Des liaisons CH participant à la désactivation de l'état excité de l'ion $Yb(III)$ y sont retrouvées. Pour y remédier, le ligand a subi une modification en remplaçant les huit liaisons CH par leur homologue deutéré, CD. Cette modification est notifiée par l'ajout de la notation X_L indiquant la deutération (D_L) ou non (H_L) du ligand (**Figure III-16**).

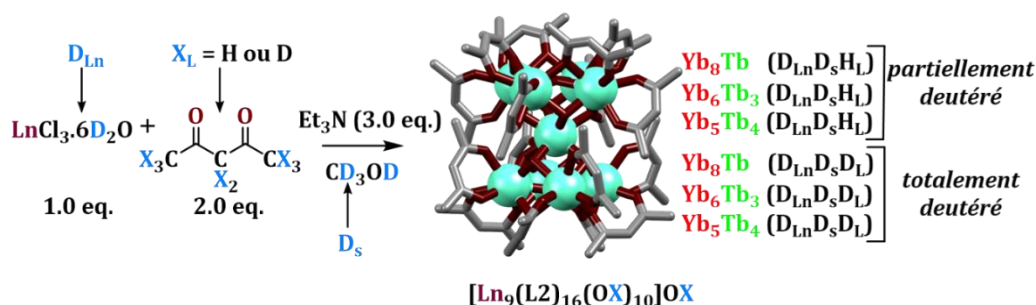


Figure III-16. Nouveau protocole de synthèse des clusters incluant les nouvelles stœchiométries et la deutération du ligand.

Considérant en plus les nouvelles stœchiométries de clusters évoquées plus haut, cinq nouveaux complexes sont ajoutés à l'étude : $Yb_6 Tb_3$ ($D_{Ln} D_S H_L$) ; $Yb_5 Tb_4$ ($D_{Ln} D_S H_L$) ; $Yb_8 Tb$ ($D_{Ln} D_S D_L$) ; $Yb_6 Tb_3$ ($D_{Ln} D_S D_L$) et $Yb_5 Tb_4$ ($D_{Ln} D_S D_L$).

B. Mesures spectroscopiques

Les différents spectres d'absorptions UV-VIS-NIR des cinq nouveaux clusters ainsi que les spectres d'émissions des ions Tb(III) dans le VIS et Yb(III) dans le NIR, par excitation dans la bande d'absorption du ligand **L2**, ont été mesurés dans CD₃OD (**Figure III-17**). Leur propriétés photophysiques ont aussi été déterminées et les données obtenues sont résumées dans le **Tableau III-2**.

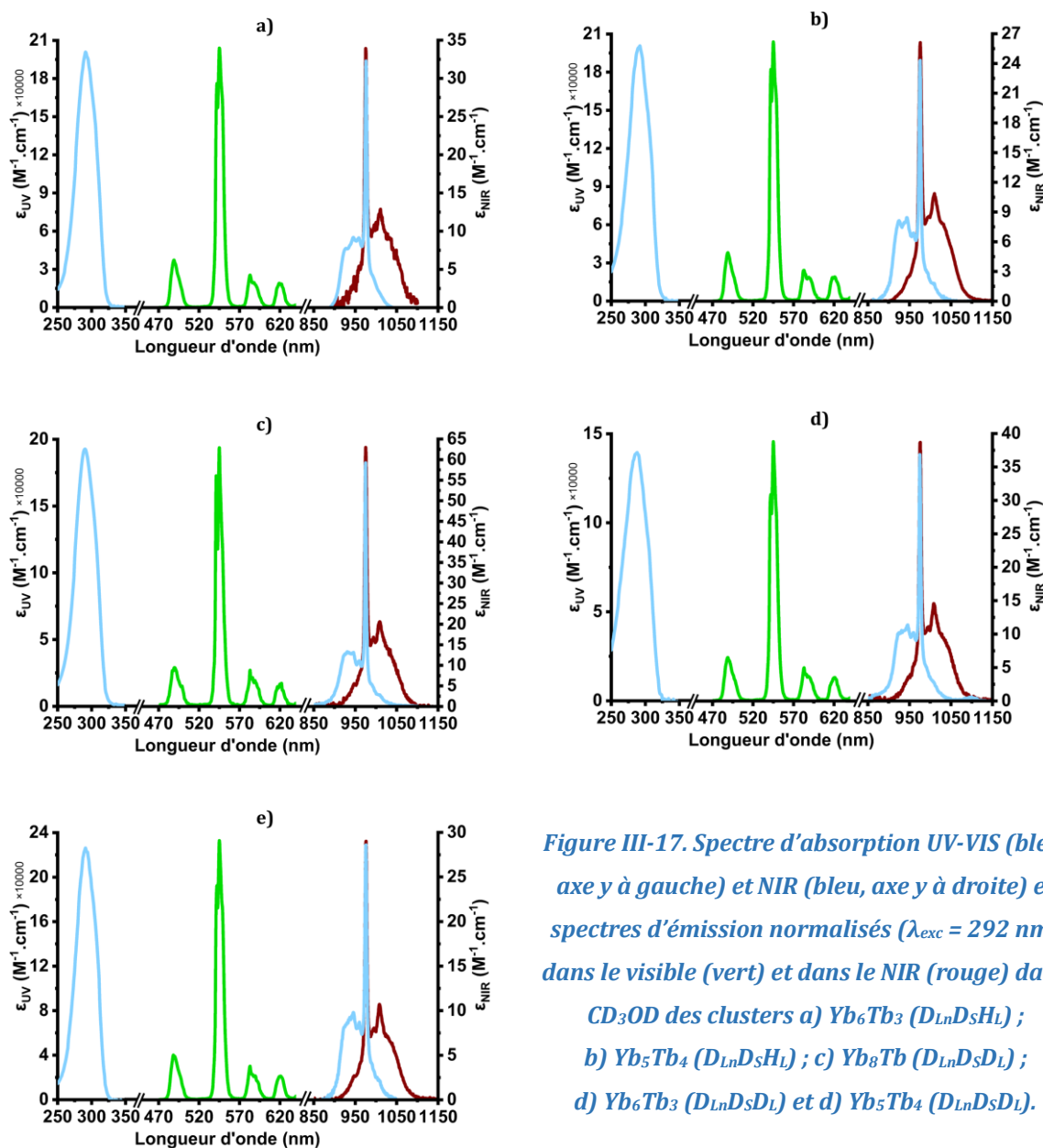


Figure III-17. Spectre d'absorption UV-VIS (bleu, axe y à gauche) et NIR (bleu, axe y à droite) et spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc} = 292$ nm) dans le visible (vert) et dans le NIR (rouge) dans CD₃OD des clusters a) Yb₆Tb₃ (D_{Ln}D_SH_L) ; b) Yb₅Tb₄ (D_{Ln}D_SH_L) ; c) Yb₈Tb (D_{Ln}D_SD_L) ; d) Yb₆Tb₃ (D_{Ln}D_SD_L) et e) Yb₅Tb₄ (D_{Ln}D_SD_L).

Comme pour les clusters précédents, le spectre d'absorption UV-VIS des différents clusters présente une bande large dans le domaine de l'UV dont le maximum est à environ 290 nm avec des coefficients d'absorption compris entre 14 000 et 23 000 M⁻¹.cm⁻¹. Dans le NIR, une bande large est aussi observée et centrée à 975 nm correspondant à la transition $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion

Yb(III). Les coefficients d'extinction molaire varient quant à eux de 24 à 59 M⁻¹.cm⁻¹ et sont en accord avec le nombre d'ion Yb(III).

Par excitation dans la bande d'absorption du ligand à 292 nm, l'émission de l'ion Tb(III) dans le visible et de l'ion Yb(III) dans le NIR ont été observées dans CD₃OD. La donnée la plus intéressante est celle du temps de vie de l'état excité de l'ion Yb(III). Celui-ci augmente avec la baisse du nombre d'ions Yb(III) en passant de 16,6 μs pour le cluster Yb₈Tb (D_{Ln}D_SH_L) à 20 μs pour Yb₅Tb₄ (D_{Ln}D_SH_L). L'augmentation est encore plus importante lorsque le ligand **L2** est deutéré. Le temps de vie est environ doublé atteignant une valeur de 41 μs pour les clusters Yb₆Tb₃ (D_{Ln}D_SD_L) et Yb₅Tb₄ (D_{Ln}D_SD_L). Un temps de vie aussi long contribuerait fortement à l'optimisation du signal d'UC et de son rendement quantique.

	$\varepsilon_{\text{ligand}} / \times 10^4 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1} (\lambda/\text{nm})$	$\varepsilon_{\text{Yb}} / \text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{Tb}}^a / \text{ms} (\%)$	$\tau_{\text{Yb}}^a / \mu\text{s}$	$\tau_{\text{radYb}} / \mu\text{s}$	$\eta_{\text{sens}} / \%$	$\Phi_{\text{Tb}}^L{}^b / \%$	$\Phi_{\text{Yb}}^L{}^c / \%$
Yb ₆ Tb ₃ (D _{Ln} D _S)	20 (291)	29	0.34 (11%) 1.0 (89%)	18	900	9	4.1	0.2
Yb ₅ Tb ₄ (D _{Ln} D _S)	20 (292)	24	0.23 (11%) 1.1 (89%)	20	817	3	3.3	0.1
Yb ₈ Tb (D _{Ln} D _S D _L)	19 (290)	59	0.17 (4%) 1.0 (96%)	32	749	7	2.3	0.3
Yb ₆ Tb ₃ (D _{Ln} D _S D _L)	14 (288)	37	0.2 (6%) 0.9 (94%)	41	665	3	3.9	0.2
Yb ₅ Tb ₄ (D _{Ln} D _S D _L)	23 (291)	29	0.15 (6%) 0.9 (94%)	41	739	5	2.9	0.3

Tableau III-2. Propriétés photophysiques des cinq nouveaux clusters obtenus dans CD₃OD. ^a Excitation à 340 nm ; ^b solution de rhodamine6G dans l'eau ($\Phi = 0,76$; $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm) utilisée comme référence,²⁷ ^c solution de cardiogreen (IR125) dans CH₃OH ($\Phi = 0,078$; $\lambda_{\text{exc}} = 765$ nm) utilisée comme référence.²⁸ Erreur de $\pm 10\%$ estimée sur les temps de vie et de $\pm 15\%$ sur les rendements quantiques.

C. Upconversion des systèmes

Par excitation dans la bande d'absorption $^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb(III) à 980 nm avec une densité de puissance de 2,86 W.cm⁻², les bandes d'émissions caractéristiques de l'ion Tb(III) sont observées dans le visible entre 450 et 650 nm (**Figure III-18**) indiquant l'observation de l'UC. Ces émissions sont confirmées par le tracé logarithmique de chaque cluster (**Figure III-19**) dont les pentes sont comprises entre 1,6 et 1,9.

En comparant les intensités des émissions d'UC des systèmes (dont les concentrations sont équivalentes) incluant Yb₈Tb (D_{Ln}D_SH_L), une première augmentation est observée lorsque le dopage est modifié avec un meilleur signal obtenu pour le cluster Yb₅Tb₄ (D_{Ln}D_SH_L) (**Figure III-18 - a**). Ce résultat confirme ceux obtenus par la bibliothèque combinatoire effectuée

précédemment. Après la deutération du ligand, l'augmentation du signal d'UC est encore plus importante (**Figure III-18 - b**).

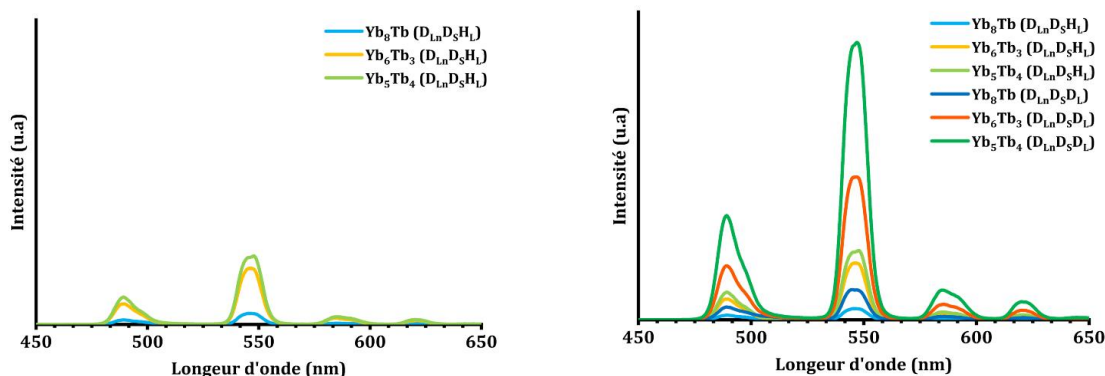


Figure III-18. Spectre d'émission d'UC a) des clusters partiellement deutérés et b) des clusters partiellement et totalement deutérés dans CD_3OD ($[C] = 2 - 4 \text{ mM}$; $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$; $P = 2,86 \text{ cm}^{-2}$).

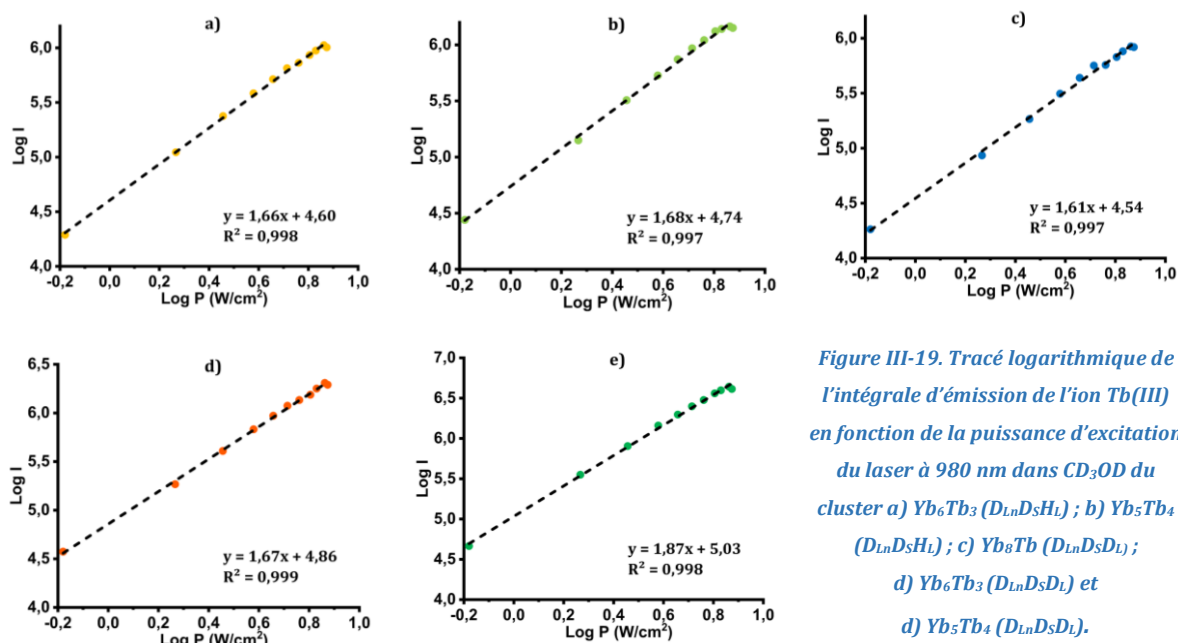


Figure III-19. Tracé logarithmique de l'intégrale d'émission de l'ion Tb(III) en fonction de la puissance d'excitation du laser à 980 nm dans CD_3OD du cluster a) $Yb_6Tb_3 (D_{Ln}D_5H_L)$; b) $Yb_5Tb_4 (D_{Ln}D_5H_L)$; c) $Yb_8Tb (D_{Ln}D_5D_L)$; d) $Yb_6Tb_3 (D_{Ln}D_5D_L)$ et e) $Yb_5Tb_4 (D_{Ln}D_5D_L)$.

Cette forte augmentation est attribuée à la réussite de la réduction des transitions non-radiatives par le remplacement des liaisons CH en CD du ligand. Le signal le plus intense est obtenu pour le cluster $Yb_5Tb_4 (D_{Ln}D_5D_L)$, dans la continuité des précédentes observations. De plus, en appliquant la distribution statistique évoquée plus haut, les espèces Yb_6Tb_3 (22 %) et Yb_4Tb_5 (21 %) sont présentes en plus de l'espèce Yb_5Tb_4 (26 %) contribuant à la forte intensité d'émission observée. Cela appuie l'observation faite qu'une meilleure intensité d'émission d'UC est obtenue lorsque la proportion d'ions donneurs et d'accepteurs est équivalente.

Le rendement quantique d'UC, calculé pour ces clusters à une densité de puissance de $2,86 \text{ W.cm}^{-2}$, confirme la tendance observée avec les intensités. Le changement du dopage permet de multiplier par 11 le rendement quantique d'UC passant de 1×10^{-7} pour le cluster $Yb_8Tb (D_{Ln}D_5H_L)$ à $1,1 \times 10^{-6}$ pour le cluster $Yb_5Tb_4 (D_{Ln}D_5H_L)$. Une valeur exceptionnelle est atteinte

après la deutération du ligand menant à une multiplication par 2,5 (par rapport à $\text{Yb}_5\text{Tb}_4 (\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S}\text{H}_\text{L})$) du rendement quantique d'UC pour une valeur de $2,8 \times 10^{-6}$ pour le cluster $\text{Yb}_5\text{Tb}_4 (\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S}\text{D}_\text{L})$. En somme, une amélioration par 500 a été obtenue en considérant le cluster $\text{Yb}_8\text{Tb} (\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_\text{S}\text{H}_\text{L})$ comme point de départ (

Tableau III-3). Le composé $\text{Yb}_5\text{Tb}_4 (\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S}\text{D}_\text{L})$ est ainsi le système d'UC le plus efficace en solution et a été publié dans le journal *Angewandte Chemie*.³¹

	Yb_8Tb $\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_\text{S}^a$	Yb_8Tb $\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S}^a$	Yb_8Tb $\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S}\text{D}_\text{L}^b$	Yb_6Tb_3 $\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S}^b$	Yb_6Tb_3 $\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S}\text{D}_\text{L}^b$	Yb_5Tb_4 $\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S}^b$	Yb_5Tb_4 $\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S}\text{D}_\text{L}^b$
$\Phi_{\text{UC}} / 10^{-6}$	0,0056	0,1	0,6	0,3	1,9	1,1	2,8

Tableau III-3. Récapitulatif des rendements quantiques d'UC (Φ_{UC}) des clusters étudiés dans CD_3OD . Excitation à 980 nm ($P = 2,86 \text{ W.cm}^{-2}$). ^a solution de $[\text{Tb}(\text{Glu})\text{H}_2\text{O}]\text{Na}$ dans l'eau ($\Phi = 0,31$; $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) utilisée comme référence pour le rendement quantique d'UC ;²² ^b obtenu par comparaison à $\text{Yb}_8\text{Tb} (\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_\text{S}\text{H}_\text{L})$.¹⁹

IV. Variations des complexes

A. Différentes paires

Après la série de mesure effectuée avec la paire Yb/Tb, la possibilité de former des clusters avec d'autres ions lanthanides en utilisant toujours l'ion Yb(III) comme donneur d'énergie a été envisagée. Ainsi, les ions dysprosium (Dy(III)), europium (Eu(III)) et thulium (Tm(III)) ont été considérés afin d'être associés à l'ion Yb(III). Ces trois ions, couplés à l'ion Yb(III), ont déjà permis l'observation du phénomène d'UC dans des systèmes à l'état solide et sous formes de nanoparticules.^{29,32-36} Le but est donc d'étudier la possibilité d'observation de l'UC pour ces paires à l'échelle moléculaire avec les clusters.

Les complexes ont été synthétisés par le Dr. Richard Knighton suivant le protocole de synthèse des clusters partiellement deutérés ($D_{Ln}D_5H_L$) et les différents systèmes obtenus sont Yb_8Eu ; Yb_6Tm_3 ; Yb_6Dy_3 . Le signal d'UC de chaque complexe a été mesuré par excitation dans la bande d'absorbance de l'ion Yb(III) à 980 nm (**Figure III-20 et Figure III-22**). L'émission caractéristique de l'ion Ln(III) étudié n'a été observée que dans le cas du cluster Yb_8Eu ($D_{Ln}D_5H_L$) par l'émission des bandes caractéristiques de l'ion Eu(III) due aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J allant de 0 à 4) dans le visible. Le signal d'UC a été confirmé par le tracé logarithmique montrant une pente proche de 2 (1,7) et indiquant l'implication de deux photons lors du processus (**Figure III-21**).

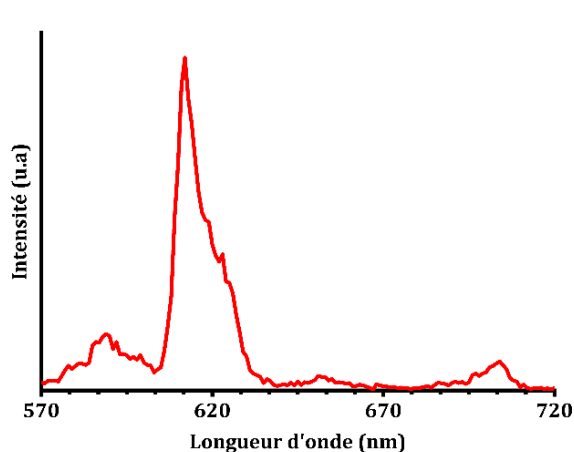


Figure III-20. Spectre d'émission d'UC du cluster Yb_8Eu ($D_{Ln}D_5H_L$) (rouge ; $C = 2,29$ mM ; $\lambda_{exc} = 980$ nm ; $P = 6,9$ W.cm⁻²) dans CD₃OD.

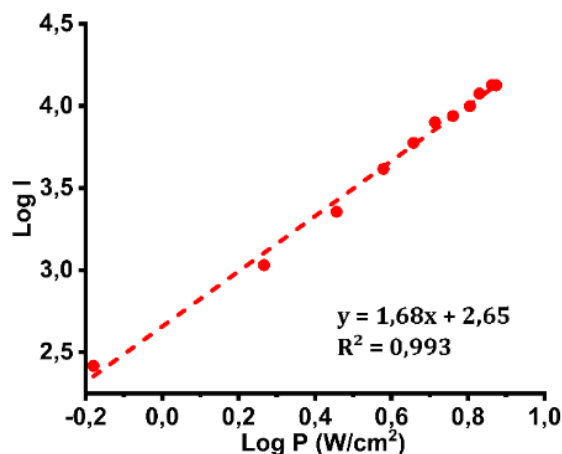


Figure III-21. Tracé logarithmique de l'intensité d'émission de l'Eu en fonction de la puissance d'excitation du laser à 980 nm.

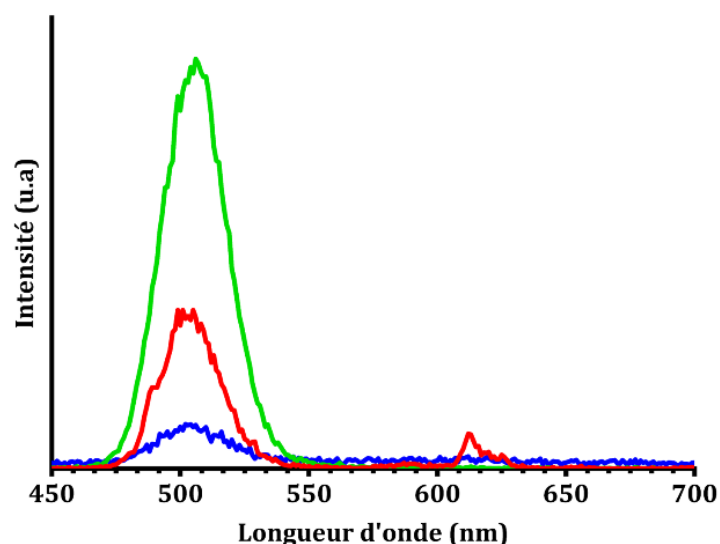


Figure III-22. Spectre d'émission d'UC du cluster Yb_6Dy_3 ($\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{H}_1$) (vert ; $C = 1,29 \text{ mM}$; $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$; $P = 10,8 \text{ W.cm}^{-2}$; $NS = 1$) ; Yb_8Eu ($\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{H}_1$) (rouge ; $C = 2,29 \text{ mM}$; $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$; $P = 6,9 \text{ W.cm}^{-2}$; $NS = 1$) et Yb_6Tm_3 ($\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{H}_1$) (bleu ; $C = 1,52 \text{ mM}$; $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$; $P = 10,8 \text{ W.cm}^{-2}$; $NS = 10$) dans CD_3OD .

A défaut de l'émission habituelle des lanthanides, une bande large est observée aux alentours de 500 nm pour tous les clusters après excitation à 980 nm (**Figure III-22**). Cette bande est issue du mécanisme de luminescence coopérative observé dans des systèmes homonucléaires d'ions Yb(III) et sera discuté plus en détail dans le chapitre IV.^{1,31}

Le mécanisme de la luminescence coopérative implique l'absorption de deux photons par les ions Yb(III) afin d'atteindre un niveau d'énergie virtuel Yb_2^{**} qui émettra. Dans le cas de l'ion Tb(III) (parties précédentes), l'énergie de son état excité $^5\text{D}_4$ équivaut à celle du niveau virtuel et le transfert se fait efficacement (**Figure III-23 - a**). Concernant l'ion Eu(III), son niveau $^5\text{D}_1$ est proche en énergie du niveau virtuel. Un transfert peut donc être effectué vers ce dernier qui par la suite relaxera vers le niveau $^5\text{D}_0$ émetteur (**Figure III-23 - b**). Dans le cas des ions Tm(III) et Dy(III), les mécanismes proposés pour leur sensibilisation implique l'utilisation de trois photons afin d'atteindre les niveaux émetteurs dans le visible ($^1\text{G}_4$ pour l'ion Tm(III) et $^4\text{G}_{11/2}$ pour l'ion Dy(III)).^{33,36} Ces mécanismes sont proposés pour des systèmes à l'état solide ou sous formes de nanoparticules. En solution, l'impact des voies non-radiatives est probablement trop important pour permettre l'ascension des niveaux énergétiques. Cet impact se traduit également sur les temps de vie des états excités avec des valeurs inférieures à 10 μs qui ont été déterminées pour les ions Tm(III) et Dy(III). Bien que n'impliquant que deux photons, la bande due à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de l'ion Tm(III) n'a pas pu être observée non plus.

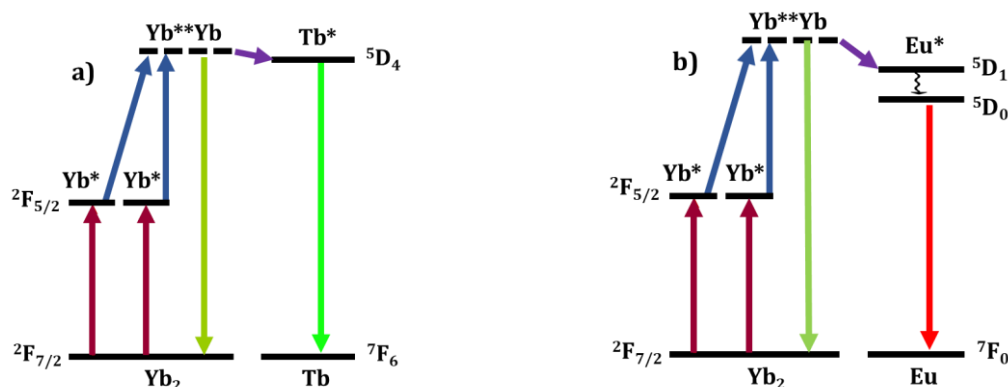


Figure III-23. Mécanisme de sensibilisation a) de l'ion Tb(III) et b) de l'ion Eu(III) lors de l'UC.

B. Changement du ligand

En plus de l'étude d'autres paires de lanthanides, la conception de cluster utilisant d'autres ligands a aussi été envisagée. Le but étant de repousser davantage les molécules de solvant en utilisant des ligands aux substituants volumineux qui formeront une coquille épaisse autour des ions Ln(III). Il y a aussi la possibilité de réduire les transitions non-radiatives grâce à des ligands ayant des liaisons CF dont l'énergie vibrationnelle ($\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$) est plus faible que celle de CD ($\approx 2300 \text{ cm}^{-1}$).³⁷

Partant de cette volonté les ligands présentés en **Figure III-24** ont été utilisés pour la conception des clusters. Des solutions de mesures de chaque cluster ont été préparées par le Dr. Richard Knighton en adaptant le protocole de synthèse associé à **L2**.

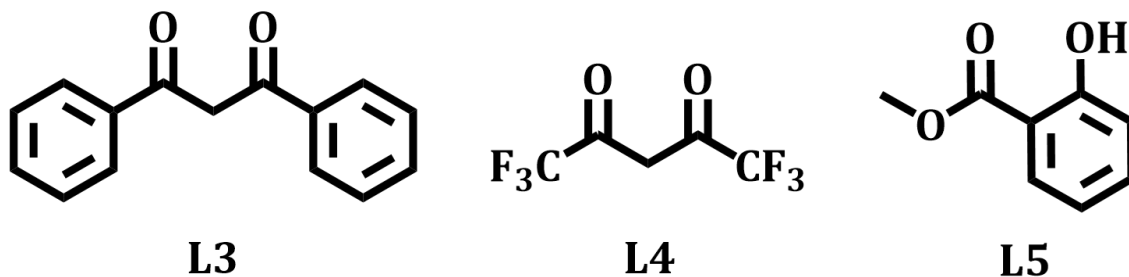


Figure III-24. Représentation des ligands L3 (dibenzoylmethane) ; L4 (hexafluoroacetylacétone) et L5 (salicylate).

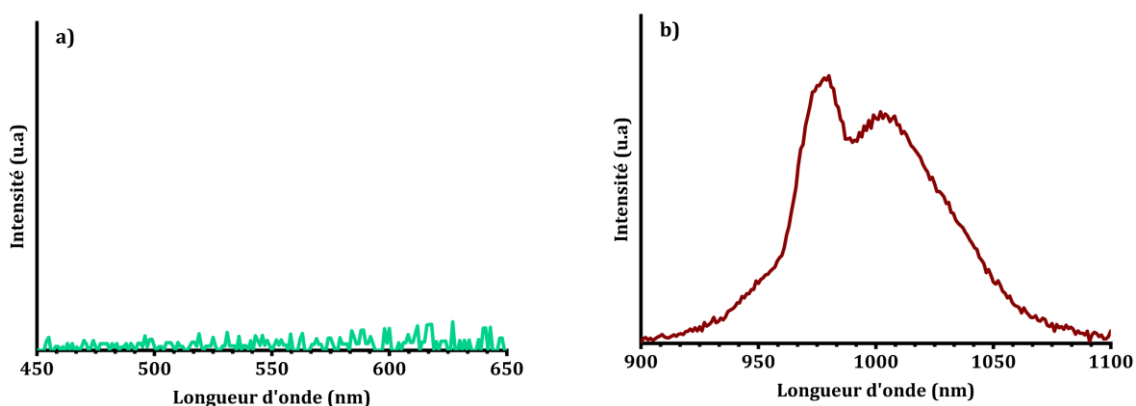
1. Cluster avec le ligand L3

Comme indiqué en introduction de cette partie, la nucléarité des clusters formés est dépendante du ligand utilisé. Le ligand dibenzoylmethane (**L3**), possédant des groupements phényles beaucoup plus volumineux que les groupements méthyles de **L2**, induit un encombrement stérique plus important lors de la formation du complexe. Cela a pour

conséquence de réduire le nombre d'ions pouvant être rapprochés dans un même volume. La nucléarité permise par le ligand **L3** passe donc à cinq, contre neuf pour le ligand **L2**.³⁸⁻⁴¹

La préparation du cluster étudié est adaptée de la littérature et consiste en une seule étape de synthèse.^{14,39,40} Elle implique la paire Yb:Tb dans un ratio de quatre ions Yb(III) pour un ion Tb(III), mis en présence du ligand **L3** et de Et₃N en vue de former le cluster Yb₄Tb₁(**L3**)₁₀ (H_{Ln}H_SH_L) dans un mélange dichlorométhane/hexane. Le dichlorométhane est utilisé pour solubiliser le cluster et l'hexane pour le faire précipiter. La précipitation n'a pas été concluante et les mesures ont été effectuées avec la solution de la synthèse.

En effectuant les mesures d'UC par excitation de l'ion Yb(III) avec un laser d'une densité de puissance de 10,8 W.cm⁻², aucun signal d'UC n'a été obtenu se traduisant par l'absence d'émission de l'ion Tb(III) (**Figure III-25**). Cela pourrait s'expliquer par le fait que le ligand **L3** agit comme un désactivateur d'énergie, par un retour d'énergie de l'état excité ⁵D₄ de l'ion Tb(III) vers l'état triplet T₁ du ligand.^{14,42} En effet, l'énergie de l'état triplet T₁ de **L3** est de 20 520 cm⁻¹ et est proche de l'état excité ⁵D₄ de l'ion Tb(III) (20 400 cm⁻¹).⁴² Afin de confirmer cette hypothèse, les spectres d'émission des ions Tb(III) et Yb(III) ont été mesurés par excitation dans la bande d'absorption du ligand à 350 nm (**Figure III-25 - b et c**).⁴¹ Le spectre d'émission de l'ion Yb(III) est obtenu dans le NIR tandis qu'une large bande est observée dans le visible attribuée à la fluorescence du ligand **L3**.⁴³ L'absence de signaux provenant de l'ion Tb(III) conforte l'hypothèse d'un transfert en retour possible de l'état excité de l'ion Tb(III) vers l'état triplet de **L3**, ne permettant donc pas l'observation de l'UC. Des mesures à basse température afin de vérifier l'émission de l'état triplet de **L3**, peuvent être envisagées en excitant dans la bande d'absorption ²F_{5/2} ← ²F_{7/2} de l'ion Yb(III) à 980 nm mais aussi dans la bande d'absorption ⁵D₄ ← ⁷F₆ de l'ion Tb(III) à 485 nm.



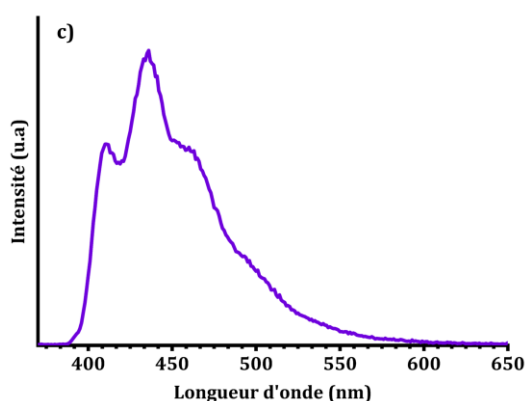


Figure III-25. Spectres d'émission a) d'UC ($\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$; $P = 10,8 \text{ W.cm}^{-2}$; $NS = 10$) ; b) dans le NIR et c) dans le VIS du cluster $\text{Yb}_4\text{Tb}(\text{L3})_{16}$ ($\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_5\text{H}_\text{L}$; $C \approx 10^{-3} \text{ M}$) dans un mélange dichlorométhane/hexane, $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$.

2. Cluster avec le ligand L4

Après la tentative effectuée avec les substituants phényle, l'intérêt s'est porté sur le ligand hexafluoroacétylacétone (**L4**) dont les substituants sont des trifluorométhyles (CF_3). Ces substituants ayant un volume proche des méthyles, la stoechiométrie des clusters est de neuf. Le cluster $\text{Yb}_6\text{Tb}_3(\text{L4})_{16}$ ($\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_5\text{H}_\text{L}$) a été synthétisé en reprenant le protocole de synthèse utilisé pour le ligand **L2**. Du fait de sa très bonne solubilité dans les solvants organiques, le cluster n'a pas pu être isolé et les mesures ont été faites sur la solution mère. L'acquisition du signal d'UC montre une bande intense et large à 500 nm attribuée à la luminescence coopérative (**Figure III-26**). Les bandes de l'ion Tb(III) dues aux transitions $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ avec j allant de 5 à 3 sont aussi observées ; la bande de la transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (485 nm) apparaît comme un épaulement de la luminescence coopérative. De plus, les bandes d'émissions provenant du Tb sont plus faibles que la bande due à la luminescence coopérative. Par excitation dans la bande d'absorption du ligand **L3**, une décroissance bi-exponentielle avec des valeurs de 3,6 μs (67 %) et 15,1 μs (33 %) a été obtenue pour l'ion Tb(III). Ces temps de vie sont loin de ceux habituellement observés pour l'ion Tb(III) qui est de l'ordre de la milliseconde et expliquerait la faible intensité observée.

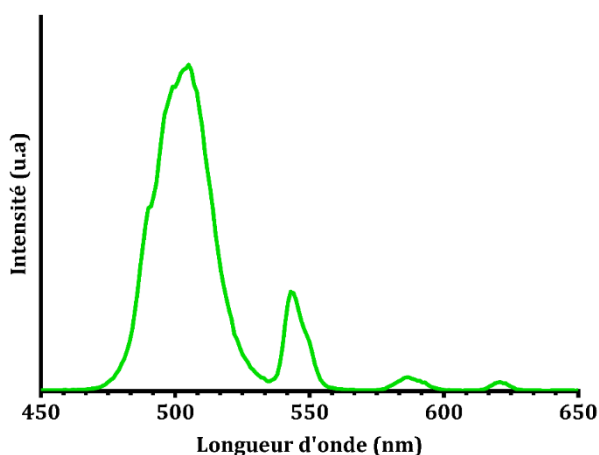


Figure III-26. Spectres d'émission d'UC ($\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$; $P = 2,86 \text{ W.cm}^{-2}$; $NS = 10$) du cluster $\text{Yb}_6\text{Tb}_3(\text{L4})_{16}$ ($\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_5\text{H}_\text{L}$) ($C \approx 10^{-3} \text{ M}$) dans MeOH.

3. Cluster avec le ligand L5

Le ligand salicylate (**L5**) possède une structure proche de celle de **L2** et est plus volumineux que ce dernier. Ce dernier point permettrait une meilleure répulsion des solvants et donc une réduction de l'impact des transitions non-radiatives. Le ligand **L5** permet aussi une stoechiométrie de neuf ions dans le cluster. Il s'obtient selon le protocole de synthèse utilisé avec le ligand **L2** formant le complexe $\text{Yb}_5\text{Tb}_4(\text{L5})_{16}$ ($\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_5\text{H}_\text{L}$)^{44,45} et a pu être isolé, à l'inverse des deux précédents clusters. Par conséquent, son homologue partiellement deutéré a aussi été synthétisé et les mesures ont été effectuées dans le méthanol (**Figure III-27**). Par excitation de l'ion Yb(III), les bandes d'émission de l'ion Tb(III) ont été observées pour les deux clusters avec un signal légèrement plus intense pour le cluster $\text{Yb}_5\text{Tb}_4(\text{L5})_{16}$ ($\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{D}_\text{L}$). Le rendement quantique d'UC de ces deux complexes a tout de même été calculé. Des valeurs de 6×10^{-10} et de $3,8 \times 10^{-9}$ ont été obtenues pour $\text{Yb}_5\text{Tb}_4(\text{L5})_{16}$ ($\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_5\text{H}_\text{L}$) et $\text{Yb}_5\text{Tb}_4(\text{L5})_{16}$ ($\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{D}_\text{L}$), respectivement, et sont inférieures à celles des précédents systèmes.^{19,31}

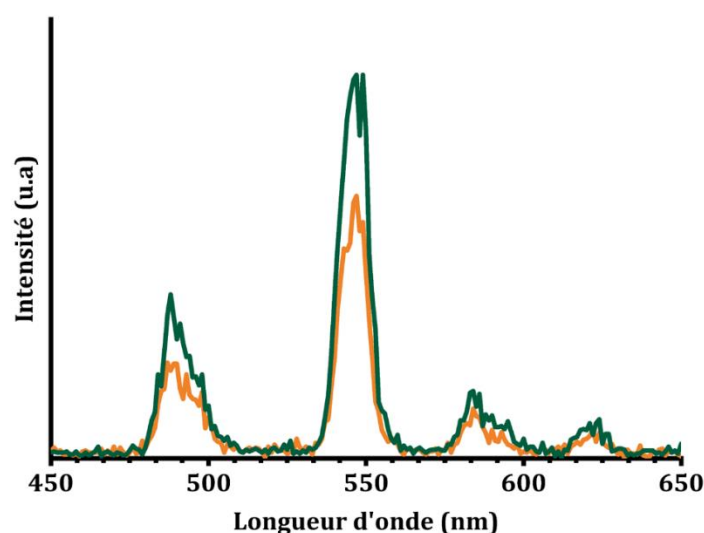


Figure III-27. Spectres d'émission d'UC des clusters $\text{Yb}_5\text{Tb}_4(\text{L5})_{16}$ ($\text{H}_{\text{Ln}}\text{H}_5\text{H}_\text{L}$) (orange) et $\text{Yb}_5\text{Tb}_4(\text{L5})_{16}$ ($\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{D}_\text{L}$) dans MeOH ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$; $P = 2,86 \text{ W.cm}^{-2}$; $C \approx 10^{-4} \text{ M}$).

V. Conclusion

Dans ce chapitre, différents systèmes à bases de clusters contenant principalement 9 ions Ln(III) ont été étudiés en vue de l'amélioration de l'efficacité de l'UC.

Dans un premier temps, le cluster $[\text{Yb}_8\text{Tb}(\text{L2})_{16}(\text{OH})_{10}](\text{OH})$ ($\text{Yb}_8\text{Tb H}_{\text{Ln}}\text{H}_5$) a été synthétisé puis caractérisé à l'état solide. La caractérisation de ce composé a indiqué une faible distance ($< 3,6 \text{ \AA}$) entre les ions au sein de la structure ainsi que la présence d'hydroxydes en première sphère de coordination des ions donneurs Yb(III). Ces derniers induisant des transitions non-radiatives, un faible rendement quantique d'UC de $5,6 \times 10^{-9}$ a été obtenu par excitation directe de l'ion Yb(III) à 980 nm pour une densité de puissance de $2,86 \text{ W.cm}^{-2}$ dans CD_3OD . La deutération des hydroxydes et la formation du cluster $\text{Yb}_8\text{Tb} (\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{D}_\text{L})$ a permis d'accroître cette efficacité et d'atteindre une valeur de 1×10^{-7} . Cette efficacité est plus élevée que les précédents systèmes moléculaires ou supramoléculaires^{23,24,26} et a fait l'objet d'une publication dans un journal scientifique (*Annexes p. 160*).¹⁹

Dans un second temps, deux approches ont été suivies en vue d'optimiser le système. La première a été de trouver le meilleur ratio entre les ions donneurs Yb(III) et accepteurs Tb(III). Grâce à une bibliothèque combinatoire constituée de différents ratios donneurs-accepteurs, les clusters $\text{Yb}_6\text{Tb}_3 (\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{D}_\text{L})$ et $\text{Yb}_5\text{Tb}_4 (\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{D}_\text{L})$ ont été préparés. La seconde approche a eu pour but de réduire davantage les transitions non-radiatives en deutérant le ligand **L2** utilisé lors de la synthèse des clusters. L'étude UC des différents systèmes par excitation directe de l'ion Yb(III) à 980 nm a montré de meilleurs résultats pour le complexe $\text{Yb}_5\text{Tb}_4 (\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{D}_\text{L})$ avec un rendement quantique d'UC de $2,8 \times 10^{-6}$. Ce résultat indique que la meilleure efficacité n'est pas nécessairement celle du système contenant le plus grand nombre d'ions donneurs. Le cluster $\text{Yb}_5\text{Tb}_4 (\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{D}_\text{L})$ est ainsi le meilleur système pour l'UC à ce jour et son étude ainsi que celui des autres systèmes ont été publiés (*Annexes p. 164*).³¹

Pour finir, des variantes du cluster ont été étudiées par changement de l'ion accepteur mais aussi du ligand. Dans le premier cas, des ions lanthanides tels que Eu(III), Dy(III) et Tm(III) ont été appairés avec des ions Yb(III) au sein des clusters. L'observation de l'UC a été évaluée et une émission a été obtenue pour chaque cluster par le mécanisme de sensibilisation coopérative (cas de l'ion Eu(III)) et/ou de luminescence coopérative. Dans le second cas, la réussite de formation du cluster par le changement de ligand offre la possibilité de modifier la structure du complexe et permettrait une future utilisation dans l'eau.

VI. Références

- (1) Auzel, F. *et al.* Cooperative luminescence as a defining process for RE-ions clustering in glasses and crystals. *Opt. Mater. (Amst)*. **1994**, 4 (1), 35–41. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90053-1).
- (2) Auzel, F. *et al.* Towards rare-earth clustering control in doped glasses. *Opt. Mater. (Amst)*. **2001**, 16 (1–2), 93–103. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00064-1](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00064-1).
- (3) Salley, G. M. *et al.* Luminescence upconversion mechanisms in Yb³⁺–Tb³⁺ systems. *J. Lumin.* **2001**, 94–95, 305–309. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(01\)00310-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(01)00310-6).
- (4) Salley, G. M. *et al.* Phonon-assisted cooperative sensitization of Tb³⁺ in SrCl₂:Yb, Tb. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14 (22), 301. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/22/301>.
- (5) Gállico, D. A. *et al.* Lanthanide-Based Molecular Cluster-Aggregates: Optical Barcoding and White-Light Emission with Nanosized {Ln₂₀} Compounds. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2021**, 60 (11), 6130–6136. <https://doi.org/10.1002/anie.202013867>.
- (6) Kobylarczyk, J. *et al.* Modular approach towards functional multimetallic coordination clusters. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 419, 213394. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213394>.
- (7) Woodruff, D. N. *et al.* Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (7), 5110–5148. <https://doi.org/10.1021/cr400018q>.
- (8) Zhao, J. W. *et al.* Research progress on polyoxometalate-based transition-metal-rare-earth heterometallic derived materials: Synthetic strategies, structural overview and functional applications. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (24), 4418–4445. <https://doi.org/10.1039/c5cc10447e>.
- (9) Calvez, G. *et al.* Lanthanide-based hexa-nuclear complexes and their use as molecular precursors. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 340, 134–153. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.004>.
- (10) Gállico, D. A. *et al.* Room-Temperature Upconversion in a Nanosized {Ln₁₅} Molecular Cluster-Aggregate. *ACS Nano* **2021**, 15 (3), 5580–5585. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00580>.
- (11) Baril-Robert, F. *et al.* Site-selective lanthanide doping in a nonanuclear yttrium(III) cluster revealed by crystal structures and luminescence spectra. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (23), 10970–10976. <https://doi.org/10.1021/ic1011082>.
- (12) Zheng, X. Y. *et al.* A Gigantic Molecular Wheel of {Gd₁₄₀}: A New Member of the Molecular

- Wheel Family. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (50), 18178–18181. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11112>.
- (13) Zare, D. *et al.* Smaller than a nanoparticle with the design of discrete polynuclear molecular complexes displaying near-infrared to visible upconversion. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (6), 2529–2540. <https://doi.org/10.1039/c4dt02336f>.
- (14) Petit, S. *et al.* Luminescence spectroscopy of europium(III) and terbium(III) penta-, octa- and nonanuclear clusters with β -diketonate ligands. *Dalt. Trans.* **2009**, No. 34, 6809. <https://doi.org/10.1039/b822883c>.
- (15) Guettas, D. *et al.* Nano-Nonanuclear Mixed-Lanthanide Clusters $[\text{Eu}_{9-x}\text{Tb}_x]$ Featuring Tunable Dual Luminescence Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (24), 3932–3938. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600412>.
- (16) Xu, G. *et al.* Synthesis and structural characterization of nonanuclear lanthanide complexes. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (25), 6802–6807. <https://doi.org/10.1021/ic025929u>.
- (17) Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (18) Shriver, D. F. *et al.* The Elements of Inorganic Chemistry. *Nature* **1901**, *63* (1628), 249–249. <https://doi.org/10.1038/063249c0>.
- (19) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in molecular hetero-nonanuclear lanthanide complexes in solution. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (1), 53–56. <https://doi.org/10.1039/D0CC07337G>.
- (20) Napier, G. D. R. *et al.* Charge-transfer excited state in tris(acetylacetonato) europium(III). *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *31* (2), 328–330. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85032-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85032-9).
- (21) Werts, M. H. V. *et al.* The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (9), 1542–1548. <https://doi.org/10.1039/b107770h>.
- (22) Weibel, N. *et al.* Engineering of Highly Luminescent Lanthanide Tags Suitable for Protein Labeling and Time-Resolved Luminescence Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (15), 4888–4896. <https://doi.org/10.1021/ja031886k>.
- (23) Nonat, A. *et al.* Molecular Upconversion in Water in Heteropolynuclear Supramolecular Tb/Yb Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (4), 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10932>.
- (24) Soro, L. K. *et al.* Yb to Tb Cooperative Upconversion in Supramolecularly Assembled

- Complexes in a Solution. *Chemistry (Easton)*. **2021**, 3 (3), 1037–1046. <https://doi.org/10.3390/chemistry3030074>.
- (25) Pollnau, M. *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys. Rev. B* **2000**, 61 (5), 3337–3346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.3337>.
- (26) Golesorkhi, B. *et al.* Deciphering and quantifying linear light upconversion in molecular erbium complexes. *Chem. Sci.* **2019**, 10 (28), 6876–6885. <https://doi.org/10.1039/c9sc02068c>.
- (27) Olmsted, J. Calorimetric determinations of absolute fluorescence quantum yields. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83 (20), 2581–2584. <https://doi.org/10.1021/j100483a006>.
- (28) Benson, R. C. *et al.* Fluorescence properties of indocyanine green as related to angiography. *Phys. Med. Biol.* **1978**, 23 (1), 159–163. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/23/1/017>.
- (29) Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (1), 139–173. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
- (30) Nonat, A. *et al.* Room temperature molecular upconversion in solution. *Nat. Commun.* **2016**, 7 (1), 11978. <https://doi.org/10.1038/ncomms11978>.
- (31) Knighton, R. C. *et al.* Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, 61 (4), e202113114. <https://doi.org/10.1002/anie.202113114>.
- (32) Auzel, F. Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb³⁺ à Tm³⁺ dans un tungstate mixte et dans un verre germanate. *C. R. Hebd. Acad. Sci. B* **1966**, 263, 819–821.
- (33) Chen, G. *et al.* Ultrasmall monodisperse NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence. *ACS Nano* **2010**, 4 (6), 3163–3168. <https://doi.org/10.1021/nn100457j>.
- (34) Wang, F. *et al.* Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (4), 976–989. <https://doi.org/10.1039/b809132n>.
- (35) Wang, H. *et al.* Visible Upconversion Luminescence from Y₂O₃:Eu³⁺,Yb³⁺. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (42), 16651–16654. <https://doi.org/10.1021/jp8046505>.
- (36) Dwivedi, Y. *et al.* Spectroscopic study of Dy³⁺ and Dy³⁺/Yb³⁺ ions co-doped in barium fluoroborate glass. *Opt. Mater. (Amst)*. **2009**, 31 (10), 1472–1477. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.02.005>.
- (37) Diem, M. *Modern Vibrational Spectroscopy and Micro-Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118824924>.

- (38) Xiong, R. G. *et al.* $\text{Eu}_5(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-DBM})_4(\text{DBM})_6$ (DBM = dibenzoylmethide): A novel Eu_5 square-pyramid polynuclear complex with a rare $\mu_4\text{-OH}$ bridging mode. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2 (10), 490–494. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(99\)00130-6](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(99)00130-6).
- (39) Roesky, P. W. *et al.* A pentanuclear yttrium hydroxo cluster as an oxidation catalyst. Catalytic oxidation of aldehydes in the presence of air. *Chem. Commun.* **2004**, 4 (6), 738–739. <https://doi.org/10.1039/b315218a>.
- (40) Datta, S. *et al.* Synthesis and structural characterization of tetra- and pentanuclear lanthanide hydroxido clusters. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, No. 26, 4216–4220. <https://doi.org/10.1002/ejic.200700328>.
- (41) Chen, X. Y. *et al.* Metal-controlled assembly of near-infrared-emitting pentanuclear lanthanide β -diketone clusters. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (6), 2583–2585. <https://doi.org/10.1021/ic902513z>.
- (42) Jiu, H. *et al.* Fluorescence enhancement of samarium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix. *J. Lumin.* **2009**, 129 (3), 317–319. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.10.015>.
- (43) Singh, A. K. *et al.* Structural, Thermal, and Fluorescence Properties of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}_x$ Complex Doped in PMMA. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114 (41), 13042–13051. <https://doi.org/10.1021/jp1050063>.
- (44) Nakanishi, T. *et al.* Enhancement of optical faraday effect of nonanuclear $\text{Tb}(\text{III})$ complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (14), 7635–7641. <https://doi.org/10.1021/ic5009363>.
- (45) Omagari, S. *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of nonanuclear $\text{Tb}(\text{III})$ clusters with long alkyl chain group. *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.* **2015**, 13 (February), 27–30. <https://doi.org/10.1380/ejssnt.2015.27>.

Chapitre IV

-

**La luminescence coopérative à l'échelle
moléculaire**

SOMMAIRE

I.	Introduction.....	97
II.	Complexe nonanucléaire d'ytterbium.....	99
A.	Mesures spectroscopiques.....	100
B.	Upconversion.....	100
III.	Dimères d'ytterbium	102
A.	Présentation des dimères	102
B.	Mesures spectroscopiques.....	103
1.	Dimère 1.....	103
2.	Dimère 2.....	104
C.	Observation de l'upconversion	105
1.	Upconversion.....	105
2.	Mécanisme	107
IV.	Conclusion.....	109
V.	Références.....	110

I. Introduction

La luminescence coopérative (cooperative luminescence – CL) est un mécanisme d'upconversion (UC) similaire à la sensibilisation coopérative (cooperative sensitization – CS) (**Figure IV-1**). La différence entre les deux se situe au niveau de l'état émetteur qui, dans le cas du mécanisme de CL, est virtuel et ne nécessite pas d'ion accepteur d'énergie. Ce mécanisme a été observé pour la première fois par Eiichiro Nakazawa et Shigeo Shionoya en 1970 avec un solide YbPO_4 ,¹ et par d'autres dans des cristaux²⁻⁵ et au sein de fibres dopées à l' Yb(III) .⁶

L'ion Yb(III) ne possédant qu'un seul état excité, la mise en évidence de ce mécanisme par son utilisation y est plus aisée.^{2,7} Par excitation dans la bande d'absorption $^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb(III) à 980 nm, une émission est observée dans le visible dont l'énergie est environ égale à deux fois celle de l'état excité de l'ion Yb(III) .

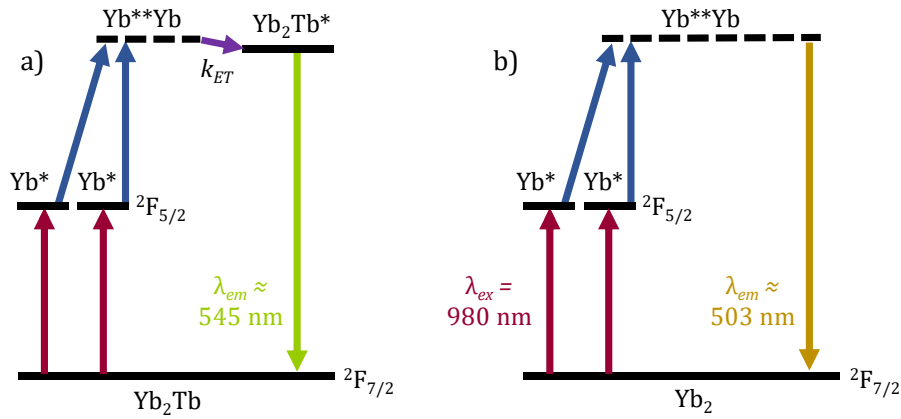


Figure IV-1. Représentation des mécanismes de a) la sensibilisation coopérative et b) la luminescence coopérative.

Pour s'assurer de l'observation de ce mécanisme, le tracé logarithmique est communément utilisé afin de confirmer le processus à deux photons. Il est aussi possible de consolider cette observation en mesurant le temps de vie d'UC.^{1,8,9} La décroissance de l'intensité de la luminescence de l'ion donneur est exprimée par l'équation (IV-1) où n_s est le nombre d'ions excités et τ_s le temps de vie de l'ion excité. Par analogie, celle de la luminescence coopérative est exprimée par l'équation (IV-2) où n_c est le nombre de paire d'ions excités à l'instant t et τ_c est le temps de vie de la luminescence coopérative.

$$I_s(t) \propto n_s(t) = n_{s0} \times \exp(-t/\tau_s) \quad (\text{IV-1})$$

$$I_c(t) \propto n_c(t) = n_{c0} \times \exp(-t/\tau_c) \quad (\text{IV-2})$$

$n_c(t)$ est considéré comme étant proportionnel à, $n_s(t)^2$. Ainsi, le temps de vie de la luminescence coopérative serait égal à la moitié de celui de l'ion donneur (équation (IV-3)).

$$\begin{aligned}n_{c0} \times \exp(-t/\tau_c) &= (n_{s0} \times \exp(-t/\tau_s))^2 \\ \tau_c/t &= \ln\left(\frac{n_{s0}}{n_{c0}}\right) \times \tau_s/2t \\ \tau_c &\propto \tau_s/2\end{aligned}\tag{IV-3}$$

Les systèmes permettant ce mécanisme sont essentiellement retrouvés à l'état solide ou dans des sol-gels.^{1,2,10,11} A l'échelle moléculaire, aucune description n'a pour l'heure été recensée. Ainsi, ce chapitre présente la première observation du mécanisme de luminescence coopérative à l'échelle moléculaire par l'utilisation d'un complexe nonanucléaire (cluster) d'Yb(III) inspiré de ceux étudiés au *chapitre III*. Par la suite, une miniaturisation du système est effectuée menant à l'étude de dimères afin d'examiner la possibilité d'observer ce mécanisme sur des complexes impliquant le minimum d'ions Yb(III).

II. Complexe nonanucléaire d'ytterbium

Au cours des expériences concernant les clusters étudiés pour l'observation de l'UC par le mécanisme de sensibilisation coopérative (*Chapitre III*), une particularité concernant les spectres d'émission d'UC a été observée, principalement sur la bande $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ à 485 nm de l'ion Tb(III) (*Figure IV-2*).

Dans le cas du cluster Yb_8Tb , une émission supplémentaire et faible a été observée lors de l'excitation à 980 nm dans la bande d'absorption $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ en comparaison à l'émission obtenue par excitation dans la bande d'absorption du ligand **L2**. Comme précédemment observé au *Chapitre III*, la distribution statistique pour un mélange de huit ions Yb(III) et d'un ion Tb(III) indique la présence de l'espèce Yb_9 (35 %) et d'espèces contenant au moins un ion Tb(III) à 65 %. Parmi ces espèces, seul le cluster homo-polynucléaire d'Yb(III), Yb_9 , peut être isolé purement.

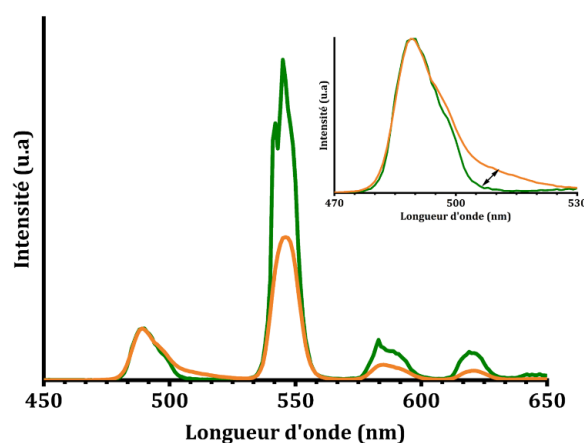


Figure IV-2. Spectres d'émission normalisés à 490 nm par excitation à 340 nm (vert) et à 980 nm (orange) du cluster Yb_8Tb ($\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{H}_\text{L}$) dans CD_3OD .

Afin de découvrir l'origine de cette émission supplémentaire, le cluster Yb_9 partiellement deutéré ($\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{H}_\text{L}$) a été synthétisé au laboratoire par le Dr. Richard Knighton suivant le protocole de synthèse des clusters étudiés précédemment (*Figure IV-3*).

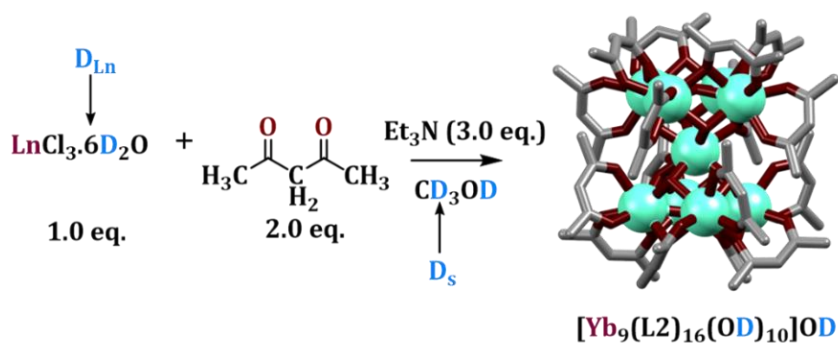


Figure IV-3. Protocole de synthèse du cluster Yb_9 ($\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{H}_\text{L}$).

A. Mesures spectroscopiques

Une solution du complexe Yb_9 ($\text{D}_{Ln}\text{D}_5\text{H}_L$) a été préparée dans le méthanol deutéré (CD_3OD) et des mesures spectroscopiques ont été effectuées (**Figure IV-4**). Le spectre d'absorption du complexe présente un signal intense dans l'UV correspondant à la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du ligand à 289 nm ($\epsilon_{289} = 19\,000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).¹² La bande d'absorption de l'ion Yb(III) est aussi observée dans le NIR à 975 nm ($\epsilon_{975} = 55 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) correspondant à la transition $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Yb(III) .

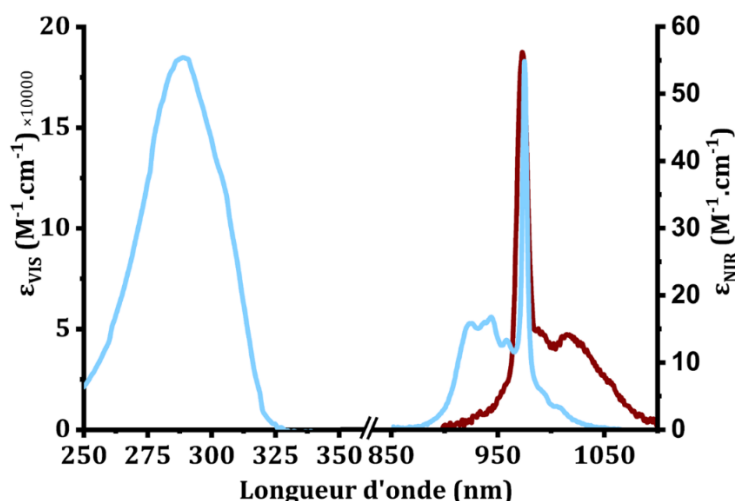


Figure IV-4. Spectre d'absorption UV-VIS (bleu, axe y à gauche) et NIR (bleu, axe y à droite) et spectre d'émission ($C = 2,93 \times 10^{-6} \text{ M}$; $\lambda_{exc} = 292 \text{ nm}$) dans le NIR (rouge) du cluster Yb_9 ($\text{D}_{Ln}\text{D}_5\text{H}_L$) dans CD_3OD .

Sous excitation du ligand dans sa bande d'absorption à 292 nm, l'émission de l'ion Yb(III) est observée dans le NIR à 980 nm due à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Yb(III) . Le temps de vie mesuré pour l'état excité de l'ion Yb(III) est de 15 μs et un rendement quantique globale de luminescence, Φ_{Yb}^L , de 0,4 % a été obtenu. En pondérant le spectre d'absorption dans le NIR par le nombre moyen d'ion Yb(III) (9), le temps de vie radiatif, τ_{radYb} , a été déterminé en utilisant l'équation mis en place par Martinus Werts et ses collaborateurs.¹³ Une valeur de 742 μs a été obtenue dans CD_3OD menant à un rendement quantique intrinsèque Φ_{Yb}^{Yb} de 2 % qui est du même ordre de grandeur que d'autres complexes présentés dans la littérature.^{14–16}

B. Upconversion

Par excitation dans la bande d'absorption $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Yb(III) à 980 nm avec un laser d'une densité de puissance de $10,8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, une bande large avec un maximum à 500 nm est observée (**Figure IV-5**). Au regard du maximum de la bande, il est à noter que la mesure a été effectuée en utilisant un filtre passe haut à 850 nm entre le laser et l'échantillon en vue d'éliminer au maximum les artefacts. La bande observée n'est donc pas due au laser. Pour s'assurer que le signal provient bien du cluster Yb_9 ($\text{D}_{Ln}\text{D}_5\text{H}_L$), l'émission d'un cluster constitué uniquement d'ions

Y(III) ($Y_9 D_{Ln}D_S H_L$) par excitation à 980 nm a été mesurée et aucune bande a été obtenue. Ainsi, l'absence d'émission avec le cluster $Y_9 (D_{Ln}D_S H_L)$ confirme celle obtenue avec le complexe $Yb_9 (D_{Ln}D_S H_L)$.

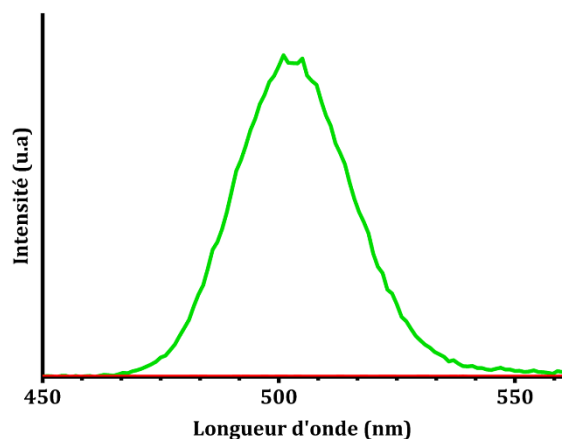


Figure IV-5. Spectre d'émission d'UC des clusters $Yb_9 (D_{Ln}D_S H_L)$ - vert - $C = 2,04 \text{ mM}$) et $Y_9 (D_{Ln}D_S H_L)$ - rouge - $C = 2,38 \text{ mM}$) dans CD_3OD . $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$; $P = 10,8 \text{ W.cm}^{-2}$.

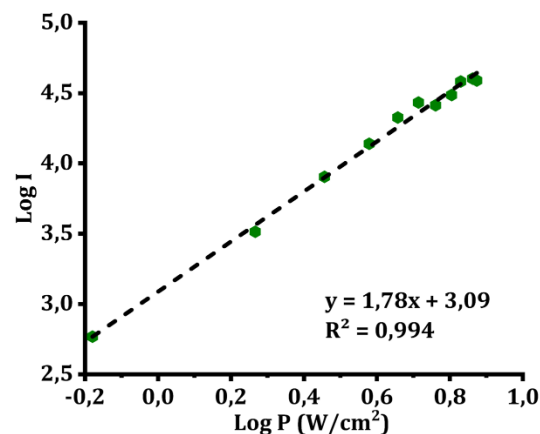


Figure IV-6. Tracé logarithmique de l'intensité d'émission de la bande de luminescence coopérative en fonction de la puissance d'excitation du laser à 980 nm du complexe $Yb_9 (D_{Ln}D_S H_L)$.

En l'absence d'ion accepteur tel que l'ion Tb(III), l'émission observée avec le cluster Yb_9 peut être le résultat du mécanisme de luminescence coopérative. Cette possibilité a été vérifiée en effectuant le tracé logarithmique de l'intensité d'émission en fonction de la densité de puissance du laser (**Figure IV-6**). Une pente de 1,8 a été obtenue confirmant un processus d'UC à deux photons.¹⁷ Comme indiqué en introduction de ce chapitre, le mécanisme de luminescence coopérative peut aussi être confirmé par la mesure du temps de vie d'UC. Pour ce faire, le profil temporel du composé a été mesuré sous excitation pulsé avec un laser à 980 nm pendant 390 μs . Un temps de vie de 8 μs a été obtenu pour le processus d'UC. Cette valeur est approximativement égale à la moitié du temps de vie de l'ion $Yb(III)$ obtenu par excitation du ligand, et conforte l'observation d'une émission d'UC issue du mécanisme de luminescence coopérative. Le rendement quantique d'UC du complexe a été calculé et une valeur de 3×10^{-9} a été obtenue à une densité de puissance de $2,86 \text{ W.cm}^{-2}$.

Cette découverte fait du cluster $Yb_9 (D_{Ln}D_S H_L)$ le premier système à l'échelle moléculaire permettant l'observation de l'UC par le mécanisme de luminescence coopérative. Ce résultat a été publié au côté de ceux des clusters étudiés pour la sensibilisation coopérative dans le journal *Angewandte Chemie*.¹⁸

III. Dimères d'ytterbium

Bien que le grand nombre d'ions présent au sein du complexe Yb_9 favoriserait le processus de CL, une désactivation de l'énergie d'excitation peut aussi être induite par relaxation croisée entre les ions Yb(III) , comme cela a été remarquée au sein des nanoparticules.¹⁹⁻²² De plus, les mesures effectuées avec le cluster Yb_9 ont confirmé un processus d'UC dont le mécanisme de luminescence coopérative se fait au travers de l'excitation de deux photons (tracé logarithmique). Cela indique que le mécanisme se ferait principalement par l'utilisation de deux ions. Il est donc envisagé de réduire le nombre d'ions, menant à la formation de système dimérique d'ions Yb(III) qui permettrait aussi d'observer le mécanisme de CL.

A. Présentation des dimères

L'étude concernant la mise en évidence du mécanisme CL dans le processus d'UC a été réalisée par l'utilisation de deux dimères d' Yb(III) distincts. Le premier dimère (dimère 1), de formule $[\text{Yb}_2\text{L6}](\text{NO}_3)_3$ (**Figure IV-7**), a été synthétisé par le Pr. Carlos Platas-Iglesias de l'université de la Corogne en Espagne, par l'utilisation de cryptate (**L6**) comme ligand.²³ Elle consiste en une étape de cyclisation entre la tris(2-aminoéthyl)amine et le 2,6-diformyl-4-méthylphenolate en présence de nitrate d'ytterbium. Le second dimère (dimère 2) de formule $[\text{L7}(\text{Yb}(\text{ttfa})_3)_2]$ (ttfa^- = thienoyltrifluoroacétate) (**Figure IV-8**) a été synthétisé et caractérisé par le Dr. Richard Knighton. Il est obtenu par l'association de deux complexes $[\text{Yb}(\text{ttfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ²⁴ liés par l'intermédiaire d'une bipyrimidine (**L7**).

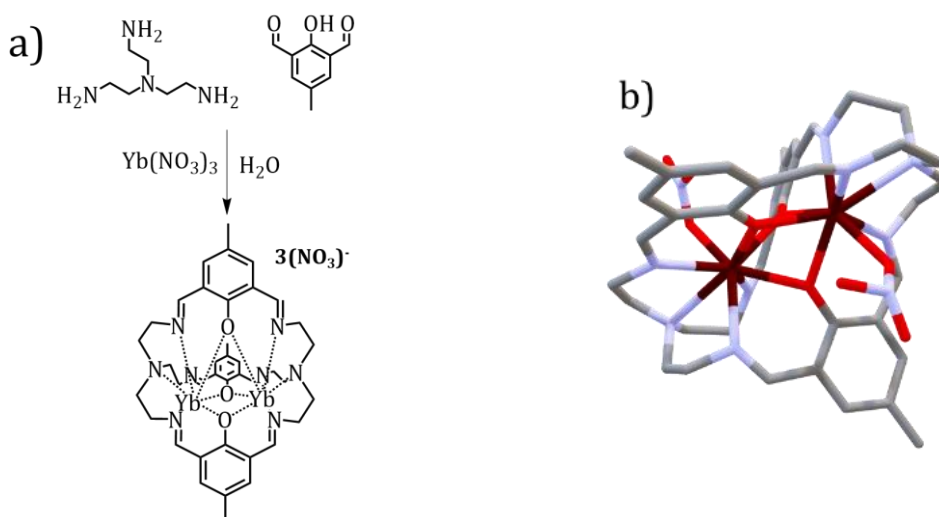


Figure IV-7. a) Représentation et b) structure cristalline du complexe $[\text{Yb}_2\text{L6}](\text{NO}_3)_3$ – dimère 1. Les atomes d'hydrogènes sont retirés pour plus de clarté.

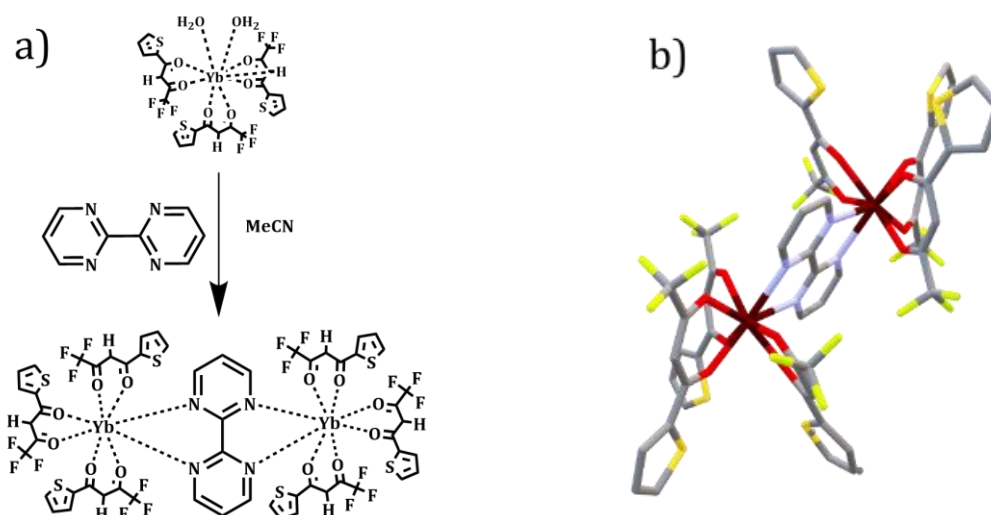


Figure IV-8. a) Représentation et b) structure cristalline du complexe $[L7(Yb(tfpa)_3)_2]$ - dimère 2.
Les atomes d'hydrogènes sont retirés pour plus de clarté

La caractérisation des deux dimères a été effectuée par le Dr. Richard Knighton. La structure cristallographique du dimère 1 (**Figure IV-7 - b**) indique une distance de 3,45 Å entre les deux ions Yb(III) avec un nombre de coordination de huit pour chaque ion Yb(III). Sept sites de coordination sont occupés par ligand **L6** et le dernier site par l'anion NO_3^- . Pour le dimère 2 (**Figure IV-8 - b**), une distance Yb-Yb de 6,64 Å est obtenue et le nombre de coordination autour du métal est également de 8. Au regard des distances Yb-Yb, l'observation de la luminescence coopérative serait plus prometteuse avec le dimère 1 étant donné que la distance entre les deux ions Yb(III) est inférieure à la distance cible (5 Å).² Même si celle du dimère 2 est supérieure, un long temps de vie pour l'état excité des ions Yb(III) permettrait tout de même d'observer le processus d'UC.

B. Mesures spectroscopiques

4. Dimère 1

Une solution du complexe a été préparée dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et les mesures spectroscopiques ont été effectuées (**Figure IV-9**). Le spectre d'absorption UV-VIS du dimère 1 montre une bande intense avec un maximum à 370 nm ($\epsilon_{370} = 20\,200\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) attribuée à la transition $\pi^* \leftarrow \pi$ des fragments iminophenolate du ligand **L6**. Dans le NIR, la bande d'absorption correspondant à la transition $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Yb(III) est observée entre 900 et 1050 nm avec un maximum à 977 nm ($\epsilon_{977} = 13,3\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Le spectre d'émission de l'ion Yb(III) est obtenu par excitation dans la bande d'absorption de **L6** à 370 nm. L'acquisition du spectre d'excitation pour une émission à 980 nm montre une bonne superposition par rapport au spectre d'absorption.

Un rendement quantique global Φ_{Yb}^L de 1 % et un temps de vie, τ_{Yb} , bi-exponentiel de 8,3 μs (83 %) et de 18,7 μs (17 %) ont été déterminés par excitation du ligand. L'obtention des deux

temps de vie peut s'expliquer par une compétition entre les molécules de solvant de DMSO, particulièrement coordinante, et l'anion NO_3^- occupant le dernier site de coordination non occupé par le ligand sur les ions Yb(III) .

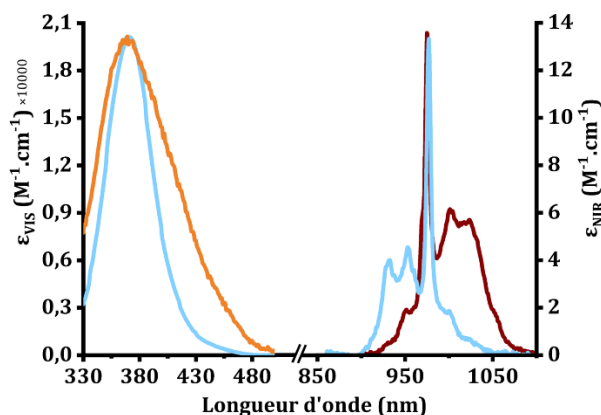


Figure IV-9. Spectre d'absorption UV- VIS (bleu, axe y à gauche) et NIR (bleu, axe y à droite) et spectres d'excitation (orange ; $\lambda_{em} = 980 \text{ nm}$) et d'émission (rouge ; $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$) normalisés du dimère 1 dans DMSO.

Après pondération par le nombre d'ions Yb(III) (2) de la bande d'absorption dans le NIR, un temps de vie radiatif τ_{radYb} de 587 μs a été déterminé.¹³ Le temps de vie de l'état excité de l'ion Yb(III) au sein de ce dimère étant bi-exponentiel, un temps de vie pondéré par l'intensité (τ) a été calculé en utilisant l'équation (IV-4)²⁵ afin de déterminer le rendement quantique intrinsèque $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{Yb}}$.

$$\langle \tau \rangle = \sum_i f_i \tau_i \quad (\text{IV-4})$$

Avec $f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_i \alpha_i \tau_i}$

f_i correspond à la fraction d'intensité ; α_i au facteur pré-exponentiel correspondant au temps de vie τ_i . Avec des valeurs de α de 420,5 et 392,8 associées à $\tau_1 = 8,3 \mu\text{s}$ et $\tau_2 = 18,7 \mu\text{s}$, respectivement, les fractions d'intensité correspondantes sont de $f_1 = 0,83$ et $f_2 = 0,17$. Une valeur de $\langle \tau \rangle$ de 10,1 μs a ainsi été obtenue. Il en résulte un rendement quantique intrinsèque $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{Yb}}$ de 1,7 % et une efficacité de sensibilisation du ligand η_{sens} égale à 57 %.

5. Dimère 2

Une solution du dimère 2 a été préparée dans l'acétonitrile (CH_3CN) afin de mener l'étude spectroscopique (**Figure IV-10**). Cell-ci montre un spectre d'absorption UV-VIS avec une bande intense pour un maximum à 336 nm ($\epsilon_{336} = 115\,000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Cette bande correspond principalement aux transitions $\pi^* \leftarrow \pi$ des six tffa périphériques. Dans le NIR, la bande d'absorption correspondant à la transition $^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb(III) est observée entre 900 et 1050 nm avec un maximum à 976 nm ($\epsilon_{976} = 11,6 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Le spectre d'émission de l'ion Yb(III)

est obtenu par excitation à 336 nm au maximum d'absorption et une bonne superposition est observée entre le spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 980$ nm) et le spectre d'absorption.

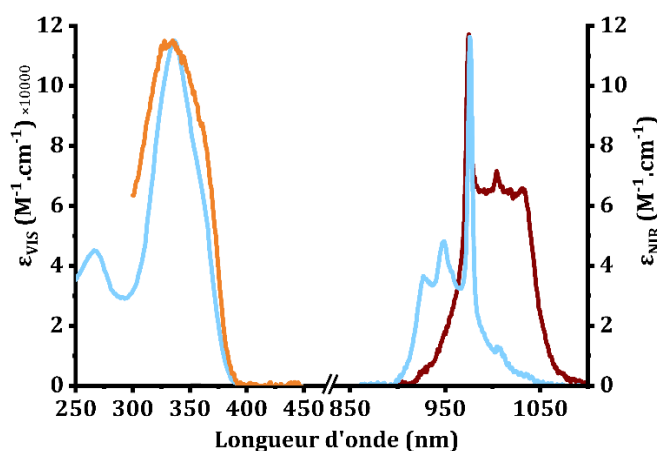


Figure IV-10. Spectre d'absorption UV-VIS (bleu, axe y à gauche) et NIR (bleu, axe y à droite) et spectres d'excitation (orange ; $\lambda_{em} = 980$ nm) et d'émission (rouge ; $\lambda_{exc} = 336$ nm) normalisés du dimère 2 dans CH_3CN .

Le rendement quantique global Φ_{Yb}^L de ce dimère est de 0,04 % et un temps de vie mono-exponentiel de 18,3 μs a été obtenu. Le temps de vie radiatif τ_{radYb} obtenu est de 710 μs et le rendement quantique intrinsèque Φ_{Yb}^{Yb} qui en découle est de 2,6 %.

Parmi les différentes analyses effectuées sur ces dimères, les temps de vie obtenus sont les données les plus intéressantes. Ces temps de vie d'une dizaine de microseconde allant jusqu'à presque 19 μs , sont suffisamment longs pour espérer observer l'UC par le mécanisme de luminescence coopérative.

C. Observation de l'upconversion

1. Upconversion

Après les mesures spectroscopiques préliminaires, des expériences d'UC ont été menées sur les deux dimères.

Les mesures d'UC ont été effectuées avec une solution concentrée du dimère 1 (3,25 mM) dans DMSO et du dimère 2 (3,70 mM) dans CH_3CN . En excitant directement l'ion Yb(III) à 980 nm avec une densité de puissance de 6,9 $W.cm^{-2}$ dans sa bande d'absorption $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$, des bandes larges sont observées dans le domaine du visible avec un maximum à 502 nm et 516 nm pour le dimère 1 et le dimère 2, respectivement (**Figure IV-11**). La même acquisition a été réalisée sur les solvants respectifs seuls et aucun signal n'a été observé. Cela confirme la provenance du signal par excitation des ion Yb(III) d'autant plus qu'un filtre a été utilisé pour éliminer les artefacts. Un

signal plus intense est observé pour le dimère 1 qui s'explique notamment par la faible distance entre les ions Yb(III) favorisant la combinaison des énergies des états excités vers un état virtuel émetteur de plus haute énergie (**Figure IV-1**).

Le processus d'UC a été confirmé pour les deux dimères en mesurant l'intensité d'émission d'UC en fonction de la densité de puissance d'excitation à 980 nm (**Figure IV-12**). La représentation logarithmique de ces mesures indique un profil presque linéaire avec une pente 1,93 pour le dimère 1 et 1,66 pour le dimère 2, confirmant le processus à deux photons de l'UC.^{17,26}

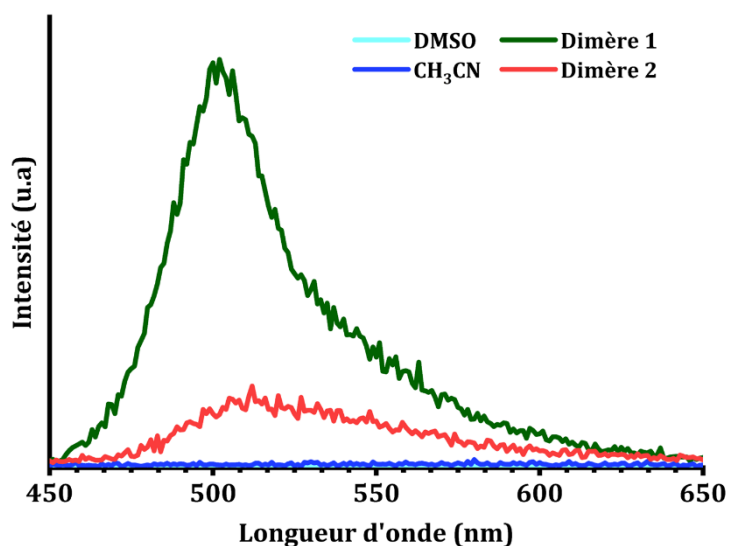


Figure IV-11. Spectre d'émission d'UC par le mécanisme de luminescence coopérative du dimère 1 dans DMSO ($C = 3,25 \text{ mM}$) et du dimère 2 dans CH_3CN ($C = 3,70 \text{ mM}$). $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$; $P = 6,9 \text{ W.cm}^{-2}$.

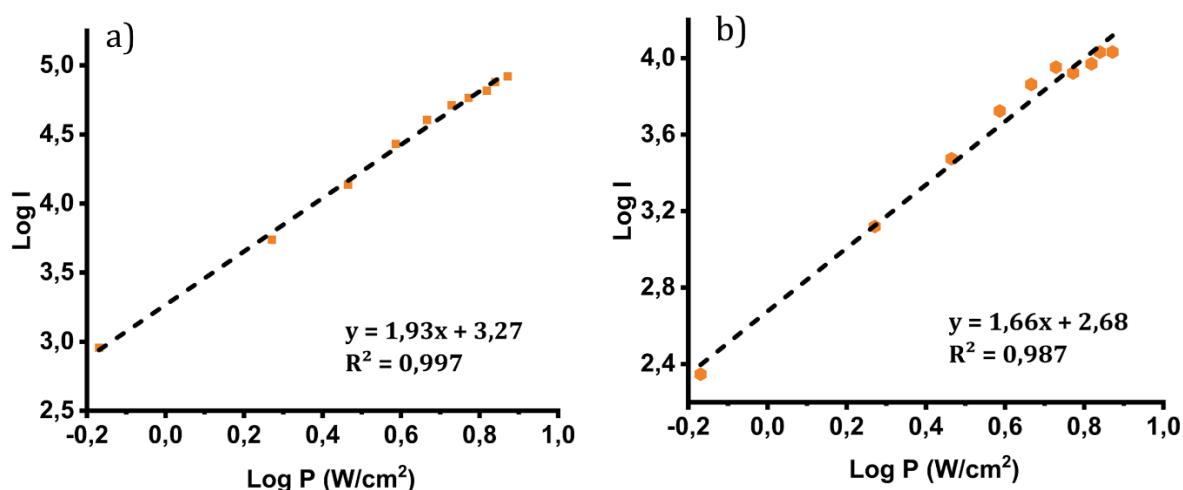


Figure IV-12. Tracés logarithmiques de l'intensité d'émission de la bande de luminescence coopérative en fonction de la puissance d'excitation du laser à 980 nm a) du dimère 1 et b) du dimère 2.

Le rendement quantique d'UC des deux dimères a été mesuré et une valeur de $4,7 \times 10^{-8}$ dans le DMSO- d_6 pour le dimère 1 et de $6,9 \times 10^{-9}$ dans CD_3CN pour le dimère 2 à une densité de

puissance de $6,9 \text{ W.cm}^{-2}$. Le faible rendement quantique observé pour le dimère 2 s'explique par la longue distance entre les deux ions Yb(III) ($6,64 \text{ \AA}$). Toutefois, ces rendements quantiques se rapprochent de celui obtenu pour le cluster nonanucléaire Yb₉ (3×10^{-9} pour une densité de puissance de $2,86 \text{ W.cm}^{-2}$).

2. Mécanisme

L'évolution cinétique du signal d'UC a par la suite été mesurée en collaboration avec le Dr. Frédéric Przybilla de la faculté de pharmacie d'Illkirch, en effectuant des mesures en temps résolu sous excitation pulsée à 974 nm pendant $100 \text{ }\mu\text{s}$ (**Figure IV-13**). Le signal croît lentement, jusqu'à $30 \text{ }\mu\text{s}$ pour le dimère 1 et $50 \text{ }\mu\text{s}$ pour le dimère 2 avant d'atteindre un état stationnaire. Cette différence s'expliquerait par la distance entre les deux ions Yb(III) qui est plus faible dans le cas du dimère 1, facilitant la combinaison des états excités. Après extinction du laser, une décroissance plus lente pour le dimère 2 est observée.

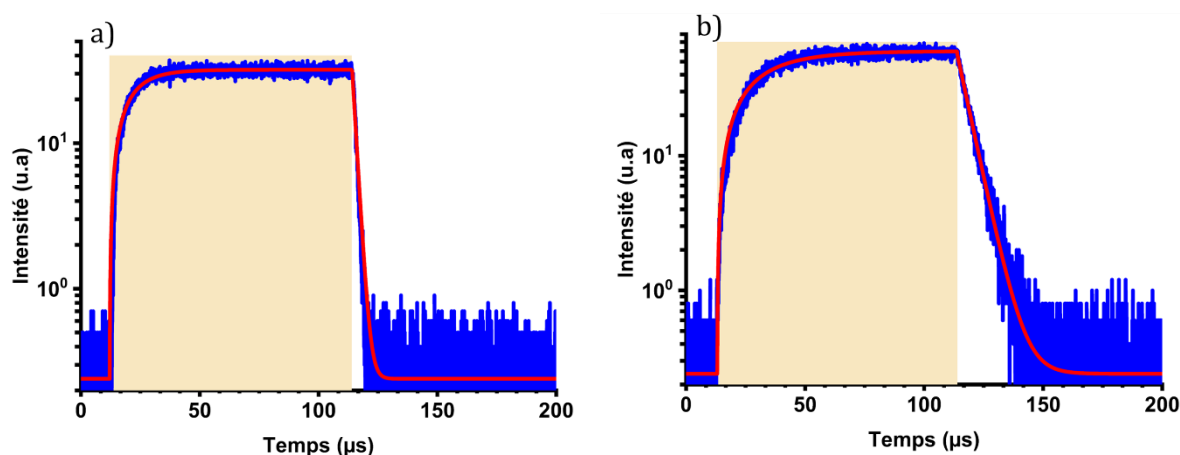


Figure IV-13. Profil temporel de a) dimère 1 ($C = 7,72 \text{ mM}$, DMSO) et b) dimère 2 ($C = 6,19 \text{ mM}$, CH_3CN), représentant les courbes de croissance et de décroissance en temps résolu de l'intensité d'émission d'UC de la luminescence coopérative à $510 \pm 10 \text{ nm}$ (bleu) en fonction du temps après excitation à 974 nm ($8,1 \text{ kW.cm}^{-2}$, $100 \text{ }\mu\text{s}$, rectangle orange). La ligne rouge correspond à l'ajustement des données.

Afin d'analyser le profil temporel des deux dimères, un modèle a été mis en place présentant les différentes étapes du mécanisme de luminescence coopérative (**Figure IV-14**). Celui-ci implique une première excitation d'un ion Yb(III) (k_{exc}) menant à la formation de Yb^*Yb , qui absorbe à son tour un second photon menant à un état doublement excité Yb^*Yb^* . Une recombinaison est ensuite effectuée et l'état Yb^{**}Yb émetteur dans le visible est formé.

De ce diagramme d'énergie, les populations des différents états, de $|0\rangle$ à $|3\rangle$, sont modélisés selon la matrice suivante :

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2k_{exc} & k_{Yb^*} & 0 & k_{Yb^{**}} \\ 2k_{exc} & -k_{exc} - k_{Yb^*} & 2k_{Yb^*} & 0 \\ 0 & k_{exc} & -2k_{Yb^*} - k_{UC} & 0 \\ 0 & 0 & k_{UC} & -k_{Yb^{**}} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \end{pmatrix}$$

Les profils temporels (**Figure IV-13**) ont été analysés par Waygen Thor (doctorant au laboratoire) en deux étapes en utilisant le modèle décrit précédemment. La croissance du signal est déterminée en variant la constante k_{exc} et la décroissance du signal en la fixant à zéro. Lors du traitement, la constantes $k_{Yb^*} = 1/\tau_{Yb^*}$ est fixée et égale à 99 000 s⁻¹ (en prenant le temps de vie pondéré de 10,1 μs calculé précédemment) pour le dimère 1 et à 55 000 s⁻¹ pour le dimère 2.

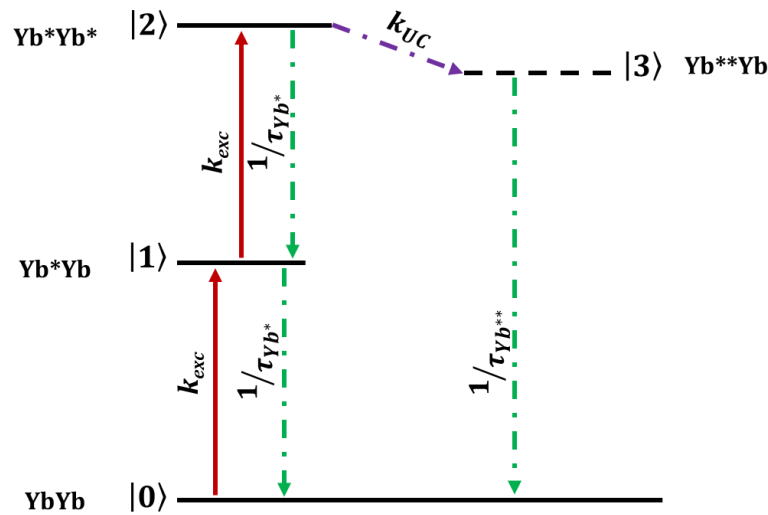


Figure IV-14. Diagramme d'énergie du mécanisme de luminescence coopérative dans les dimères.

La meilleure correspondance au profil temporel est obtenue pour des valeurs de k_{UC} égales à $18,03 \times 10^6$ et $18,84 \times 10^6$ s⁻¹ et des valeurs de $k_{Yb^{**}}$, égales à $0,74 \pm 0,03 \times 10^6$ s⁻¹ (1,4 μs) et $0,19 \pm 0,05 \times 10^6$ s⁻¹ (5,1 μs) pour le dimère 1 et le dimère 2, respectivement. Les constantes de vitesse k_{UC} des deux dimères sont plus rapides que la constante de vitesse de désexcitation k_{Yb^*} malgré une plus longue distance entre les deux ions Yb(III) du dimère 2 permettant au mécanisme de luminescence coopérative d'avoir lieu. Les constantes de vitesses $k_{Yb^{**}}$ sont, quant à elles, plus rapides qu'attendues théoriquement et ne sont pas égales à la moitié du temps de vie de l'état excité de l'ion Yb(III) dans les dimères respectifs. Cette différence peut s'expliquer par les voies non-radiatives influençant l'émission mais aussi par un probable transfert en retour vers l'état triplet du ligand.

IV. Conclusion

L'étude d'un complexe homo-polynucléaire Yb_9 dans CD_3OD a mis en exergue l'observation pour la première fois de la luminescence coopérative à l'échelle moléculaire, au travers d'une bande d'émission à 503 nm sous excitation à 980 nm. Ce résultat a pu être confirmé à la fois par la dépendance de l'intensité d'émission d'UC en fonction de la puissance, mais aussi par la mesure du temps de vie de d'UC (8 μs) qui est égale à la moitié de celui obtenu par excitation du ligand (16 μs).

L'étude par la suite de dimères d'ions Yb(III) a permis de confirmer l'implication d'au moins deux ions Yb(III) pour la faisabilité du mécanisme. Après excitation directe des ions Yb(III) à 980 nm, l'émission d'UC due au mécanisme de luminescence coopérative a été observée dans la région du visible. De l'analyse du profil temporel d'UC, une croissance lente du signal a été observée avant d'atteindre le maximum d'intensité confirmant la présence d'une étape de transfert d'énergie vers un niveau émetteur. Les rendements quantiques obtenus pour les dimères $[\text{Yb}_2\text{L6}](\text{NO}_3)_3$ et $[\text{L7}(\text{Yb}(\text{ttfa})_3)_2]$ sont de $2,35 \times 10^{-9}$ dans le DMSO-d_6 et $2,3 \times 10^{-10}$ dans CH_3CN respectivement qui se rapproche de celui du cluster Yb_9 ($\text{D}_{\text{Ln}}\text{D}_5\text{H}_\text{L}$). L'étude a aussi montré l'importance de la distance entre les deux ions Yb(III) (3,45 Å pour $[\text{Yb}_2\text{L6}](\text{NO}_3)_3$), mais aussi du temps de vie de l'état excité qui est suffisamment long (18 μs) et permet d'observer l'UC avec le dimère $[\text{L7}(\text{Yb}(\text{ttfa})_3)_2]$ où la distance entre les ions Yb(III) est plus élevée (6,64 Å). De plus, les constantes de vitesse correspondant au transfert d'énergie au sein des dimères corroborent les observations émises sur l'influence de la distance entre les ions donneurs.

V. Références

- (1) Nakazawa, E. *et al.* Cooperative luminescence in YbPO₄. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 25 (25), 1710–1712. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.1710>.
- (2) Auzel, F. *et al.* Cooperative luminescence as a defining process for RE-ions clustering in glasses and crystals. *Opt. Mater. (Amst)*. **1994**, 4 (1), 35–41. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90053-1).
- (3) Hehlen, M. P. *et al.* Optical spectroscopy of the dimer system Cs₃Yb₂Br₉. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (3), 1768–1775. <https://doi.org/10.1063/1.464265>.
- (4) Wegh, R. T. *et al.* Cooperative luminescence of ytterbium(III) in La₂O₃. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246 (4–5), 495–498. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)01145-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01145-6).
- (5) Goldner, P. *et al.* Cooperative luminescence in ytterbium-doped CsCdBr₃. *J. Lumin.* **1997**, 71 (2), 137–150. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00128-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00128-7).
- (6) Magne, S. *et al.* Cooperative luminescence in an ytterbium-doped silica fibre. *Opt. Commun.* **1994**, 111 (3–4), 310–316. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(94\)90471-5](https://doi.org/10.1016/0030-4018(94)90471-5).
- (7) Schaudel, B. *et al.* Cooperative luminescence as a probe of clustering in Yb³⁺ doped glasses. *J. Alloys Compd.* **2000**, 300, 443–449. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00760-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00760-4).
- (8) Qin, W. P. *et al.* Multi-ion cooperative processes in Yb³⁺ clusters. *Light Sci. Appl.* **2014**, 3 (February), 1–6. <https://doi.org/10.1038/lssa.2014.74>.
- (9) Zhang, L. *et al.* Blue cooperative up-conversion luminescence of Yb:Y₂O₃ transparent ceramics. *Ceram. Int.* **2019**, 45 (7), 9278–9282. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.006>.
- (10) Zheng, Y. *et al.* Emission behaviors of Yb₂O₃ nanoparticles pumped by 980 nm laser at different power densities. *Opt. Laser Technol.* **2014**, 63, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2014.03.012>.
- (11) Mokoena, T. P. *et al.* Cooperative luminescence from low temperature synthesized α-Al₂O₃: Yb³⁺ phosphor by using solution combustion. *Ceram. Int.* **2017**, 43 (1), 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.130>.
- (12) Napier, G. D. R. *et al.* Charge-transfer excited state in tris(acetylacetonato)

- europium(III). *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 31 (2), 328–330. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85032-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85032-9).
- (13) Werts, M. H. V. *et al.* The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4 (9), 1542–1548. <https://doi.org/10.1039/b107770h>.
- (14) Souri, N. *et al.* Upconverted photosensitization of Tb visible emission by NIR Yb excitation in discrete supramolecular heteropolynuclear complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (4), 1456–1459. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12940>.
- (15) Nonat, A. *et al.* Molecular Upconversion in Water in Heteropolynuclear Supramolecular Tb/Yb Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (4), 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10932>.
- (16) Soro, L. K. *et al.* Yb to Tb cooperative Upconversion in supramolecularly assembled complexes in a solution. *Chemistry (Easton)*. **2021**, 3 (3), 1037–1046. <https://doi.org/10.3390/chemistry3030074>.
- (17) Pollnau, M. *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys. Rev. B* **2000**, 61 (5), 3337–3346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.3337>.
- (18) Knighton, R. C. *et al.* Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, 61 (4). <https://doi.org/10.1002/anie.202113114>.
- (19) Wang, F. *et al.* Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (4), 976–989. <https://doi.org/10.1039/b809132n>.
- (20) Liu, X. *et al.* Breakthrough in concentration quenching threshold of upconversion luminescence via spatial ration of the emitter doping area for bio-applications. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (43), 11957–11959. <https://doi.org/10.1039/c1cc14774a>.
- (21) Dong, H. *et al.* Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (6), 1608–1634. <https://doi.org/10.1039/c4cs00188e>.
- (22) Chen, B. *et al.* Combating Concentration Quenching in Upconversion Nanoparticles.

- Acc. Chem. Res.* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00453>.
- (23) Platas, C. *et al.* Mono- and bimetallic lanthanide(ni) phenolic cryptâtes obtained by template reaction: Solid state structure, photophysical properties and relaxivity. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, No. 4, 611–618. <https://doi.org/10.1039/a906675f>.
- (24) Lenaerts, P. *et al.* Covalent coupling of luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato) lanthanide(III) complexes on a merrifield resin. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (8), 2148–2154. <https://doi.org/10.1021/cm0486868>.
- (25) Valeur, B. *et al.* *Molecular Fluorescence*; Wiley, 2012; Vol. 53. <https://doi.org/10.1002/9783527650002>.
- (26) Salley, G. M. *et al.* Phonon-assisted cooperative sensitization of Tb³⁺ in SrCl₂:Yb, Tb. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14 (22), 301. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/22/301>.

Chapitre V

-

Assemblage supramoléculaire entre
des complexes de ruthénium et
d'ytterbium

SOMMAIRE

I.	Introduction.....	115
II.	Etude préliminaire.....	118
A.	Etude du complexe de Ruthénium	118
B.	Titration du complexe de ruthénium par les complexes de lanthanide	119
1.	Titration RMN par le complexe de lutécium	119
2.	Titration spectroscopique par le complexe d'ytterbium.....	121
III.	Assemblage supramoléculaire	123
A.	Synthèse et caractérisation	123
B.	Mesures spectroscopiques.....	125
C.	Mesures et mécanismes d'upconversion	127
1.	Mesure d'upconversion	127
2.	Mécanisme d'upconversion	128
IV.	Conclusion.....	131
V.	Références.....	132

I. Introduction

La majorité des systèmes permettant l'observation de l'upconversion (UC) est basée sur l'ascension successive de niveaux d'énergie impliquant des transitions électroniques d-d ou f-f dont le temps de vie est relativement long.¹ C'est notamment le cas des systèmes hétéro-polynucléaires $[\text{Cr}_2\text{ErL}_3]$ avec un transfert d'énergie du chrome (Cr(III)) vers l'erbium (Er(III)),² ou de l'ion Yb(III) vers l'ion Er(III) ,³⁻⁵ par le mécanisme ETU. Dans d'autres cas, l'observation de l'UC se fait sans état intermédiaire, par le mécanisme de CS, en utilisant la paire Yb/Tb .⁶⁻⁹ Cette dernière possibilité ouvre le champ pour la conception de nouveaux systèmes pour l'UC, en utilisant par exemple d'autres accepteurs ayant un niveau dont l'énergie est deux fois celle de l'état excité de l'ion Yb(III) .

En vue de proposer des systèmes permettant d'accroître l'efficacité d'UC, l'utilisation d'accepteur permettant des transitions dues au transfert de charge de métaux est envisagée. Au contraire des transitions d-d ou f-f interdites par les règles de Laporte,¹⁰ celles impliquant un transfert de charge d'un métal à un ligand (metal to ligand charge transfer – MLCT) ou d'un ligand à un métal (ligand to metal charge transfer – LMCT) sont autorisées, et présentent des bandes d'absorption et d'émission larges. Elles induisent aussi un coefficient d'extinction molaire de l'ordre du millier, largement plus élevé que celui des ions Ln(III) ($\epsilon < 10 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). L'absorption au sein de ces métaux se fait depuis leur bande $^1\text{MLCT}$ (niveau singulet). Un croisement intersystème est ensuite effectué vers l'état $^3\text{MLCT}$ (niveau triplet) résultant en une émission lointaine de l'absorption (pseudo déplacement de Stokes). Par exemple, le complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (Ru = ruthénium ; bipy = 2,2'-bipyridine) présente une absorption à environ 450 nm avec un coefficient d'extinction molaire ϵ_{450} de $14\,000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et une largeur à mi-hauteur de 2300 cm^{-1} .¹¹ Son émission est quant à elle aux alentours de 630 nm ($\Delta E \approx 6500 \text{ cm}^{-1}$).

Dans le cadre de la théorie de Förster concernant le transfert d'énergie entre deux dipôles (un donneur et un accepteur), la constante de vitesse du transfert d'énergie, k_{ET} , est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement, J , entre le spectre d'émission du donneur $I_D(\lambda)$, normalisé à l'unité, et le spectre d'absorption de l'accepteur défini par $\epsilon_A(\lambda)$ (équation (V-1)). Ainsi, plus la valeur de $\epsilon_A(\lambda)$ et la largeur à mi-hauteur du spectre d'absorption de l'accepteur sont élevées, plus l'efficacité de transfert l'est aussi.

$$k_{ET} \propto J = \int \overline{I_D(\lambda)} \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (\text{V-1})$$

$$\overline{I_D(\lambda)} = \frac{I_D(\lambda)}{\int I_D(\lambda) d\lambda}$$

La bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II) se situant à 450 nm ($22\,000 \text{ cm}^{-1}$), celle-ci est proche de celle de l'ion Tb(III) (à 485 nm, $20\,600 \text{ cm}^{-1}$). En se basant sur la réussite de

sensibilisation de l'ion Tb(III) par l'ion Yb(III) observée dans différents systèmes à l'échelle moléculaire,^{6-9,12} la substitution d'accepteur par des complexes de Ru(II) pourrait être très intéressante pour former de nouveaux systèmes pour l'UC *via* le mécanisme de CS (**Figure V-1**). En plus de la proximité en énergie de sa bande d'absorption avec celle de l'ion Tb(III), les complexes de Ru(II) offrent la possibilité, grâce à un coefficient d'extinction molaire élevé, d'accroître la constante de vitesse du transfert d'énergie entre le donneur (Yb(III)) et l'accepteur (complexe de Ru(III)) et donc d'améliorer l'efficacité d'UC.

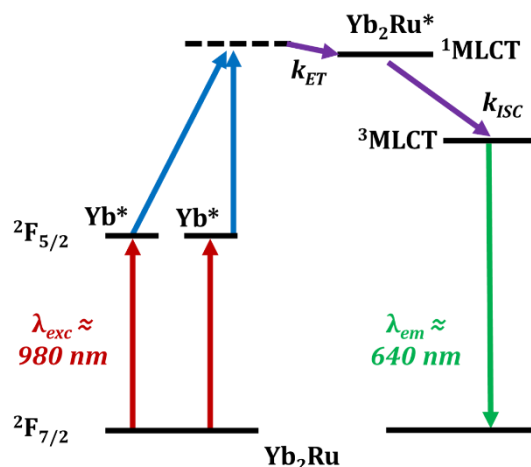


Figure V-1. Représentation du mécanisme de CS dans le système Yb/Ru.

Ainsi, ce chapitre présentera l'étude menée sur l'assemblage supramoléculaire $[(Ru(L7)_3)(Ln(L8)_3)_3][BAr^F_4]_2$ formé par l'association des complexes $[Ru(L7)_3][BAr^F_4]_2$ (**L7** = bipyrimidine ; **Figure V-2 - a**) et $[Ln(L8)_3(H_2O)_2]$ ($Ln = Yb$ ou Lu ; **L8** = ttfa – thienoyltrifluoroacétonate ; **Figure V-2 - b**). L'association entre les deux complexes se réaliserait par la coordination des azotes libres du ligand **L7** sur le complexe de Ln(III) en substituant les molécules d'eau.

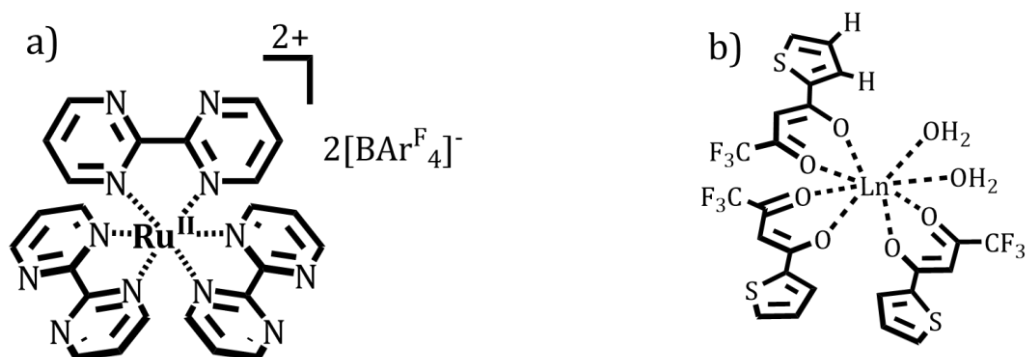


Figure V-2. a) Représentation du complexe $[Ru(L7)_3][BAr^F_4]_2$; b) Représentation du complexe $[Ln(L8)_3(H_2O)_2]$.

Dans un premier temps, l'interaction entre ces deux complexes sera étudiée lors de titrages (i) RMN, afin de démontrer la formation de l'assemblage supramoléculaire en utilisant le complexe de Lu(III) et (ii) spectroscopique, dans le but d'étudier le comportement du complexe de Ru(II) en présence de l'ion Yb(III). Par la suite, des mesures spectroscopiques plus approfondies seront effectuées, notamment au sujet de l'UC et de son mécanisme, sur l'assemblage supramoléculaire isolé.

II. Etude préliminaire

A. Etude du complexe de Ruthénium

Le complexe de départ $[\text{Ru}(\text{L7})_3][\text{Bar}^{\text{F}_4}]_2$ noté $\text{Ru}(\text{L7})_3$ a été synthétisé et caractérisé par le Dr. Richard Knighton, par modification du protocole de synthèse du complexe analogue $[\text{Ru}(\text{L7})_3]\text{Cl}_2$ (**Figure V-3**).¹³ L'anion Bar^{F_4-} (3,5-bis-(trifluorométhyl)phényl)borate) est utilisé pour accroître la solubilité du complexe dans des solvants organiques. Des mesures spectroscopiques du complexe ont par la suite été effectuées dans une solution de CH_3CN (**Figure V-4**).

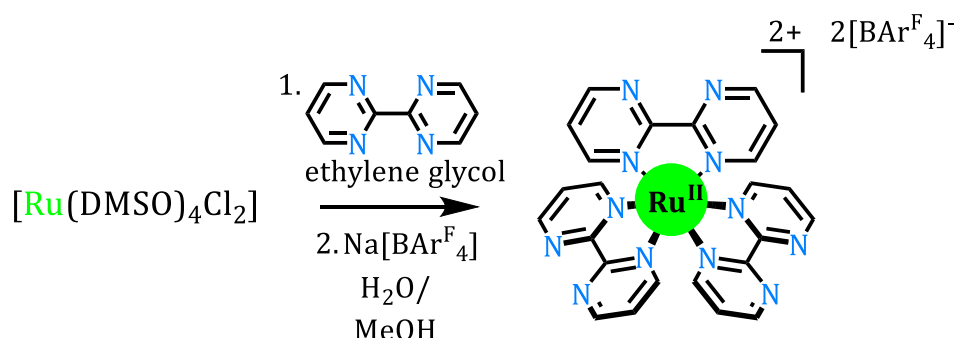


Figure V-3. Protocole de synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{L7})_3]$. (DMSO = diméthylsulfoxyde).

Le spectre d'absorption du complexe présente une bande intense ayant un maximum à 332 nm avec un coefficient d'extinction molaire ϵ_{332} de $13\,000\text{ cm}^{-1}$, attribuée à la transition $\pi^* \leftarrow \pi$ du ligand **L7**. Dans le domaine du visible, une bande d'absorption large est observée, dont le maximum est à 454 nm ($\epsilon_{454} = 7100\text{ cm}^{-1}$) avec un épaulement à environ 420 nm. Ce signal est attribué à l'absorption de la bande $^1\text{MLCT}$ du complexe de $\text{Ru}(\text{II})$. En excitant dans cette bande à 450 nm, un large signal, dont le maximum d'intensité se situe à 636 nm, est observé et correspond à la bande d'émission $^3\text{MLCT}$ du complexe de $\text{Ru}(\text{II})$. Le rendement quantique globale de luminescence du complexe de $\text{Ru}(\text{II})$ a été calculé et est de 0,3 % pour un temps de vie de 80 ns.

En mesurant le spectre d'excitation relié à cette émission ($\lambda_{\text{em}} = 636\text{ nm}$), une différence est observée en comparaison au spectre d'absorption obtenu dans le domaine du visible. L'épaulement observé entre 400 et 440 nm est moins intense et laisse apparaître majoritairement le maximum à $\approx 450\text{ nm}$. Une précédente étude a été réalisée par Harmut Yelsin et Erich Gallhuber sur l'émission polarisée du complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$.¹⁴ Celle-ci indique que la contribution principale du spectre d'émission, à température ambiante, provient d'une émission polarisée qui est perpendiculaire à l'axe C_3 de la molécule. L'absorption quant à elle comprend deux parties menant vers deux états émissifs possible et qui sont fortement dépendant de la température.¹⁵ Il est donc possible de proposer que le spectre d'excitation obtenu est constitué de l'absorption

$^1\text{MLCT}$ polarisé parallèlement à l'axe C_3 (haute énergie) et perpendiculairement à l'axe C_3 (celui majoritairement obtenu, à 450 nm).

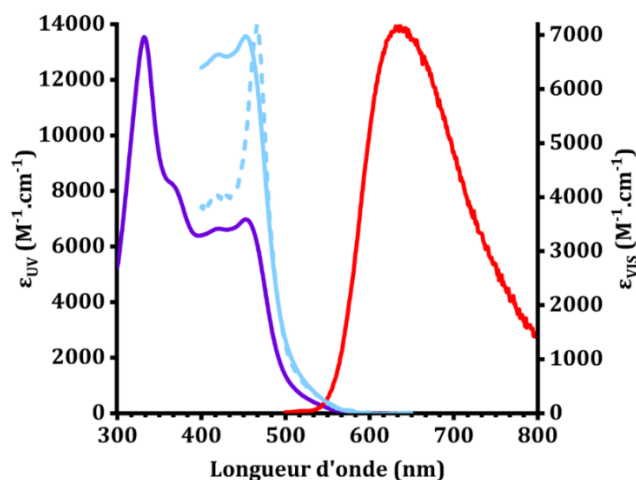


Figure V-4. Spectre d'absorption (violet ; axe y à gauche ; $C = 5,6 \times 10^{-5} \text{ M}$) et de la bande $^1\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II) (bleu ; axe y à droite) et spectre d'excitation (tiret bleu, $\lambda_{em} = 640 \text{ nm}$) et d'émission (rouge, $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$) normalisés de $[\text{Ru}(\text{L7})_3][\text{Bar}^{\text{F}}_4]_2$ dans CH_3CN aéré.

B. Titration du complexe de ruthénium par les complexes de lanthanide

1. Titration RMN par le complexe de lutécium

Afin d'étudier la possibilité de coordination entre le complexe de Ru(II) et des complexes de lanthanides, un titrage RMN ^1H d'une solution de $[\text{Ru}(\text{L7})_3]^{2+}$ a été réalisé par le Dr. Richard Kington dans l'acétone- d_6 par ajout successif d'un complexe diamagnétique de lutécium (Lu(III)), $[\text{Lu}(\text{L8})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ noté Lu(L8)₃ (**Figure V-5**). Un déblindage des trois protons aromatiques du ligand **L7**, en position *ortho*-, *meta*- et *para*- par rapport à l'azote coordonné au métal (**Figure V-6 - b**), est observé lors des ajouts successifs du complexe de Lu(III). Le déplacement le plus important concerne le proton H^0 qui est le plus près du Lu(III). Ce comportement suggère la formation progressive d'un assemblage avec un, deux ou trois complexes de Lu(III) pour un complexe de Ru(II).

Un titrage similaire a été effectué dans le dichlorométhane deutéré (CD_2Cl_2) et un déblindage similaire des protons a été observé. De plus, l'ajout de tamis moléculaire de 4 Åⁱⁱ induit des déplacements plus importants (Figure V-6). Cela indique qu'un équilibre se forme vers la formation des complexes polynucléaires grâce au piégeage des molécules d'eau par le tamis moléculaire. Un spectre RMN ROESY ^1H - ^1H a aussi été mesuré (**Figure V-7**) et montre un couplage

ⁱⁱ Correspond à la taille des pores.

entre les protons H^O du ligand **L7** et H^B du groupement thiophene du ligand **L8**. Cela confirme la proximité entre les deux ligands et donc la complexation entre $[Ru(L7)_3]$ et $[Lu(L8)_3]$.

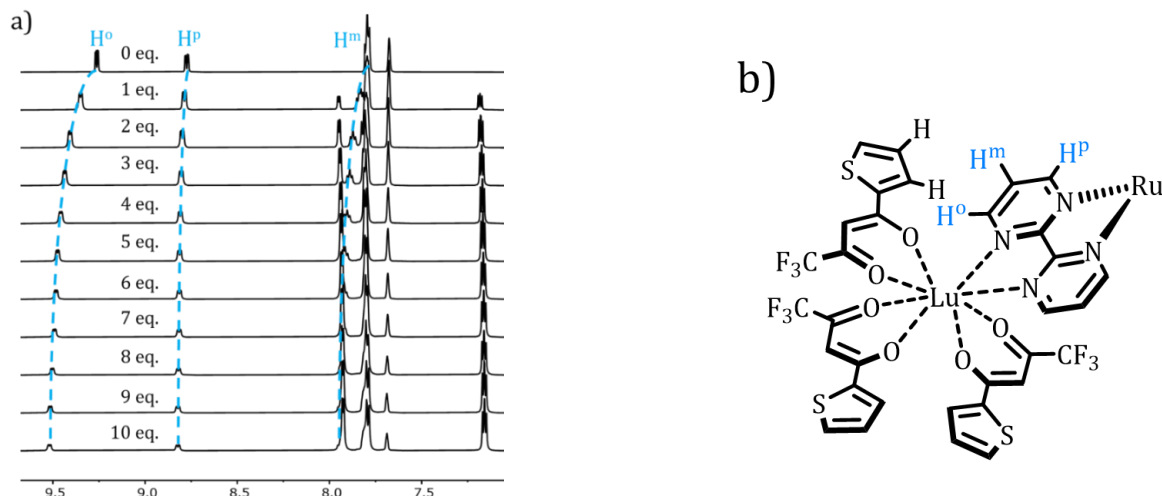


Figure V-5. a) Titrage RMN 1H de $Ru(L7)_3$ par $Lu(L8)_3$ dans l'acétone- d_6 (400 MHz, 298 K) ; b) représentation du complexe de Lu coordonné au complexe de Ru et attribution des protons du ligand L7.

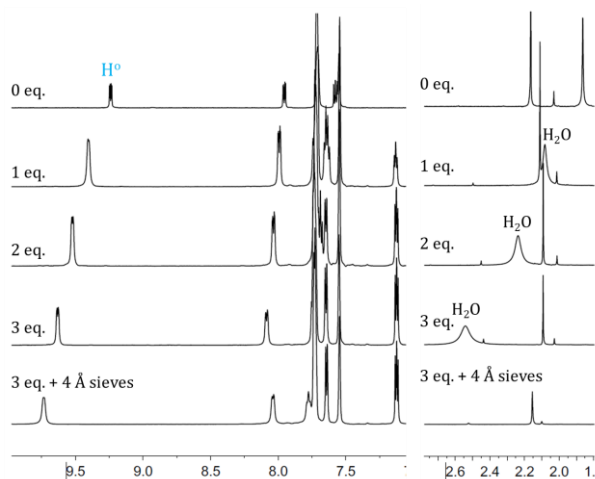
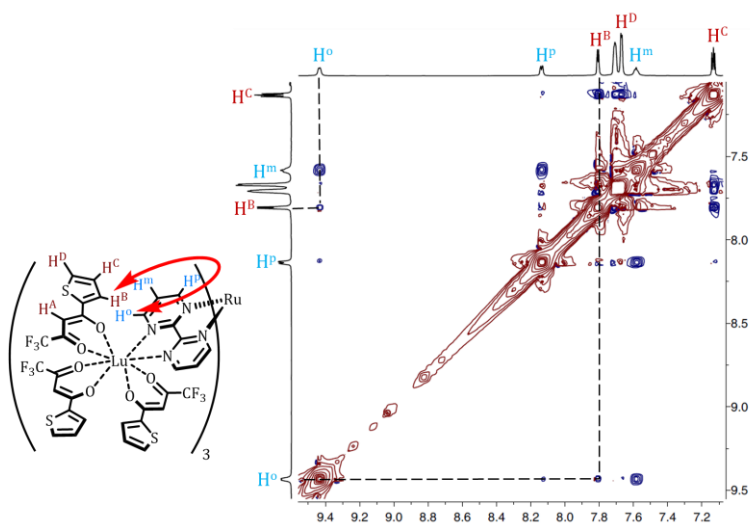


Figure V-6. Titrage RMN 1H de $Ru(L7)_3$ par $Lu(L8)_3$ dans le dichlorométhane- d_2 (400 MHz, 298 K).

Figure V-7. RMN 1H - 1H ROESY de l'assemblage entre $[Ru(L7)_3]$ et $[Lu(L8)_3]$ dans le dichlorométhane- d_2 (500 MHz, 298 K).



2. Titration spectroscopique par le complexe d'ytterbium

Dans le but d'élucider le comportement du complexe de Ru(II) en présence de Yb(III), un suivi de la luminescence du complexe de Ru(II) et de l'ion Yb(III) par excitation dans la bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II) a été effectué (**Figure V-8**). Ce suivi est réalisé par le titrage du complexe Ru(L7)₃ avec un complexe d'Yb(III), [Yb(L8)₃(H₂O)₂] noté Yb(L8)₃, dans CH₃CN anhydre (en utilisant le tamis moléculaire de 4 Å). Lors du titrage par ajout de complexe d'ions Yb(III), une décroissance de la bande d'émission $^3\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II) est observée. Celle-ci est accompagnée de l'apparition simultanée de la bande d'émission de l'ion Yb(III) dans le NIR correspondant à la transition $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb(III).

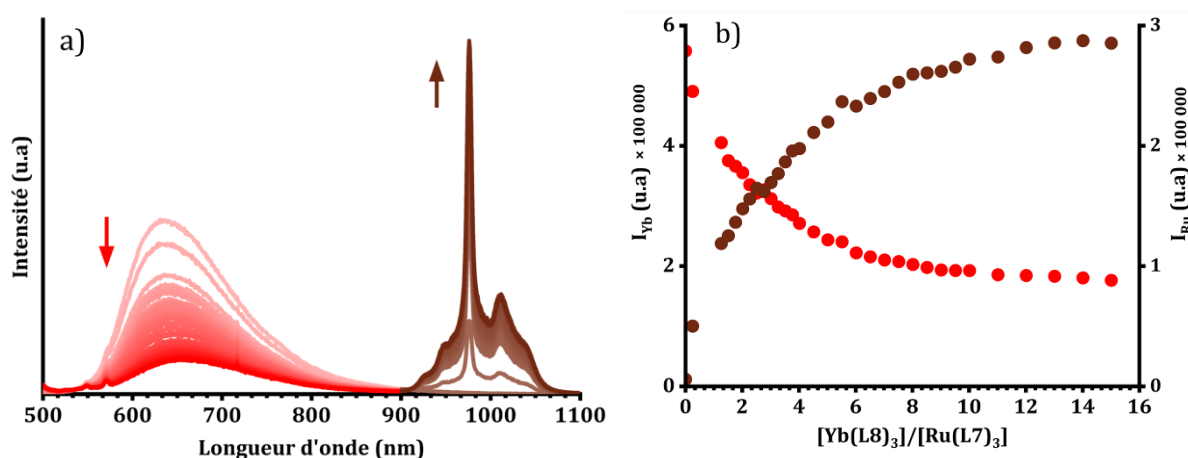


Figure V-8. a) Spectre d'émission de l'ion Yb(III) (marron) et de la bande d'émission $^3\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II) (rouge) durant le titrage de Ru(L7)₃ ($1,23 \times 10^{-4}$ M) par ajout successif d'une solution de Yb(L8)₃(H₂O)₂ (4,98 mM, CH₃CN anhydre et aéré) ; b) Evolution de l'intégrale d'émission de l'ion Yb(III) (marron) et de la bande d'émission $^3\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II) (rouge). $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm.

Ces observations indiquent qu'un transfert a lieu de l'état $^3\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II) à l'état excité $^2\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb(III) (**Figure V-9**).¹⁶⁻¹⁸ Partant du changement d'intensité observé lors du titrage, l'efficacité de sensibilisation de l'ion Yb(III) par le complexe Ru(II), $\eta_{\text{Ru} \rightarrow \text{Yb}^*}$, est calculée en utilisation l'équation (V-2).¹⁹

$$\eta_{\text{Ru} \rightarrow \text{Yb}^*} = 1 - \frac{S_{\text{RuYb}}}{S_{\text{Ru}}} = \frac{\int I_{\text{RuYb}}(\lambda) d\lambda}{\int I_{\text{Ru}}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{V-2})$$

S_{RuYb} et S_{Ru} correspondent, respectivement, à l'intégrale d'émission $I(\lambda)$ du complexe de Ru(II) en présence et en absence de l'ion Yb(III), en supposant que l'émission à la fin du titrage correspond à l'espèce RuYb₃. Une valeur égale à 68 % est obtenue et est largement plus

importante que l'efficacité obtenue sur de précédents systèmes à base de complexes mixtes d'ions Ru(II) et Yb(III) qui sont autour de 10 %.^{17,20} Cela s'expliquerait par la présence de plusieurs ions Yb(III) autour du complexe de Ru(II), augmentant ainsi les chances de transfert d'énergie.

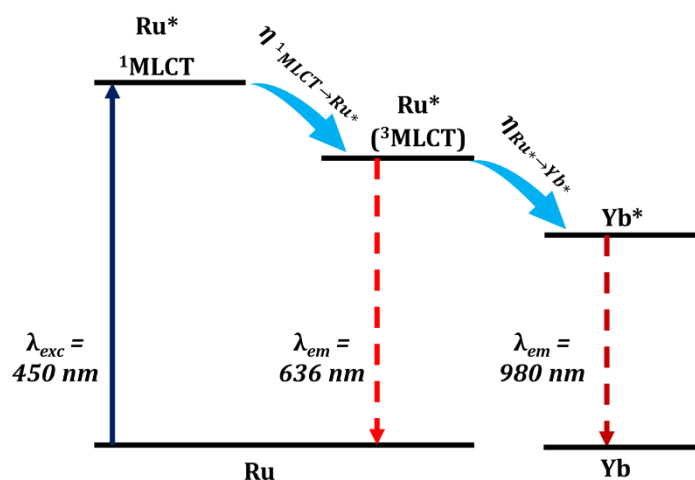


Figure V-9. Mécanisme de sensibilisation de l'ion Yb(III) par excitation de la bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II).

L'efficacité de sensibilisation est aussi reliée au temps de vie du complexe de Ru(II) en présence (τ_{RuYb}) et en absence d'ions Yb(III) (τ_{Ru}) (équation (V-3))

$$\eta_{Ru^* \rightarrow Yb^*} = 1 - \frac{\tau_{RuYb_3}}{\tau_{Ru}} \quad (\text{V-3})$$

Le temps de vie τ_{RuYb_3} est ainsi estimé égal à 26 ns. Cette valeur n'a malheureusement pas pu être vérifiée expérimentalement du fait de la forte concentration de la solution nécessaire pour maintenir la stabilité du complexe en solution.

III. Assemblage supramoléculaire

A. Synthèse et caractérisation

Les complexes $[\text{Ru}(\text{L7})_3(\text{Ln}(\text{L8})_3)_3][\text{Bar}^{\text{F}_4}]_2$ notés RuLn_3 ($\text{Ln} = \text{Yb}$ ou Lu) ont été synthétisés et caractérisés par le Dr. Richard Knighton au laboratoire, en mélangeant un équivalent du complexe $\text{Ru}(\text{L7})_3$ avec trois équivalents du complexe $\text{Ln}(\text{L8})_3$ dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) en présence de tamis moléculaire de 4 Å (**Figure V-10**).

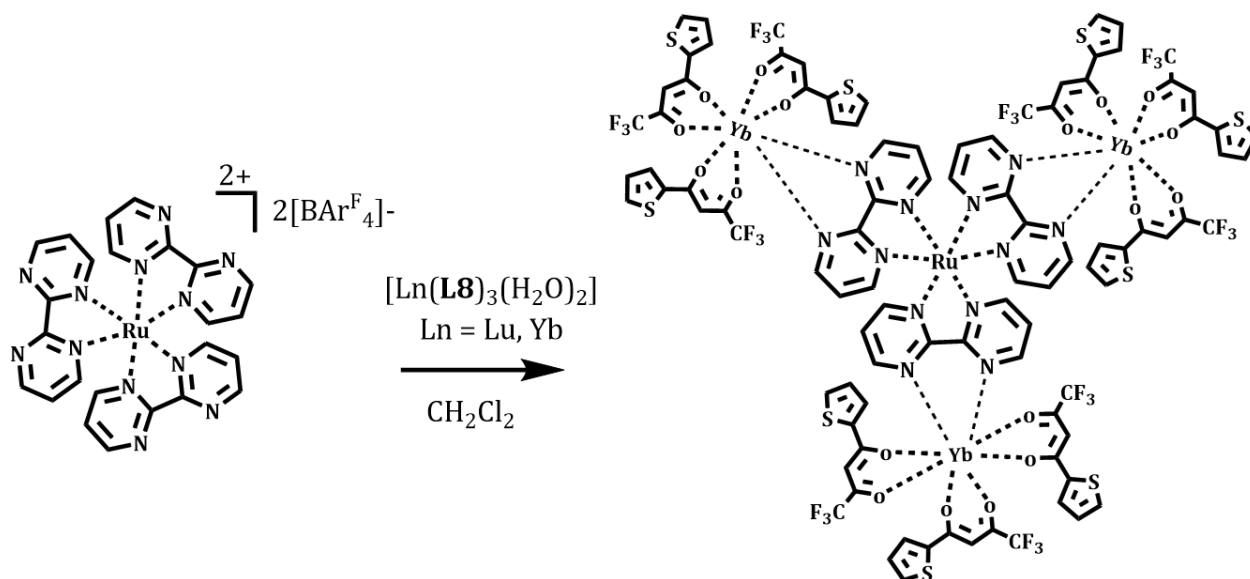


Figure V-10. Protocole de synthèse des complexes $\text{Ru}(\text{Ln})_3$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}$).

La caractérisation des complexes a été effectuée par spectrométrie de masse à haute résolution (**Figure V-11**)²¹ Le spectre de masse du complexe RuYb_3 montre un pic mono-cationique du fragment $[\text{Ru}(\text{L7})_3(\text{Ln}(\text{L8})_3)_3][\text{Bar}^{\text{F}_4}]^+$ centré à $m/z = 3947,89$ Da, ainsi que des fragments $[\text{Ru}(\text{L7})_3(\text{Ln}(\text{L8})_3)][\text{Bar}^{\text{F}_4}]^+$ et $[\text{Ru}(\text{L7})_3(\text{Ln}(\text{L8})_3)_2][\text{Bar}^{\text{F}_4}]^+$ (**Figure V-11 - a**). Le spectre de masse du complexe RuLu_3 présente aussi un pic correspondant au fragment $[\text{Ru}(\text{L7})_3(\text{Lu}(\text{L8})_3)_3][\text{Bar}^{\text{F}_4}]^+$ centré à 3953,85 Da ainsi que les pics dus à la perte d'un ou de deux complexes $\text{Lu}(\text{L8})_3$. De plus, une concordance est observée entre les spectres de distribution isotopique mesurés et calculés des deux complexes (**Figure V-11 - b**).

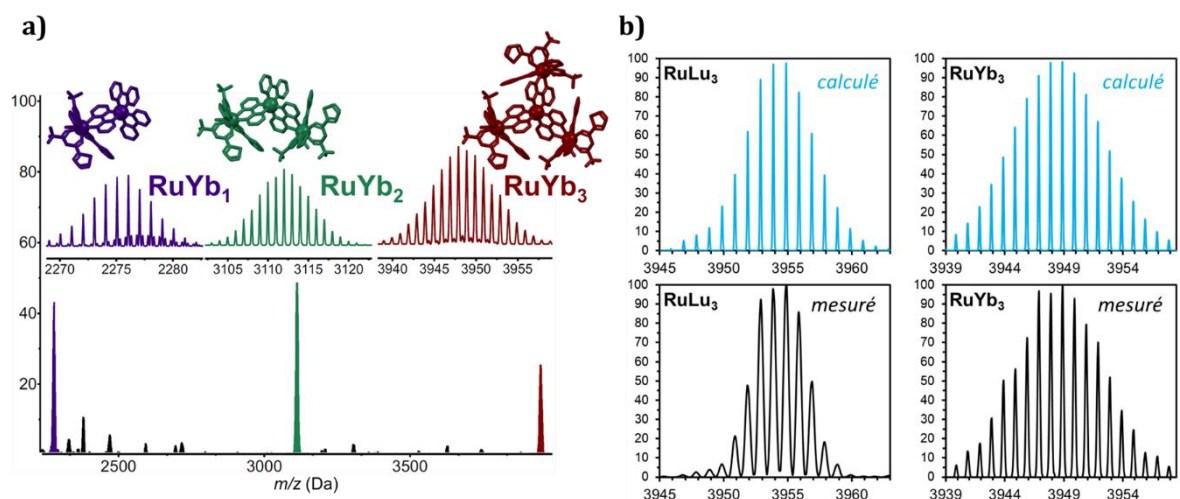


Figure V-11. a) Spectre HR-ES/MS du complexe RuYb₃ dans l'acétonitrile avec les expansions des trois pics principaux correspondant aux espèces [Ru(L7)₃(Yb(L8)₃)]⁺ [BARF₄]⁻ (violet), [Ru(L7)₃(Yb(L8)₃)₂]⁺ [BARF₄]⁻ (vert), and [Ru(L7)₃(Yb(L8)₃)₃]⁺ [BARF₄]⁻ (rouge ; b) Comparaison des spectres mesurés et calculés de la distribution isotopique des espèces [Ru(L7)₃(Ln(L8)₃)₃]⁺ [BARF₄]⁻ (Ln = Lu(III) à gauche, Yb(III) à droite).

N'ayant pu obtenir de structure cristalline des complexes, des calculs par la théorie fonctionnelle de la densité (density functional theory – DFT) ont été réalisés par le Pr. Carlos Platas-Iglesias de l'université de la Corogne en Espagne, afin d'avoir une vision sur la structure et les propriétés électronique des complexes Ru(L7)₃ et RuLn₃. Pour le complexe Ru(L7)₃, une distance Ru-N de 2,094 Å a été obtenue et est proche de la valeur moyenne obtenue expérimentalement à l'état solide pour le complexe Ru(L7)₃ (2,07 Å). Les complexes RuLn₃ présentent une symétrie C₃ non déformée avec des coordinations Ru-N de distance 2,089 et 2,100 Å similaire à celle du complexe Ru(L7)₃. Dans cet assemblage, les trois complexes d'Yb(III) représentent les sommets d'un triangle équilatéral pour une distance Yb-Yb de 10,88 Å. Le complexe de Ru(II) se retrouve au centre de ce triangle et la distance Yb-Ru est de 6,28 Å (**Figure V-12**). Ces distances sont particulièrement élevées en comparaison de celles attendues (5 Å) pour l'observation du phénomène d'UC.²² Cependant, l'observation de la sensibilisation de l'ion Yb(III) par excitation dans la bande d'absorption ¹MLCT du complexe de Ru(II) permet d'envisager une possible observation de l'UC.

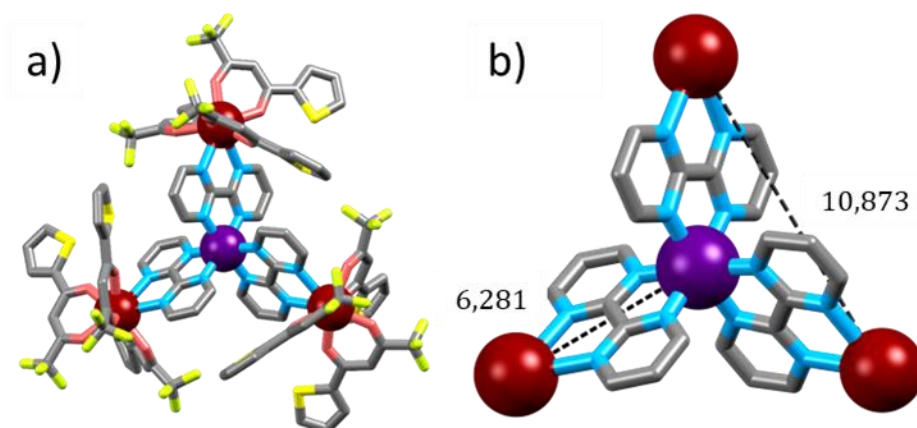


Figure V-12. a) Optimisation par DFT de la géométrie du complexe RuYb₃. b) Cœur hétéro-tétramétallique du complexe RuYb₃ avec les distances Ru-Yb et Yb-Yb annotées. (Code couleur : Ru – violet ; Yb – rouge ; C – gris ; O – rose ; N – bleu ; F – vert ; S – jaune. Les atomes d’hydrogènes sont omis pour plus de clartés).

B. Mesures spectroscopiques

Des solutions de complexes isolés, RuYb₃ et RuLu₃, ont été préparées dans CH₃CN anhydre et des mesures spectroscopiques ont été effectuées (**Figure V-13** et **Figure**, respectivement). Les propriétés des complexes sont assez proches de celles du complexe initial Ru(L7)₃. Leur spectre d’absorption présente une bande maximale à 337 nm ($\epsilon_{337} = 180\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour RuYb₃ et à 336 nm ($\epsilon_{336} = 180\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour RuLu₃ plus intense que celle du complexe Ru(L7)₃. Cela est dû au chevauchement des transitions $\pi^* \leftarrow \pi$ des ligands L7 et de celle des ligands L8.²³ La bande d’absorption ¹MLCT du complexe de Ru(II) dont le maximum est autour de 453 nm ($\epsilon_{453} = 6500\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour RuYb₃; $\epsilon_{453} = 7200\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour RuLu₃) n’est pas perturbée par la présence des Ln(III). Cela se confirme par les spectres d’excitation et d’émission du ³MLCT du complexe de Ru(II), similaires à ceux de Ru(L7)₃. Le temps de vie de l’état excité du complexe de Ru(II), qui est de l’ordre de la nanoseconde, n’a pu être déterminé expérimentalement dans les complexes RuLn₃, du fait de la nécessité d’utilisation d’une solution trop concentrée (absorbance forte) afin d’éviter la dissociation des complexes. Il est cependant possible d’estimer ce temps de vie à 26 ns pour le complexe RuYb₃ en se basant sur le titrage effectué précédemment (*Voir II.B.2*).

Après excitation dans la bande d’absorption ¹MLCT du complexe de Ru(II) à 450 nm, seule la bande d’émission ³MLCT du complexe de Ru(II) est observée pour le complexe RuLu₃. Dans le cas de RuYb₃, l’émission caractéristique de l’ion Yb(III) correspondant à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ est obtenue à 977 nm. Le temps de vie de l’état excité associé à cette émission est de 16 μs .

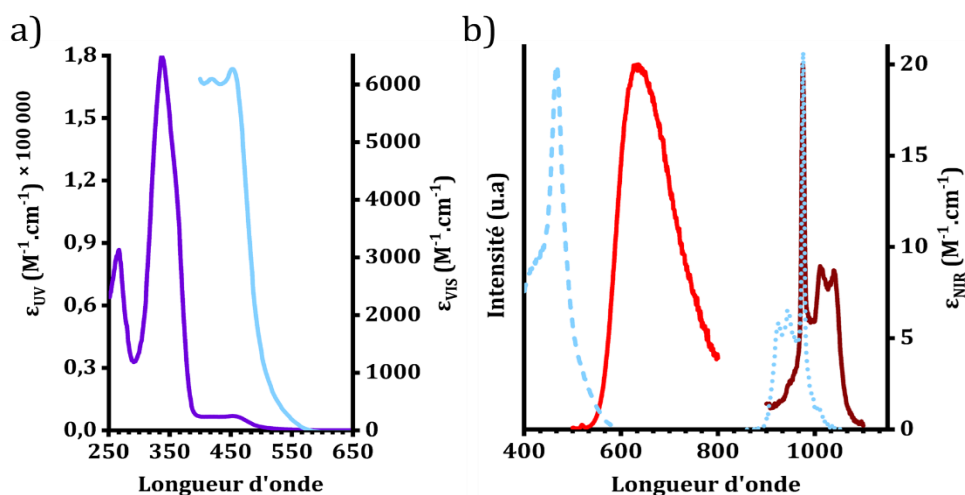


Figure V-13. Mesures spectroscopiques du complexe $RuYb_3$ dans CH_3CN anhydre et aéré. a) Spectres d'absorption du ligand L7 (violet - axe y à gauche) et de la bande 1MLCT du complexe $Ru(II)$ (bleu - axe y à droite) ; b) Spectre d'absorption de l'ion $Yb(III)$ dans le NIR (pointillé bleu), spectres normalisés d'excitation (tirets bleu, $\lambda_{em} = 640\text{ nm}$) et d'émission du complexe $Ru(II)$ (rouge, $\lambda_{exc} = 450\text{ nm}$) et de l'ion $Yb(III)$ (rouge foncé, $\lambda_{exc} = 450\text{ nm}$).

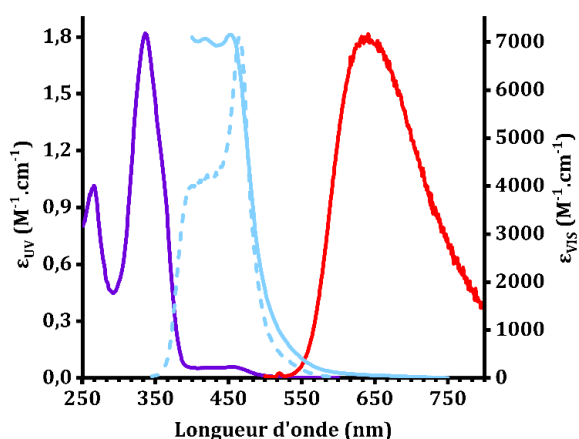


Figure V-14. Mesures spectroscopiques du complexe $RuLu_3$ dans CH_3CN anhydre et aéré. a) Spectres d'absorption du ligand L7 (violet - axe y à gauche) et de la bande 1MLCT du complexe $Ru(II)$ (bleu - axe y à droite) ; spectres normalisés d'excitation (tirets bleu, $\lambda_{em} = 640\text{ nm}$) et d'émission du complexe $Ru(II)$ (rouge, $\lambda_{exc} = 450\text{ nm}$).

A l'aide du spectre d'absorption de l'ion $Yb(III)$ mesuré avec le complexe $RuYb_3$ (**Figure V-13**), le temps de vie radiatif de l'ion $Yb(III)$, τ_{radYb} , a été calculé en utilisant la méthodologie mise en place par Martinus Werts et ses collaborateurs²⁴ et une valeur de 681 μs a été obtenue. Par ce temps de vie ainsi que celui de l'état excité de l'ion $Yb(III)$, le rendement quantique intrinsèque Φ_{Yb}^{Yb} , a été déterminé et celui-ci est égal à 2,3 %.

Du fait de la forte concentration de la solution de RuYb₃, le rendement quantique globale après excitation dans la bande ¹MLCT du complexe de Ru(II), Φ_{Yb}^{1MLCT} , n'a pu être déterminé expérimentalement. Cependant, en reprenant le mécanisme proposé de sensibilisation de l'ion Yb(III) par excitation dans la bande ¹MLCT du complexe de Ru(II) (**Figure V-9**), le rendement quantique Φ_{Yb}^{1MLCT} peut être calculé par l'équation (V-4) ; où $\eta_{1MLCT \rightarrow Ru^*}$ correspond à l'efficacité du transfert du ¹MLCT à l'état excité du Ru(II) (³MLCT $\leftrightarrow$ Ru*) :

$$\Phi_{Yb}^{1MLCT} = \eta_{1MLCT \rightarrow Ru^*} \times \eta_{Ru^* \rightarrow Yb^*} \times \Phi_{Yb}^{Yb} \quad (V-4)$$

L'équation (V-4) peut être simplifiée en l'équation (V-5) car le transfert d'énergie du niveau ¹MLCT au ³MLCT du Ru(II) est rapide ($\ll 1$ ns dans le cas de [Ru(bipyridine)₃]²⁺).²⁵⁻²⁷ L'efficacité de transfert peut être considérée comme totale (≈ 1).^{25,28-30} Une valeur de 1,6 % a ainsi pu être estimée pour le rendement quantique globale de l'ion Yb(III) par excitation dans la bande ¹MLCT du complexe de Ru(II). Où $\eta_{Ru^* \rightarrow Yb^*}$ (obtenue par l'équation (V-2) et Φ_{Yb}^{Yb} valent 68 % et 2,3 %, respectivement.

$$\Phi_{Yb}^{1MLCT} = \eta_{Ru^* \rightarrow Yb^*} \times \Phi_{Yb}^{Yb} \quad (V-5)$$

C. Mesures et mécanismes d'upconversion

1. Mesure d'upconversion

Après avoir effectué les mesures concernant le transfert d'énergie du complexe de Ru(II) vers l'ion Yb(III) sur le complexe RuYb₃, le transfert inverse, menant à l'observation du processus d'UC, a été étudié dans CH₃CN anhydre. Lors de l'excitation de l'ion Yb(III) dans sa bande d'absorption ²F_{5/2} $\leftarrow$ ²F_{7/2} à 980 nm, une large bande est observée dans le visible à 636 nm qui correspond à l'émission de l'état ³MLCT du complexe de Ru(II) (**Figure V-15**). En effectuant la même mesure avec le complexe RuLu₃ aucune émission n'a pu être observée indiquant que le processus d'UC se fait bien par l'intermédiaire des ions Yb(III). Le signal d'UC a été confirmé en effectuant le tracé Log/Log de l'émission d'UC en fonction de l'intensité du laser et une pente de 1,88, indiquant un processus a deux photons, a été obtenue (**Figure V-16**).³¹ Le rendement quantique d'UC a par la suite été calculé selon une procédure précédemment publiée¹² et une valeur de $2,1 \times 10^{-8}$ a été obtenue pour une densité de puissance de 6,9 W.cm⁻². Ce rendement quantique est du même ordre de grandeur que ceux de précédents systèmes basés sur l'UC coopérative de l'ion Yb(III) vers l'ion Tb(III),^{7,12} mais plus faible que la majorité des clusters (**Chapitre III**).^{8,9}

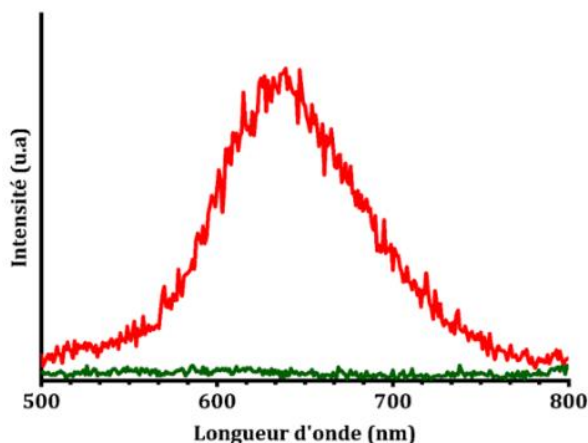
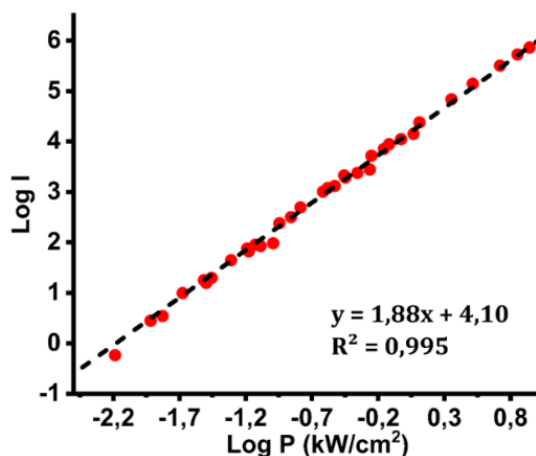


Figure V-15. Spectres d'émission d'UC des complexes RuYb₃ (rouge – 0,39 mM) et de RuLu₃ (vert – 0,39 mM) dans l'acétonitrile anhydre et aéré. $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$; $P = 6,9 \text{ W.cm}^{-2}$.

Figure V-16. Tracé logarithmique de l'intensité d'émission de la bande ³MLCT du complexe de Ru(II) en fonction de la puissance d'excitation du laser à 980 nm.



2. Mécanisme d'upconversion

Avec l'aide du Dr. Frédéric Przybilla de la faculté de pharmacie d'Illkirch, l'évolution de l'émission d'UC en temps résolu a été examinée sous excitation pulsée avec un laser à 974 nm, pendant une durée de 100 μs (**Figure V-17**). Durant cette période, le signal d'UC augmente lentement jusqu'à atteindre un état stationnaire puis décroît rapidement lorsque le laser est éteint. La croissance lente observée suggérerait une cinétique lente pour l'une des étapes du processus d'UC. La décroissance du signal observée après extinction du laser pointerait vers un temps de vie plus long que celui obtenu par excitation dans la bande d'absorption ¹MLCT du complexe de Ru(II) (80 ns). Afin de rendre compte de ces observations, un diagramme d'énergie présentant les différentes étapes du mécanisme d'UC a été proposé (**Figure V-18**).

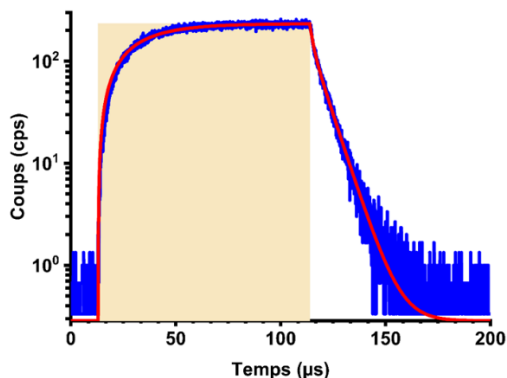


Figure V-17. Profil temporel représentant les courbes de croissance et de décroissance en temps résolu de l'intensité d'émission d'UC du complexe de Ru(II) à 630 ± 37 nm (bleu) en fonction du temps après excitation à 974 nm ($8,1 \text{ kW.cm}^{-2}$, $100 \mu\text{s}$, rectangle orange) pour une solution de RuYb_3 ($C = 1,3 \text{ mM}$) dans CH_3CN anhydre. La ligne rouge correspond à l'ajustement des données.

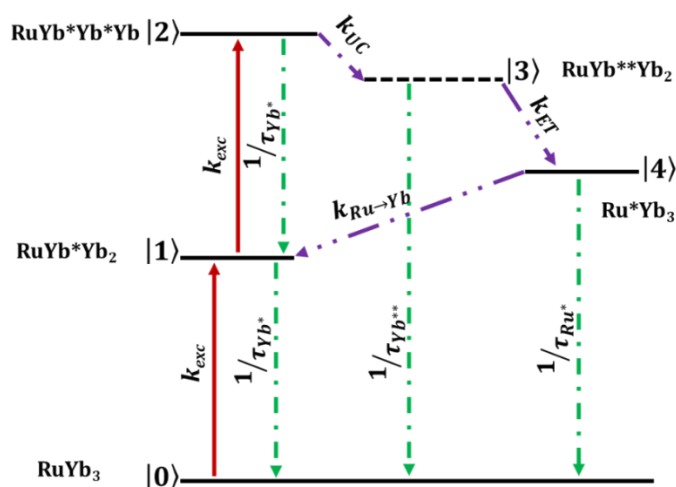


Figure V-18. Diagramme d'énergie du mécanisme d'UC de sensibilisation coopérative dans RuYb_3 .

En premier lieu, un premier photon est absorbé par un ion Yb(III) menant à l'espèce RuYb^*Yb_2 avec un ion Yb(III) dans son état excité. Puis, un second photon est absorbé par un deuxième ion Yb(III) entraînant la formation d'une espèce doublement excitée $\text{RuYb}^*\text{Yb}^*\text{Yb}$. S'en suit une étape de recombinaison lente par le mécanisme de sensibilisation coopérative afin d'obtenir un Yb doublement excité formant l'espèce $\text{RuYb}^{**}\text{Yb}$; comme cela a été observé avec les complexes nonanucléaires⁹ et les dimères de Yb(III) vu au *chapitre IV*. A partir de cette étape, soit une émission a lieu *via* le processus de luminescence coopérative (qui n'a pas été observé dans le cas présent) avec un temps de vie noté $\tau_{\text{Yb}^{**}}$, soit un transfert d'énergie est effectué vers l'état $^3\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II) entraînant la formation de l'espèce Ru^*Yb_3 . Cette espèce est à l'origine de l'émission observée avec un temps de vie de 26 ns. L'émission de l'ion Yb(III) étant possible par excitation dans la bande $^1\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II), une étape de transfert en retour vers l'état excité de l'ion Yb(III) est ajoutée. La cinétique de ce transfert, $k_{\text{Ru} \rightarrow \text{Yb}}$, peut être estimée à l'aide des temps de vie du Ru(II) au sein du complexe $\text{Ru}(\text{L7})_3$, τ_{Ru} (80 ns), et du

complexe RuYb₃, τ_{RuYb_3} (26 ns) (équation (V-6)). Une valeur de $26 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ a été obtenue pour $k_{Ru \rightarrow Yb}$.

$$k_{Ru \rightarrow Yb} = \frac{1}{\tau_{RuYb_3}} - \frac{1}{\tau_{Ru}} \quad (\text{V-6})$$

Partant du diagramme d'énergie, les populations de chaque état sont notées de $|0\rangle$ à $|4\rangle$ et peuvent être modélisées selon la matrice suivante :

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3k_{exc} & k_{Yb^*} & 0 & k_{Yb^{**}} & k_{Ru^*} \\ 3k_{exc} & -2k_{exc} - k_{Yb^*} & 2k_{Yb^*} & 0 & k_{Ru \rightarrow Yb} \\ 0 & 2k_{exc} & -2k_{Yb^*} - k_{UC} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{UC} & -k_{Yb^{**}} - k_{ET} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_{ET} & -k_{Ru \rightarrow Yb} - k_{Ru^*} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \end{pmatrix}$$

Pour rappel, k_{exc} est la constante de vitesse de l'excitation et est déterminée par l'équation (V-7).³¹ λ_p , est la longueur d'onde d'excitation ; h , est la constante de Planck ; c , est la vitesse de la lumière dans le vide ; $P_{0,\lambda_{exc}}$, est la puissance à la longueur d'onde d'excitation et $\sigma_{Yb}^{0 \rightarrow 1}$, la section efficace de l'absorption (en $\text{cm}^2/\text{molécules}$) correspondant à la transition $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Yb(III) obtenu à l'aide du spectre d'absorption.

$$k_{exc} = \frac{\lambda_p}{hc} P_{0,\lambda_{exc}} \sigma_{Yb}^{0 \rightarrow 1} \quad (\text{V-7})$$

A l'aide de ce modèle, le profil temporel mesuré (**Figure V-17**) a été traité par Waygen Thor (doctorant au laboratoire) en deux étapes. La croissance du signal ($k_{exc} \neq 0$) a d'abord été analysée suivi de la décroissance du signal ($k_{exc} = 0$), en gardant les données suivantes constantes lors de l'analyse : $k_{Yb^*} = 1/\tau_{Yb^*} = 58 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{Ru \rightarrow Yb} = 1/\tau_{Yb^*} = 26 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $k_{Ru^*} = 1/\tau_{Ru^*} = 38,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. La meilleure correspondance est obtenue pour une valeur de $k_{UC} = 60 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{Yb^{**}} = 640 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ qui correspond à un temps de vie de 1,6 μs pour Yb^{**} et $k_{ET} = 7,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Le transfert d'énergie de Yb^{**} à l'état excité de Ru, k_{ET} , est rapide (131 ns) et expliquerait l'absence d'émission venant de Yb^{**} et la seule observation de l'émission de l'état ³MLCT du complexe de Ru(II). Le temps de vie de l'état virtuel Yb^{**} (1,6 μs) est inférieur à la moitié du temps de vie de Yb^{*} (16 μs) théoriquement attendu lors du mécanisme de luminescence coopérative.^{32,33} La valeur obtenue pour k_{UC} ($60 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$), qui est la constante cinétique correspondant au transfert d'énergie de Yb(III) au Ru(II) est beaucoup plus faible que les autres constantes et correspond à un temps de 17 μs . Cette constante est donc celle déterminant la vitesse du processus et explique la croissance lente du signal observée. Cependant, elle est 25 fois plus élevée que celle mesurée pour un complexe heteropolynucléaire Yb/Tb¹² permettant une émission d'UC par le mécanisme de la sensibilisation coopérative (2330 s^{-1}). Ce résultat montre l'utilité d'utiliser un accepteur avec une absorption MLCT dont les transitions sont autorisées.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, un nouvel assemblage supramoléculaire hétéro-tétramétallique, $[\text{Ru}(\text{L7})_3(\text{Ln}(\text{L8})_3)_3][\text{Bar}^{\text{F}}_4]_2$ (RuLn_3 ; $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}$) a été conçu par association du complexe $[\text{Ru}(\text{L7})_3]^{2+}$ et des complexes $[\text{Ln}(\text{L8})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Les mesures des propriétés spectroscopiques du complexe RuYb_3 , dont l'acquisition du signal d'émission de ce dernier lors d'un titrage ont indiqué un transfert d'énergie du complexe de Ru(II) vers l'ion Yb(III). En effet, en excitant dans la bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II), l'émission caractéristique de l'ion Yb(III) dans le NIR a été observée et avec une efficacité de sensibilisation de 68 %. En effectuant des expériences d'UC, l'émission de l'état $^3\text{MLCT}$ du complexe de Ru(II) à 636 nm est observée sous excitation des ions Yb(III) dans sa bande d'absorption $^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ à 980 nm à l'aide d'un laser d'une densité de puissance de $6,9 \text{ W.cm}^{-2}$. Un rendement quantique d'UC de $2,1 \times 10^{-8}$ a été obtenu. Les expériences cinétiques réalisées ont pu être modélisées selon le mécanisme de sensibilisation coopérative et la constante de vitesse k_{UC} a été déterminée et est égale à $60\,000 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur, montrant l'amélioration du transfert d'énergie entre le donneur et l'accepteur, témoigne de l'avantage d'utiliser des accepteurs dont les transitions MLCT menant à l'absorption de l'énergie sont autorisées. De plus, le complexe RuYb_3 est le premier exemple à l'échelle moléculaire permettant l'observation de l'UC d'un élément f vers un élément d. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le *Journal of the American Chemistry Society* (**Annexes p. 171**).²¹

V. Références

- (1) Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 139–173. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
- (2) Aboshyan-Sorgho, L. *et al.* Near-Infrared→Visible Light Upconversion in a Molecular Trinuclear d-f-d Complex. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (18), 4108–4112. <https://doi.org/10.1002/anie.201100095>.
- (3) Gálico, D. A. *et al.* Room-Temperature Upconversion in a Nanosized {Ln₁₅} Molecular Cluster-Aggregate. *ACS Nano* **2021**, *15* (3), 5580–5585. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00580>.
- (4) Wang, J. *et al.* Discrete Heteropolynuclear Yb/Er Assemblies: Switching on Molecular Upconversion Under Mild Conditions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2021**, *60* (41), 22368–22375. <https://doi.org/10.1002/anie.202107637>.
- (5) Monteiro, J. H. S. K. *et al.* New up-conversion luminescence in molecular cyano-substituted naphthylsalophen lanthanide(III) complexes. *Chem. Commun.* **2021**, *1*, 2–5. <https://doi.org/10.1039/d0cc08128k>.
- (6) Souri, N. *et al.* Upconverted photosensitization of Tb visible emission by NIR Yb excitation in discrete supramolecular heteropolynuclear complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (4), 1456–1459. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12940>.
- (7) Soro, L. K. *et al.* Yb to Tb cooperative Upconversion in supramolecularly assembled complexes in a solution. *Chemistry (Easton)*. **2021**, *3* (3), 1037–1046. <https://doi.org/10.3390/chemistry3030074>.
- (8) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in molecular hetero-nonanuclear lanthanide complexes in solution. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (1), 53–56. <https://doi.org/10.1039/D0CC07337G>.
- (9) Knighton, R. C. *et al.* Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61* (4). <https://doi.org/10.1002/anie.202113114>.
- (10) Bünzli, J. C. G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **2016**, *50*, 141–176. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.08.003>.
- (11) Nakamaru, K. Synthesis, Luminescence Quantum Yields, and Lifetimes of Trischelated Ruthenium(II) Mixed-ligand Complexes Including 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55* (9), 2697–2705. <https://doi.org/10.1246/bcsj.55.2697>.

- (12) Nonat, A. *et al.* Molecular Upconversion in Water in Heteropolynuclear Supramolecular Tb/Yb Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (4), 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10932>.
- (13) Hunziker, M. *et al.* Ruthenium(II)-Bipyrimidine Complexes. Spectroscopic and Electrochemical Properties of a Novel Series of Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (22), 7370–7371. <https://doi.org/10.1021/ja00464a054>.
- (14) Yersin, H. *et al.* On the Lowest Excited States of [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ Single Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (22), 6582–6586. <https://doi.org/10.1021/ja00334a022>.
- (15) Felix, F. *et al.* The Electronic Spectrum of Ru(bpy)₃²⁺. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (12), 4096–4102. <https://doi.org/10.1021/ja00532a019>.
- (16) Faulkner, S. *et al.* Sensitised luminescence in lanthanide containing arrays and d-f hybrids. *Dalt. Trans.* **2009**, No. 20, 3890–3899. <https://doi.org/10.1039/b902006c>.
- (17) Ward, M. D. Mechanisms of sensitization of lanthanide(III)-based luminescence in transition metal/lanthanide and anthracene/lanthanide dyads. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (21–22), 2634–2642. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.001>.
- (18) Charbonnière, L. J. *et al.* Ln₂M complexes (M = Ru, Re) derived from a bismacrocyclic ligand containing a 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl bridging unit. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2013**, *42* (10), 3667–3681. <https://doi.org/10.1039/c2dt32660d>.
- (19) Valeur, B. *et al.* *Molecular Fluorescence*; Wiley, 2012; Vol. 53. <https://doi.org/10.1002/9783527650002>.
- (20) Lazarides, T. *et al.* Heteronuclear bipyrimidine-bridged Ru–Ln and Os–Ln dyads: Low-energy ³MLCT states as energy-donors to Yb(III) and Nd(III). *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2007**, *2* (5), 691–698. <https://doi.org/10.1039/b714640j>.
- (21) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in a d–f [RuYb₃] Supramolecular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (29), 13356–13365. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>.
- (22) Auzel, F. *et al.* Cooperative luminescence as a defining process for RE-ions clustering in glasses and crystals. *Opt. Mater. (Amst.)* **1994**, *4* (1), 35–41. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90053-1).
- (23) Baek, N. S. *et al.* Ln(III)-cored complexes based on 2-thenoyltrifluoroacetone ligand for near infrared emission: Energy transfer pathway and transient absorption behavior. *J. Lumin.* **2007**, *127* (2), 707–712. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.03.020>.
- (24) Werts, M. H. V. *et al.* The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (9), 1542–1548.

<https://doi.org/10.1039/b107770h>.

- (25) Juris, A. *et al.* Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84* (C), 85–277. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8).
- (26) Bradley, P. G. *et al.* Vibrational spectroscopy of the electronically excited state. 5. Time-resolved resonance Raman study of tris(bipyridine)ruthenium(II) and related complexes. Definitive evidence for the “localized” MLCT state. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (25), 7441–7446. <https://doi.org/10.1021/ja00415a007>.
- (27) Braunstein, C. H. *et al.* Spectroscopic and electrochemical properties of the dimer tetrakis(2, 2'-bipyridine) (μ -2, 3-bis(2-pyridyl)pyrazine)diruthenium(II) and its monomeric analogue. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (7), 857–864. <https://doi.org/10.1021/ic00175a013>.
- (28) Demas, J. N. *et al.* Quantum efficiencies on transition metal complexes. II. Charge-transfer luminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* (12), 2841–2847. <https://doi.org/10.1021/ja00741a003>.
- (29) Demas, J. N. *et al.* On the “intersystem crossing” yields in ruthenium(II) and osmium(II) photosensitizers. *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (11), 3177–3179. <https://doi.org/10.1021/ic50201a044>.
- (30) Bolletta, F. *et al.* Quantum yield of formation of the lowest excited state of Ru(bpy)₂³⁺ and Ru(phen)₂³⁺. *Inorganica Chim. Acta* **1980**, *44* (C), 175–176. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)90993-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)90993-9).
- (31) Pollnau, M. *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (5), 3337–3346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.3337>.
- (32) Nakazawa, E. *et al.* Cooperative luminescence in YbPO₄. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *25* (25), 1710–1712. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.1710>.
- (33) Zhang, L. *et al.* Blue cooperative up-conversion luminescence of Yb:Y₂O₃ transparent ceramics. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (7), 9278–9282. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.006>.

Chapitre VI

-

Conclusion générale & perspectives

Dans le cadre de cette thèse, différents assemblages supramoléculaires, impliquant majoritairement les lanthanides, ont été étudiés. Le but de ces études était d'améliorer l'efficacité de la conversion ascendante de photons ou upconversion (UC), à l'échelle moléculaire. Ces systèmes sont principalement basés sur le mécanisme de sensibilisation coopérative qui consiste en un transfert d'énergie de deux ou plusieurs ions donneurs vers un ion accepteur. Ces différents systèmes sont possibles par l'utilisation de ligands permettant le rapprochement des différents ions impliqués tout en les protégeant des désactivations non radiatives, très présentes en solutions. Un récapitulatif des différents ligands impliqués dans les systèmes sont présentés à la **Figure VI-1 et Figure VI-2**.

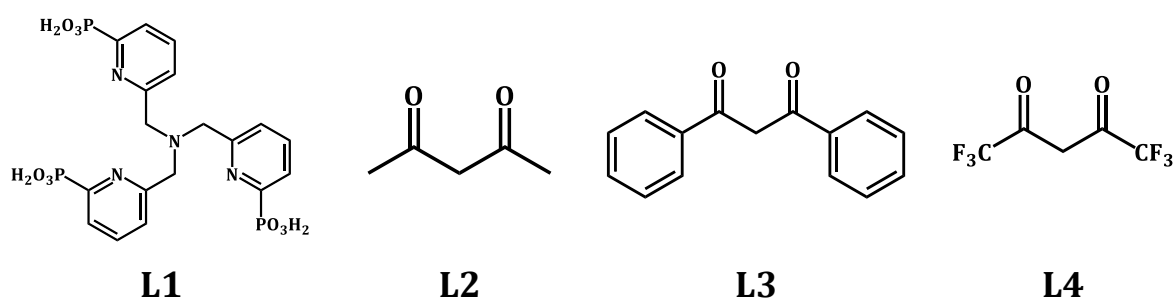


Figure VI-1. Récapitulatifs des ligands utilisés pour la formation des assemblages supramoléculaires étudiés, partie 1. (L1 = podant ; L2 = acétylacétyone ; L3 = dibenzoylmethane ; L4 = hexafluoroacétylacétyone).

Dans un premier temps, un assemblage constitué de complexe de Yb**L1** et d'ions Tb(III) dans D₂O a été étudié. Le but de cette première étude était d'appréhender et de mieux comprendre le mécanisme d'UC, ses limites et d'en déduire des voies d'amélioration dont notamment le milieu (en solution) dans lequel la mesure est effectuée. Le complexe d'Yb(III) est formé par l'utilisation du ligand **L1** synthétisé antérieurement au laboratoire et possède une molécule d'eau dans sa première sphère de coordination, [Yb**L1**(H₂O)].¹ Un suivi des propriétés spectroscopiques (émission et temps de vie de l'ion Yb(III)) du complexe Yb**L1**, en fonction du pD a été effectué. Les mesures ont montré une influence du pD sur la coordination du ligand sur l'ion Yb(III). A pD basique, l'ion Yb(III) est mieux protégé avec seulement une molécule d'eau dans sa première sphère de coordination contre deux à pD acide. Les mesures d'UC ont donc été effectuées dans une solution de D₂O, dont le pD est basique, par titrage du complexe [Yb**L1**(H₂O)] avec une solution de Tb(III) également préparée dans D₂O. Le titrage a permis de mettre en évidence le phénomène d'UC par l'apparition des bandes d'émission de Tb(III) sous excitation de l'ion Yb(III) à 980 nm. Un rendement quantique d'UC de $2,6 \times 10^{-8}$ pour une densité de puissance de $10,8 \text{ W.cm}^{-2}$ a été obtenu et est du même ordre de grandeur que de précédents systèmes,² malgré la présence d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination de l'ion Yb(III). Ce résultat est

encourageant car il laisse entrevoir une possibilité d'amélioration de l'efficacité de l'UC par réduction des désactivations non-radiatives induites par la molécule d'eau.

Le second système étudié concerne des clusters constitués de neuf lanthanides (Yb(III) et Tb(III) dans différents ratios) et de formule $[\text{Ln}_9(\text{L2})_{16}(\text{OH})_{10}](\text{OH})$. La structure de ces clusters se compose d'un cœur formé par neuf ions lanthanides (Ln(III)), qui sont reliés par des hydroxydes (OH) et entourés d'une couche du ligand **L2**. Ces systèmes ont pour avantage de permettre une forte proximité entre les différents ions. Une distance de 3,6 Å est obtenue entre deux lanthanides adjacents, ce qui est optimale pour le transfert d'énergie.³ De plus, leur structure permet une protection des ions lanthanides des molécules de solvants grâce à la couche de ligand.

Un premier cluster constitué de 8 ions Yb(III) et d'un ion Tb(III), $[\text{Yb}_8\text{Tb}(\text{L2})_{16}(\text{OH})_{10}](\text{OH})$ (noté Yb₈Tb (H_{Ln}H_S)) a été analysé dans le méthanol deutéré. Sous excitation directe de l'ion Yb(III), l'émission de l'UC est observée, avec l'apparition des bandes d'émission de Tb(III) dans le visible. Un rendement quantique de $5,6 \times 10^{-9}$ pour une densité de puissance de $2,86 \text{ W.cm}^{-2}$ a été obtenu. Bien que faible celui-ci est du même ordre de grandeur, à densité de puissance égale ($10,8 \text{ W.cm}^{-2}$), que le système étudié précédemment ($\approx 2 \times 10^{-8}$). La présence des hydroxydes en première sphère de coordination des ions Yb(III), induisant des transitions non-radiatives, une modification du système a été effectuée afin de les substituer par leurs homologues deutérés (OD), menant à un cluster partiellement deutéré Yb₈Tb (D_{Ln}D_S). Un rendement quantique d'UC d'une valeur de 1×10^{-7} est obtenu pour ce cluster, qui est plus élevé que les systèmes permettant l'UC à l'échelle moléculaire.^{2,4}

Par la suite, une série d'optimisation a été effectuée en vue de tirer le meilleur des clusters. Premièrement, une bibliothèque combinatoire a été mise en place pour déterminer le ratio d'ions Yb(III) et Tb(III) qui donnerait la meilleure intensité d'émission d'UC. Parmi les différentes possibilités, les clusters Yb₆Tb₃ (D_{Ln}D_S) et Yb₅Tb₄ (D_{Ln}D_S) ont montré les meilleurs résultats et ont été synthétisés. Deuxièmement, les liaisons CH du ligand **L2** ont été remplacées par leurs homologues deutérés dans le but de réduire les désactivations non-radiatives qu'elles peuvent induire. Ce changement est indiqué par la mention D_L. De ces modifications, le cluster Yb₅Tb₄ (D_{Ln}D_SD_L) est celui qui présente les meilleures propriétés avec un rendement quantique d'UC de $2,8 \times 10^{-6}$ à une densité de puissance de $2,86 \text{ W.cm}^{-2}$. Ce rendement quantique fait de ce composé le meilleur à l'heure actuelle à l'échelle moléculaire.

L'étude de ces clusters s'est ensuite poursuivie en étudiant la possibilité d'UC entre l'ion Yb(III) et d'autres lanthanides, mais aussi en utilisant d'autres ligands qui permettrait d'accroître la protection des ions. Pour la première piste, l'ion Tb(III) a été remplacé par Eu(III), Tm(III) et Dy(III). Ces systèmes ont été évalués et chacun d'entre eux a montré une émission d'UC que ce soit par le mécanisme de sensibilisation coopérative (cas de l'ion Eu(III)) soit par le mécanisme de luminescence coopérative de l'ion Yb(III). Pour la seconde piste, les ligands **L3**, **L4** et **L5** ont été

utilisés lors de la synthèse à la place du ligand **L2** et avec la paire de lanthanide Yb/Tb et seuls les ligands **L4** et **L5** ont permis d'observer l'UC.

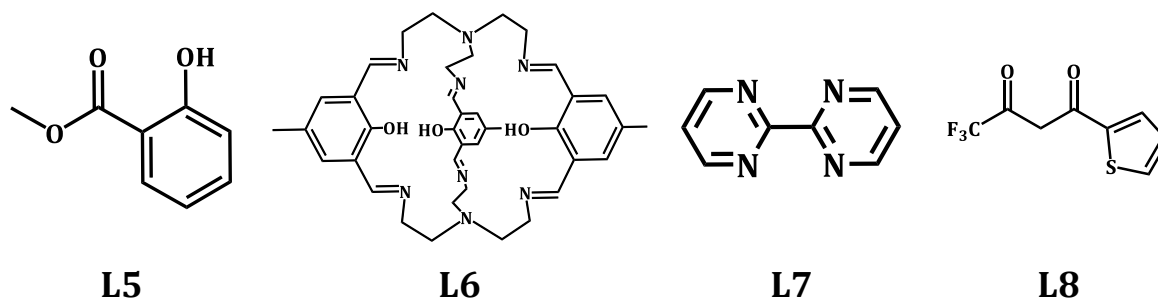


Figure VI-2. Récapitulatifs des ligands utilisés pour la formation des assemblages supramoléculaires étudiés, partie 2. (L5 = salicylate ; L6 = cryptate ; L7 = bipyrimidine ; L8 = thienoytrifluoroacétate).

Le troisième sujet abordé traite de l'observation du mécanisme de la luminescence coopérative à l'échelle moléculaire. Ce mécanisme, proche de la sensibilisation coopérative, correspond à l'émission d'un état virtuel dont l'énergie équivaut au double du premier état excité. Il a été observé lors des mesures effectuées sur le cluster $\text{Yb}_9\text{L2}$ ($\text{D}_{1h}\text{D}_5\text{H}_1$). Un rendement quantique d'UC de 3×10^{-9} pour une densité de puissance de $2,86 \text{ W.cm}^{-2}$ ($1,1 \times 10^{-8}$ pour une densité de puissance de $10,8 \text{ W.cm}^{-2}$) a été obtenu. Ce système est le premier à présenter une émission due au mécanisme de luminescence coopérative à l'échelle moléculaire.⁵

La luminescence coopérative peut théoriquement être obtenue avec au moins deux ions Yb(III). Ainsi, deux systèmes dimériques, $[\text{Yb}_2\text{L6}]$ et $[\text{L7}(\text{Yb}_2(\text{L8})_3)_2]$, ont été étudiés afin de l'observer expérimentalement, mais aussi de mieux comprendre le mécanisme. La caractérisation de ces dimères, cristallographique et spectroscopique, indique une distance entre les deux ions Yb(III) de $3,45 \text{ \AA}$ et de $6,64 \text{ \AA}$ pour $[\text{Yb}_2\text{L6}]$ et $[\text{L7}(\text{Yb}_2(\text{L8})_3)_2]$, et des temps de vie de 11 et $19 \mu\text{s}$ respectivement, respectivement. En effectuant les mesures d'UC, une émission est observée pour les deux dimères et confirme la possibilité d'observation du mécanisme de luminescence coopérative avec seulement deux ions Yb(III). Des rendements quantiques de $4,7 \times 10^{-8}$ dans le diméthylsulfoxyde deutéré, et de $6,9 \times 10^{-9}$ dans l'acétonitrile, pour une densité de puissance de $6,9 \text{ W.cm}^{-2}$ ont été obtenus pour $[\text{Yb}_2\text{L6}]$ et $[\text{L7}(\text{Yb}_2(\text{L8})_3)_2]$, respectivement.

Pour le dernier projet, une association entre des complexes d'Yb(III) $[\text{Yb}(\text{L8})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, et un complexe de ruthénium (Ru) $[\text{Ru}(\text{L7})_3][\text{Bar}^{\text{F}}_4]_2$, a été réalisée pour l'observation de l'UC. De manière générale, les complexes de Ru(II) possèdent un coefficient d'extinction molaire ($\epsilon_{450} = 14\,000 \text{ M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$)⁶ plus élevé que les lanthanides ($\epsilon < 10 \text{ M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$). Cela est dû aux transitions de charge du métal vers le ligand (MLCT) qui sont autorisées par les règles de Laporte. Cette caractéristique induirait une meilleure efficacité du transfert d'énergie selon la théorie de Förster. De plus, la bande d'absorption ¹MLCT du complexe Ru(II) ($22\,000 \text{ cm}^{-1}$) a une énergie

équivalente à celle de l'état excité 5D_4 de l'ion Tb(III) ($20\,600\text{ cm}^{-1}$), et permettrait d'observer l'UC par le mécanisme de sensibilisation coopérative. En excitant directement dans la bande d'absorption 1MLCT du Ru(II), l'émission de l'ion Yb(III) est observée indiquant un transfert d'énergie du complexe de Ru(II) à l'ion Yb(III). Les mesures d'UC ont par la suite été réalisées par excitation directe de l'ion Yb(III) et l'émission du complexe de Ru(II) a été obtenue dans le visible confirmant l'observation de l'UC. De plus, une valeur de $60 \times 10^3\text{ s}^{-1}$ a été déterminée pour la constante de vitesse du transfert d'énergie de l'ion Yb(III) au complexe de Ru(II). Celle-ci est 25 fois plus élevée que celle mesurée pour un complexe hétéro-polynucléaire Yb/Tb (2330 s^{-1}).² Ainsi, l'utilisation d'un accepteur possédant une absorption MLCT, dont les transitions sont autorisées, s'avère être avantageuse pour l'amélioration de l'efficacité d'UC.

Pour finir, ces projets ont montré que les paramètres influençant l'optimisation des conditions nécessaires à l'observation de l'UC sont : (i) le temps de vie long pour l'état excité de l'ion donneur ; (ii) la proximité entre les ions donneurs et accepteurs ; (iii) le choix de l'accepteur et (iv) la réduction des transitions non-radiatives au sein du système. Grâce à cela, une amélioration de l'efficacité du rendement quantique d'UC, à l'échelle moléculaire a pu être obtenue (**Tableau VI-1**).

Ces différentes études et leurs résultats ont fait l'objet de différentes publications dans des journaux scientifiques, hormis les travaux sur les dimères qui sont en cours de soumission.^{5,7-9}

	Mécanisme	$\Phi_{UC} (P / W.cm^{-2})$	Chapitre
$[(YbL1)_2Tb_3]$	SC	$2,6 \times 10^{-8}$ (10,8)	II
$Yb_8Tb (H_{Ln}H_SH_L)$	SC	$5,6 \times 10^{-9}$ (2,86)	III
$Yb_8Tb (D_{Ln}D_SH_L)$	SC	$1,0 \times 10^{-7}$ (2,86)	III
$Yb_6Tb_3 (D_{Ln}D_SH_L)$	SC	$3,0 \times 10^{-7}$ (2,86)	III
$Yb_5Tb_4 (D_{Ln}D_SH_L)$	SC	$1,1 \times 10^{-6}$ (2,86)	III
$Yb_8Tb (D_{Ln}D_S D_L)$	SC	$6,0 \times 10^{-7}$ (2,86)	III
$Yb_6Tb_3 (D_{Ln}D_S D_L)$	SC	$1,9 \times 10^{-6}$ (2,86)	III
$Yb_5Tb_4 (D_{Ln}D_S D_L)$	SC	$2,8 \times 10^{-6}$ (2,86)	III
$Yb_9 (D_{Ln}D_SH_L)$	LC	$3,0 \times 10^{-9}$ (2,86)	IV
$[Yb_2L6]$	LC	$4,7 \times 10^{-8}$ (6,9)	IV
$[L7(Yb_2(L8)_3)_2]$	LC	$6,9 \times 10^{-9}$ (6,9)	IV
$RuYb_3$	SC	$2,1 \times 10^{-8}$ (6,9)	V

Tableau VI-1. Récapitulatif de l'efficacité d'UC des principaux assemblages étudiés lors de cette thèse.
(SC = Sensibilisation Coopérative ; LC = Luminescence Coopérative).

S'agissant de perspectives, l'amélioration de l'efficacité de l'assemblage entre les complexes d'Yb(III) et les ions Tb(III) pourrait se faire en substituant la molécule d'eau par une

molécule de D₂O ou par des fluorures. L'utilisation de ligand di-topique est aussi envisageable car il permettrait de directement partir de dimères d'Yb(III) apportant une meilleure préorganisation des cations donneurs.

S'agissant des clusters, la forte efficacité obtenue ouvre la possibilité d'une modification de ces systèmes permettant une future utilisation dans l'eau. Cet objectif pourrait aussi être atteint en couplant ces systèmes avec des polymères qui permettrait une solubilisation dans l'eau.

Dans le cas la luminescence coopérative, la compréhension du mécanisme peut être poussée en envisageant d'étudier la possibilité d'observation de l'UC, en partant d'un complexe monomérique d'Yb(III) pouvant par la suite former des dimères. Ce type de système a déjà été étudié au sein du laboratoire pour l'observation de l'UC avec un complexe d'Er(III).¹⁰

Concernant le dernier sujet, l'amélioration du système peut être réalisée en se tournant vers des accepteurs possédant toujours des transitions de type transfert de charge mais ayant un rendement quantique de luminescence plus important. Cela conduirait à l'amélioration de l'efficacité de l'UC.

Références

- (1) Charpentier, C. *et al.* Phosphonated Podand Type Ligand for the Complexation of Lanthanide Cations. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019 (16), 2168–2174. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900069>.
- (2) Nonat, A. *et al.* Molecular Upconversion in Water in Heteropolynuclear Supramolecular Tb/Yb Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (4), 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10932>.
- (3) Auzel, F. *et al.* Cooperative luminescence as a defining process for RE-ions clustering in glasses and crystals. *Opt. Mater. (Amst).* **1994**, 4 (1), 35–41. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90053-1).
- (4) Golesorkhi, B. *et al.* Deciphering and quantifying linear light upconversion in molecular erbium complexes. *Chem. Sci.* **2019**, 10 (28), 6876–6885. <https://doi.org/10.1039/c9sc02068c>.
- (5) Knighton, R. C. *et al.* Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, 61 (4). <https://doi.org/10.1002/anie.202113114>.
- (6) Nakamaru, K. Synthesis, Luminescence Quantum Yields, and Lifetimes of Trischelated Ruthenium(II) Mixed-ligand Complexes Including 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55 (9), 2697–2705. <https://doi.org/10.1246/bcsj.55.2697>.
- (7) Soro, L. K. *et al.* Yb to Tb cooperative Upconversion in supramolecularly assembled complexes in a solution. *Chemistry (Easton)*. **2021**, 3 (3), 1037–1046. <https://doi.org/10.3390/chemistry3030074>.
- (8) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in molecular hetero-nonanuclear lanthanide complexes in solution. *Chem. Commun.* **2021**, 57 (1), 53–56. <https://doi.org/10.1039/D0CC07337G>.
- (9) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in a d-f [RuYb₃] Supramolecular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144 (29), 13356–13365. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>.
- (10) Nonat, A. *et al.* Room temperature molecular upconversion in solution. *Nat. Commun.* **2016**, 7 (1), 11978. <https://doi.org/10.1038/ncomms11978>.

Experimental Part

Spectroscopic measurements were performed with 10×10 mm² quartz suprasil certified cells (Helma Analytics). UV/VIS absorption spectra were recorded on a Specord 205 (Analytic Jena) spectrometer and a lambda 950 UV/VIS/NIR absorption spectrometer from Perkin Elmer. Steady-state emission spectra were recorded on an Edinburgh Instruments FLP920 working with a continuous 450 W Xe lamp and a red sensitive R928 photomultiplier from Hamamatsu in Pelletier housing for visible detection (230 to 900 nm) or a Hamamatsu R5 509-72 photomultiplier cooled at 77 K for the VIS-NIR part. A 330 nm high pass cut-off filter was used to eliminate the second order artefacts for the visible part and an 850 nm high pass cut-off filter for the NIR part.

Phosphorescence lifetimes were measured on the same instrument working in the Multi Channels Spectroscopy mode and using a Xenon flash lamp as the excitation source. Errors on the luminescence are estimated to ±10%. Luminescence quantum yields were measured according to conventional procedures,¹ with diluted solutions (optical density < 0,05), using Rhodamine 6G in water ($\Phi = 76,0\%$)² for the Tb(III) ion, Indocyanine green in MeOH ($\Phi = 7.8\%$)³ for the Yb(III) ion and [Ru(bipy)₃Cl₂] in water ($\Phi = 0.04$)⁴ for the Ru(II) ion, as reference.

The steady state upconversion emission spectra were recorded on the FLP920 spectrometer using an MDL-3 III-980-nm 2-W laser (CNI Laser) from Edinburgh Instrument with a 850-nm high-pass filter between the source and the sample to remove any potential visible excitation. The power of the laser was calibrated using a FieldMate power meter from Coherent Technology. Power dependent Tb(III) UCL intensity was measured by integrating the Tb(III) UCL intensity between 450 nm and 650 nm (1 nm increments, 0.1 s integration time, 5 nm and 20 nm slits bandpass) on the FLP920 spectrometer using a MDL-III-980nm-2W laser (CNI Laser) with tuneable output power and a beam size of ca. 4 mm of diameter as excitation source. The UCQY was measured on concentrated solutions using the definition of the luminescence QY as the ratio of the number of emitted photons to the number of photons absorbed.^{5,6} The emitted signals was compared to [TbGlu(H₂O)]Na ($\Phi = 31\%$)⁷, the Yb₈Tb (D_{Ln}D_SH_L) complex ($\Phi_{UC} = 1 \times 10^{-7}$)⁸ or [Ru(bipy)₃Cl₂] in water ($\Phi = 0.04$)⁴ as reference.

The titration of the Ru(II) complex by the Yb(III) complex was performed using a L6Cc Combiner laser as excitation source from LCC27 Oxxius and a QEPro-FL from Ocean Insight as detector.

Power-dependent steady state and time-resolved UC luminescence measurements were performed in quartz cuvettes (Hellma QS Semi-Micro Cells). The continuous wave laser beam ($\lambda = 975$ nm) of a single-mode fiber-coupled laser diode was collimated (Thorlabs, TC12APC-980, Ottawa, Canada) and focused in the cuvette by a +100-mm focal length lens. From the measured beam waist radius ($w = 30.6$ μm), we estimated the average excitation intensity in the beam waist to be 8.1 kW/cm² at the maximum laser power. The emission of the sample was collected by a

10 × 0,25 numerical aperture objective and focused on an avalanche photodiode (Excelitas, SPCM-AQRH-16, Wiesbaden, Germany). The scattered laser light was removed by a low-pass filter (Chroma, ET750-SP-2P, Olching, Germany) and a band-pass filter (Semrock, FF01-550/88-25, Vanves, France). For the steady state measurements (emitted intensity as a function of the excitation intensity), the output power of the laser was adjusted electronically (by varying the current intensity sent to the diode) and optically by using neutral density filters (Thorlabs) and then systematically measured by a power meter (Newport, 1917R and Ophir, 30A-BB-18). The signal of the photodiode was collected by a computer equipped with a multifunction input/output card (National Instruments multifunction board, PCIe 6711). During the time-resolved measurements, the laser output was modulated electronically at a frequency and a duty cycle square waveform depending of the studied system, by a multifunction input/output card (National Instruments multifunction board, PCIe 6361). The single-photon events detected by the photodiode and the synchronization signal of the laser were recorded by a time-correlated single-photon counting board (Becker & Hickl, SPC-830, Berlin, Germany). SPCM 9.75 software (Becker & Hickl) was used to both record the data and build the photon distribution over time. Experimental luminescence decays were fitted by using the coupled differential rate equations model discussed in the main text in Matlab 2017b.

The Tb(III) UCL decay curves of $\text{Yb}_x\text{Tb}_y\text{Y}_z$ complexes at 542 ± 10 nm (bandpass filter 542/20 from Semrock) were measured in glass-coated microtiter plates (Thermo Fisher Scientific) with 150 μL sample volume per well in a time-resolved fluorescence plate reader (Edinburgh Instruments) using an MDL-III-980nm-2W laser (CNI Laser) at ca. 1.5 W and with a pulse width of 60 μs . The PL intensities were collected in multichannel scaling mode in 0.5 μs bins over 2 ms (4000 bins) and with a total acquisition time of 60 s at 200 Hz repetition rate.

The pD value was adjusted with a solution of NaOD and a solution of DCl and was calculated with use of the equation of Mikkelsen ($\text{pD} = \text{pH} + 0.4$).⁹

Description of the synthesis and others procedures used to further characterize the different systems can be found in the Materials and Methods Section or in the Supporting Information file of the different published papers.^{8,10–12}

References

- (1) Valeur, B. *et al.* *Molecular Fluorescence*; Wiley, 2012; Vol. 53. <https://doi.org/10.1002/9783527650002>.
- (2) Olmsted, J. Calorimetric determinations of absolute fluorescence quantum yields. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83* (20), 2581–2584. <https://doi.org/10.1021/j100483a006>.
- (3) Benson, R. C. *et al.* Fluorescence properties of indocyanine green as related to angiography. *Phys. Med. Biol.* **1978**, *23* (1), 159–163. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/23/1/017>.
- (4) Ishida, H. *et al.* Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (21–22), 2449–2458. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.006>.
- (5) Nonat, A. *et al.* Molecular Upconversion in Water in Heteropolynuclear Supramolecular Tb/Yb Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (4), 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10932>.
- (6) Chen, G. *et al.* Upconversion nanoparticles: Design, nanochemistry, and applications in Theranostics. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (10), 5161–5214. <https://doi.org/10.1021/cr400425h>.
- (7) Weibel, N. *et al.* Engineering of Highly Luminescent Lanthanide Tags Suitable for Protein Labeling and Time-Resolved Luminescence Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (15), 4888–4896. <https://doi.org/10.1021/ja031886k>.
- (8) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in molecular hetero-nonanuclear lanthanide complexes in solution. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (1), 53–56. <https://doi.org/10.1039/D0CC07337G>.
- (9) Mikkelsen, K. *et al.* Acidity measurements with the glass electrode in H₂O-D₂O mixtures. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64* (5), 632–637. <https://doi.org/10.1021/j100834a026>.
- (10) Soro, L. K. *et al.* Yb to Tb cooperative Upconversion in supramolecularly assembled complexes in a solution. *Chemistry (Easton)*. **2021**, *3* (3), 1037–1046. <https://doi.org/10.3390/chemistry3030074>.
- (11) Knighton, R. C. *et al.* Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61* (4). <https://doi.org/10.1002/anie.202113114>.
- (12) Knighton, R. C. *et al.* Upconversion in a d–f [RuYb₃] Supramolecular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (29), 13356–13365. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>.

Abréviations

CL	Luminescence coopérative
CS	Sensibilisation coopérative
DFT	Density Functional Theory (théorie fonctionnelle de la densité)
DMSO	Dimethylsulfoxyde
EDX	Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie
Eq.	Equivalent
HR-ES/MS	High Resolution-ElectroSpray ionization/Mass Spectrometry
ICP-AES	Inductively coupled plasma - Atomic emission spectroscopy (Spéctrométrie à plasma à couplage inductif)
Ln(III)	Cations Lanthanides
MET	Microscopie Electronique en Transmission
NIR	Proche Infrarouge (Near Infra-Red)
NS	Nombre de scans
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ttfa	thienoyltrifluoroactonate
u.a	Unité arbitraire
UC	Upconversion
UV	Ultra-Violet
VIS	Visible

Liste des communications
et publications

Communications

Supramolecular Nanohybrid architectures for Optimized UpConversion through controlled enERgy migration (Poster)

Lohona Kevin Soro, Aline Nonat, Alexandre Lecointre, Eva Hemmer, Loïc Charbonnière

The SFNano - C'Nano (*Société Française de Nanomédecine - Centre national de compétences en Nanosciences*) joint meeting, Dijon, France

Du 10 au 12 Décembre 2019

Hybrid nanomaterial towards upconversion (Poster online)

Lohona Kevin Soro, Aline Nonat, Eva Hemmer, Loïc J. Charbonnière

UPCON (UPCONversion) 2021

Du 06 au 09 Avril 2021

Up-Conversion system at the molecular state (Poster)

Lohona K. Soro, Richard C. Knighton, Laura Francés-Soriano, Niko Hildebrandt, Loïc J. Charbonnière

Terrae Rarae, Montpellier, France

Du 22 au 24 Septembre 2021

Publications

Formation of Heteropolynuclear Lanthanide Complexes Using Macrocyclic Phosphonated Cyclam-Based Ligands.

Knighton, R. C.; Soro, L. K.; Troadec, T.; Mazan, V.; Nonat, A. M.; Elhabiri, M.; Saffon-Merceron, N.; Djenad, S.; Tripier, R.; Charbonnière, L. J.

Inorganic Chemistry, **2020**, 59 (14), 10311–10327.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01456>

Upconversion in Molecular Hetero-Nonanuclear Lanthanide Complexes in Solution.

†Knighton, R. C.; †Soro, L. K.; Lecointre, A.; Pilet, G.; Fateeva, A.; Pontille, L.; Francés-Soriano, L.; Hildebrandt, N.; Charbonnière, L. J.

Chemical Communications, **2021**, 57 (1), 53–56.

<https://doi.org/10.1039/D0CC07337G>

Yb to Tb Cooperative Upconversion in Supramolecularly Assembled Complexes in a Solution

Soro, L. K.; Charpentier, C.; Przybilla, F.; Mély, Y.; Nonat, A. M.; Charbonnière, L. J.

Chemistry. **2021**, 3 (3), 1037–1046.

<https://doi.org/10.3390/chemistry3030074>

Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution.

†Knighton, R. C.; †Soro, L. K.; Francés-Soriano, L.; Rodríguez-Rodríguez, A.; Pilet, G.; Lenertz, M.; Platas-Iglesias, C.; Hildebrandt, N.; Charbonnière, L. J.

Angewandte Chemie International Edition, **2022**, 61 (4), e202113114.

<https://doi.org/10.1002/anie.202113114>

Upconversion in a d–f [RuYb₃] Supramolecular Assembly

†Knighton, R. C.; †Soro, L. K.; Thor, W.; Strub, J.; Cianférani, S.; Mély, Y.; Lenertz, M.; Wong, K.-L.; Platas-Iglesias, C.; Przybilla, F.; Charbonnière, L. J

J. Am. Chem. Soc. **2022**, 144 (29), 13356–13365.

<https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>

Dye-Sensitized Lanthanide Containing Nanoparticles for Luminescence Based Applications

†Cheignon, C.; †Kassir, A. A.; †Soro, L. K.; Charbonniere, L. J

Nanoscale **2022**

<https://doi.org/10.1039/d1nr06464a>

Solution-state Cooperative Luminescence in Molecular Ytterbium Dimers

Lohona K. Soro, Richard C. Knighton, Fernando Avecilla, Waygen Thor, Frédéric Przybilla, Olivier Jeanin, Carlos Platas-Iglesias, Loïc J. Charbonnière

En cours de soumission dans le journal *Advanced Optical Materials*.

† Les auteurs ont contribué à parts égales.

Annexes



Article

Yb to Tb Cooperative Upconversion in Supramolecularly Assembled Complexes in a Solution

Lohona K. Soro¹, Cyrille Charpentier¹, Frédéric Przybilla², Yves Mély², Aline M. Nonat¹ and Loïc J. Charbonnière^{1,*}

¹ Equipe de Synthèse Pour l'Analyse (SynPA), Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC), UMR 7178, CNRS/Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France;

lohona.soro@etu.unistra.fr (L.K.S.); charpentierc@unistra.fr (C.C.); aline.nonat@unistra.fr (A.M.N.)

² Laboratoire de Bioimagerie et Pathologies, CNRS UMR 7021, Faculté de pharmacie, Université de Strasbourg, 74 route du Rhin, 67401 Illkirch, France; frederic.prybilla@unistra.fr (F.P.); yves.mely@unistra.fr (Y.M.)

* Correspondence: l.charbonn@unistra.fr

Abstract: The podand-type ligand L, based on a tertiary amine substituted by three pyridyl-6-phosphonic acid functions, forms hydrated complexes with Ln³⁺ cations. The luminescence properties of the YbL complex were studied in D₂O as a function of the pD and temperature. In basic conditions, increases in the luminescence quantum yield and the excited state lifetime of the Yb centered emission associated with the ²F_{5/2} → ²F_{7/2} transition were observed and attributed to a change in the hydration number from two water molecules in the first coordination sphere of Yb at acidic pH to a single one in basic conditions. Upon the addition of TbCl₃ salts to a solution containing the YbL complex in D₂O, heteropolynuclear Yb/Tb species formed, and excitation of the Yb at 980 nm resulted in the observation of the typical visible emission of Tb as a result of a cooperative upconversion (UC) photosensitization process. The UC was further evidenced by the quadratic dependence of the UC emission as a function of the laser power density.

Keywords: lanthanides; luminescence; upconversion; supramolecular chemistry; cooperative sensitization



Citation: Soro, L.K.; Charpentier, C.; Przybilla, F.; Mély, Y.; Nonat, A.M.; Charbonnière, L.J. Yb to Tb Cooperative Upconversion in Supramolecularly Assembled Complexes in a Solution. *Chemistry* **2021**, *3*, 1037–1046. <https://doi.org/10.3390/chemistry3030074>

Academic Editor: Nobuo Kimizuka

Received: 30 July 2021

Accepted: 1 September 2021

Published: 6 September 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

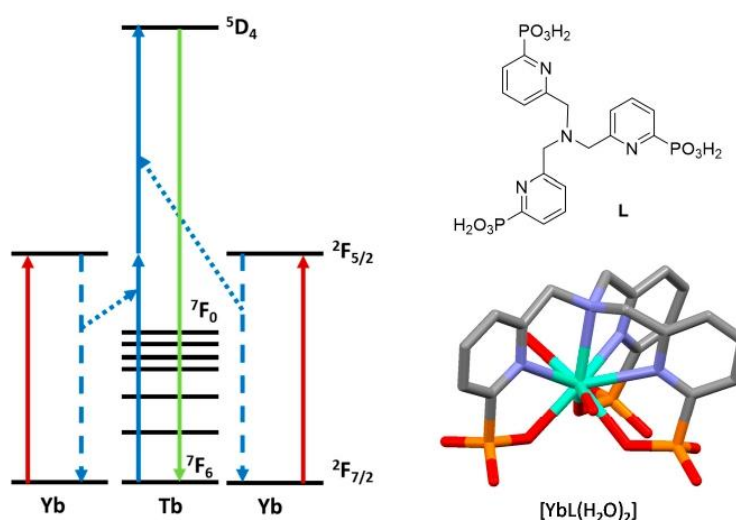
The upconversion (UC) phenomenon is an anti-Stokes process in which low-energy photons are converted into higher energy ones. This generally results in the observation of visible-to-NIR emission upon excitation in the NIR domain [1,2]. This process is particularly useful for applications in biology, as the excitation and emission wavelengths match the biological window where the background is low. It thus provides a low autofluorescence background and a high penetration depth [3–5].

Although it is mostly observed in the solid state [6–8], examples at the molecular scale in solutions [9–12] are flourishing thanks to the wide use of lanthanides, with their unique luminescence properties such as long luminescent lifetimes and line-like emission spectra [13,14]. The molecular strategy opens the door to new perspectives in biological applications, considering that it might resolve the drawbacks due to the biotoxicity and hazardous reproducibility of nanomaterials [15].

However, in contrast to solid state devices and nanoparticles [7], the design of the molecular devices in solution is still challenging as a result of important non-radiative deactivations due to energy transfer to OH, NH and CH oscillators [16,17]. These oscillators favor the decay of the intermediate excited state and inhibit the absorption of a second photon or of an energy quantum that is mandatory to reach and emit at a higher energy. One can limit these deactivations by (1) using deuterated oscillators as in D₂O which have less impact on quenching of the intermediate state [18]; (2) protecting the cation with a polydentate ligand, thereby limiting the presence of the solvent in the first coordination

sphere [19]; and (3) introducing bulky substituents which will keep the solvent molecules away from the NIR emitters [20]. Thanks to these strategies, the number of reported molecular upconverting devices has increased in the last decade.

Among the different mechanisms used to develop upconverting devices [1,21], ETU is reported to be the most efficient for the observation of UC at the molecular scale [22]. Its efficiency results from the possibility of having at least one sensitizer transferring its energy to an emitting acceptor center. Thanks to its unique $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ electronic transition at 980 nm, Yb(III) is the most common sensitizer used, and it allows for reaching the excited state of numerous other lanthanides such as Eu, Tb, Ho, Er or Tm, all of which can emit in the visible spectrum [11,23–25]. Between those different pairs, the Yb/Tb one introduces a particular mechanism called cooperative sensitization [11,12,26,27]. This mechanism helps to overstep the absence of resonant electronic transition between Yb and Tb, but the efficiency is expected to be weak. In that case, the UC process is possible by exciting 2 Yb centers, which then transfer their energy to the excited state of the Tb (5D_4), allowing its emission in the visible spectrum (Scheme 1).



Scheme 1. (left) Principle of the cooperative sensitization between Yb and Tb [27]. (right) Representation of ligand L and its dihydrated Yb complex (H atoms are omitted for clarity).

Considering our previous findings on the cooperative sensitization of Tb by Yb complexes [11,12], we anticipated that a Yb complex formed by complexation with the heptadentate ligand L (Scheme 1) [28] might offer opportunities to observe UC in D_2O solutions. The spectroscopic properties of the YbL complex were studied in detail together with the interactions of the complex with Tb cations and were shown to allow the formation of heteropolynuclear Yb/Tb complexes that exhibit UC in D_2O .

2. Materials and Methods

The (YbL) complex was prepared by following a previously described procedure [28]. Spectroscopic measurements were performed with $10 \times 10 \text{ mm}^2$ quartz suprasil certified cells (Helma Analytics). The steady state emission spectra were recorded on an Edinburgh Instrument FLP920 spectrometer working with a continuous 450-W Xe Lamp and a red-sensitive R928 photomultiplier from Hamamatsu in a Peltier housing for visible detection (230–900 nm) or a Hamamatsu R5 509-72 photomultiplier for the Vis-NIR part. 330-nm and 850-nm high-pass filters were used to eliminate the second-order artifacts when recording in the visible and NIR spectra, respectively. The steady state upconversion emission spectra were recorded on the FLP920 spectrometer using an MDL-3 III-980-nm 2-W laser (CNI Laser) with a 850-nm high-pass filter between the source and the sample to remove

any potential visible excitation. The spectra were recorded using the Peltier-cooled R928 photomultiplier from Hamamatsu, using a fully opened emission slit width (20 nm) by accumulation of 10 spectra at 1 point/nm, with a dwell time of 0.1 s per nm. The pD value was adjusted with a solution of NaOD and a solution of DCl and was calculated with use of the equation of Mikkelsen ($pD = pH + 0.4$) [29].

The phosphorescence lifetimes were measured with the same instrument working in the multi-channel spectroscopy mode and using a Xenon flash lamp as the excitation source. Errors for the luminescence lifetimes were estimated to be $\pm 10\%$.

The upconversion quantum yields were measured by following the published procedures [6,11] with a diluted solution (optical density < 0.05) using $[TbGlu(H_2O)]Na$ as a reference [30].

Low-temperature measurements were performed with a Mercury iTC thermocryostat equipped with a HiCUBE turbopump. The solution was prepared with 10% glycerol in a Tris buffer (10 mM, pH 7).

Power-dependent steady state and time-resolved UC luminescence measurements were performed in quartz cuvettes (Hellma QS Semi-Micro Cells). The continuous-wave laser beam ($\lambda = 975$ nm) of a single-mode fiber-coupled laser diode was collimated (Thorlabs, TC12APC-980, Ottawa, Canada) and focused in the cuvette by a +100-mm focal length lens. From the measured beam waist radius ($w = 30.6$ μm), we estimated the average excitation intensity in the beam waist to be 8.1 kW/cm² at the maximum laser power. The emission of the sample was collected by a 10×0.25 numerical aperture objective and focused on an avalanche photodiode (Excelitas, SPCM-AQRH-16, Wiesbaden, Germany). The scattered laser light was removed by a low-pass filter (Chroma, ET750-SP-2P, Olching, Germany) and a band-pass filter (Semrock, FF01-550/88-25, Vanves, France). For the steady state measurements (emitted intensity as a function of the excitation intensity), the output power of the laser was adjusted electronically (by varying the current intensity sent to the diode) and optically by using neutral density filters (Thorlabs) and then systematically measured by a power meter (Newport, 1917R and Ophir, 30A-BB-18). The signal of the photodiode was collected by a computer equipped with a multifunction input/output card (National Instruments multifunction board, PCIe 6711). During the time-resolved measurements, the laser output was modulated electronically at 32 Hz with a 12% duty cycle square waveform by a multifunction input/output card (National Instruments multifunction board, PCIe 6361). The single-photon events detected by the photodiode and the synchronization signal of the laser were recorded by a time-correlated single-photon counting board (Becker & Hickl, SPC-830, Berlin, Germany). SPCM 9.75 software (Becker & Hickl) was used to both record the data and build the photon distribution over time. Experimental luminescence decays were fitted by using the coupled differential rate equations model discussed in the main text in Matlab 2017b.

3. Results and Discussions

3.1. Spectroscopic Properties of the YbL Complex

The YbL complex was prepared as previously described [28]. Considering the peculiar hydration change observed for the parent Gd complex [31], the spectroscopic properties of the Yb analog were first studied as a function of the pD in the D₂O solution. Figure 1 shows the evolution of the emission spectra and of the excited state lifetime of the YbL complex at various pD values. When moving from acidic conditions to basic conditions, an increase in the Yb intensity and lifetime was observed. This phenomenon can be explained by a change in the hydration state of the complex as a function of the acidity of the medium. At pD values below six, the complex contained two water molecules in the first coordination sphere, which was completed by the coordination of the heptadentate ligand, forming the $[(YbL)(H_2O)_2]$ species. Above a pD of six, deprotonation of one of the phosphonate functions resulted in the hydrogen bridging of two phosphonate functions with a concomitant overall contraction of the ligand around the Ln atom, resulting in the repulsion of one of the two water molecules and the formation of the $[(YbL)(H_2O)]$ species.

Due to the strong quenching effect of water [16,17], the displacement of one water molecule led to a large increase in the luminescence intensity and lifetime. In addition to the main transition observed at 975 nm at a low pD, a hypsochromic shift of the main band toward 970 nm was observed, as well as new bands appearing at ca. 1000 nm and 1040 nm when increasing the pD, together with a shoulder on the high energy tail at ca. 960 nm. While the former bands were ascribed to the $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ transitions of Yb with M_J splitting of the ground and excited states [32], the latter was ascribed to hot bands of Yb, as evidenced by the variable temperature measurements (see below) [33].

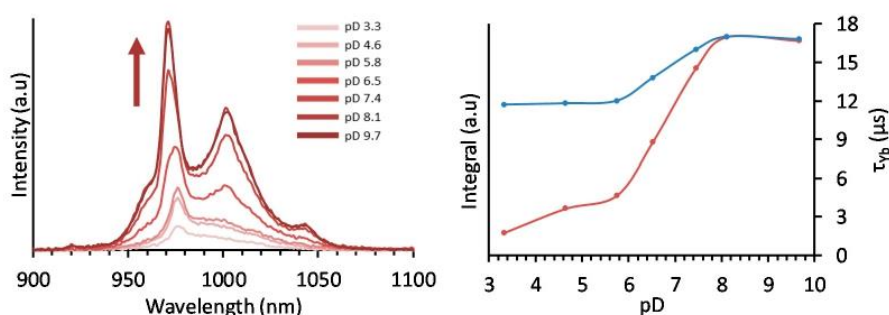


Figure 1. (left) Emission spectra of the YbL complex with an increase in the pD value in the D₂O. The arrow indicates the increase of the pD. (right) Evolution of the emission integral (red) and the lifetime (blue) (YbL = 9.5×10^{-5} M, D₂O), where $\lambda_{exc} = 270$ nm.

3.2. Determination of the Yb-Centered Quantum Yield

In order to obtain more insights into the photophysical properties of the Yb complex, the intrinsic luminescence quantum yield of YbL in D₂O was determined using Equation (1). τ_{obs} corresponds to the observed excited state lifetime measured upon excitation of the ligand, and it amounts to 16.7 μ s. τ_{rad} is the radiative lifetime of Yb in the complex, which could be determined using the modified Einstein Equation (2) [34–36]. In this second equation, N_A is Avogadro's number, c is the speed of light in a vacuum (in cm s^{-1}), $\tilde{\nu}$ is the barycenter of the transition in cm^{-1} , n is the refractive index of the medium ($n_{D_2O} = 1.33$), $\epsilon(\tilde{\nu})$ is the absorption spectrum of the transition (in $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) and g_l and g_u are related to the degeneracies of the ground and excited states, respectively, and are equal to $2J + 1$, where $J = 7/2$ for g_l and $J = 5/2$ for g_u . A value of 1.13 ms was calculated for τ_{rad} , which is generally between 0.5 and 1.3 ms in the solution [21,37]. Thus, an intrinsic Yb quantum yield of 1.5% could be calculated at a pD of 7.5:

$$\Phi_{Yb}^{Yb} = \frac{k_{rad}}{k_{obs}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (1)$$

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 2303 * \frac{8\pi c n^2 \tilde{\nu}^2}{N_A} \frac{g_l}{g_u} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2)$$

With $\tilde{\nu} = \frac{\int \tilde{\nu} \times \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}$

The efficiency of sensitization η_{sens} was also determined using Equation (3) [36]. ϕ_L^{Yb} is the luminescent quantum yield upon ligand excitation, and it was equal to 1.2% [28]. Compared with other complexes [38,39], the value of 0.8 obtained for η_{sens} in YbL was higher and pointed to a remarkable transfer from the ligand triplet state to the Yb center:

$$\eta_{sens} = \frac{\phi_L^{Yb}}{\phi_{Yb}^{Yb}} \quad (3)$$

3.3. Low Temperature Measurements

To further characterize this complex, the Yb emission was monitored as a function of the temperature by excitation of the ligand to observe the evolution of the Yb signal in the 77–300 K range in D₂O containing 12% glycerol. As shown in Figure 2, three sharp bands were observed, which could be ascribed to the $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ transitions of Yb with M_J splitting of the ground and excited states [32]. The lifetime was also measured (Table 1), showing a gradual decrease upon heating. The higher lifetime values at a low temperature can be explained by the minimization of the non-radiative transitions due to the solvent.

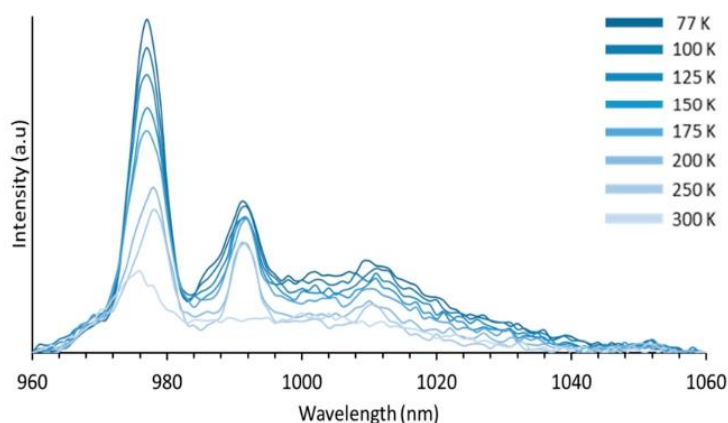


Figure 2. Dependence of the Yb emission intensity as a function of the temperature for a 5.3×10^{-5} M solution of YbL in D₂O containing 12% glycerol ($\lambda_{\text{exc}} = 270$ nm).

Table 1. Ytterbium lifetime in the range of 77–300 K (YbL = 5.3×10^{-5} , D₂O with 12% glycerol).

T (°K)	77	100	125	150	175	200	250	273	300
τ_{Yb} (μs)	14.4	14.1	14.7	14.7	14.5	13.3	11.0	11.1	9.9

3.4. Upconversion Experiments

In order to check the possibility of a Yb-to-Tb UC process, titration was performed in D₂O in which the Yb complex was titrated by additions of aliquots of a solution of TbCl₃ salts. The emission spectrum was recorded in the visible domain upon excitation at 980 nm in the $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ absorption band of Yb (Figure 3). After the first additions, characteristic Tb-centered emission bands emerged at 485, 545, 580 and 620 nm, corresponding to the $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (with J = 6, 5, 4 and 3, respectively) transitions of Tb. The signal then increased up to 1.5 eq and then formed a plateau right after. To confirm the UC process, a Log I vs. Log P plot was performed by monitoring the $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ transition as a function of the power of the laser at 980 nm (Figure 4) for a mixture containing a 1.4 equivalent of Tb added to the Yb complex. A value close to 2 (1.92 found) indicated the involvement of two photons in the process and confirmed the UC phenomenon. The UC quantum yield was determined using a protocol described in the literature [6,11]. A value of 2.6×10^{-8} was obtained ($P = 10.8 \text{ W cm}^{-2}$), which was of the same order of magnitude as those reported for similar compounds [11].

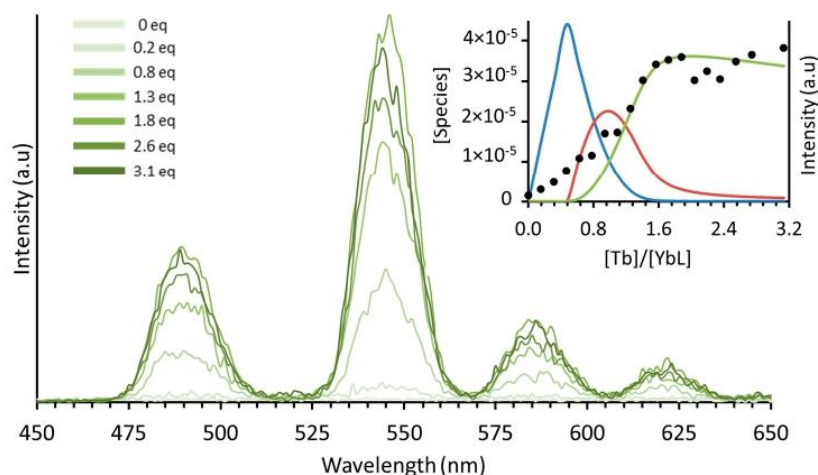


Figure 3. Evolution of the visible terbium emission during the titration of YbL by $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$; $\text{YbL} = 9.7 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\text{Tb} = 7.7 \times 10^{-4} \text{ M}$; solutions in D_2O , $\text{pD} = 7.7$). The inset shows the evolution of the UC intensity (black dots) and evolution of the concentrations of the species formed during the titration ($[(\text{YbL})_2\text{Tb}]$, blue; $[(\text{YbL})_2\text{Tb}_2]$, red and $[(\text{YbL})_2\text{Tb}_3]$ in green).

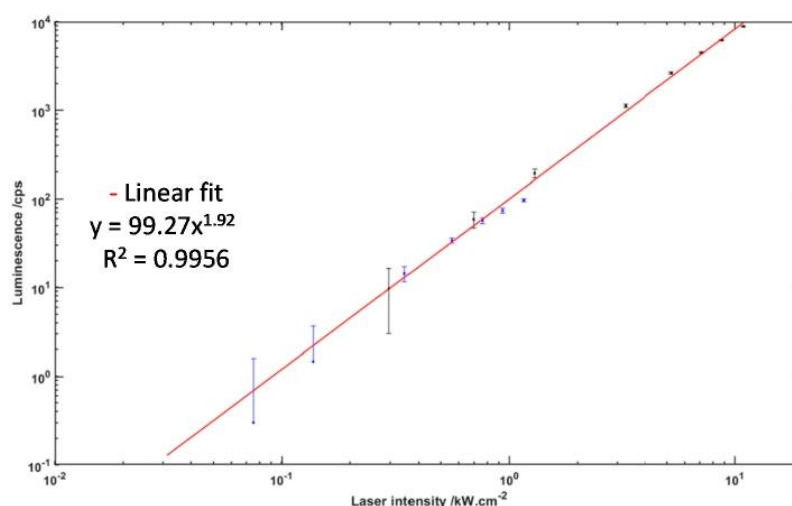


Figure 4. Log-log plot of the Tb-emitted intensity of the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transition at 545 nm as a function of the excitation intensity of the 980 nm laser for a $5.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ solution of YbL in D_2O containing a 1.4 equivalent of $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

The data of the titration were analyzed by a nonlinear least-squares method using Specfit software [40,41]. The analysis pointed to the formation of three emitting species, which were ascribed to $[(\text{YbL})_2\text{Tb}_x]$ complexes with $x = 1, 2$ or 3 . Their calculated distributions are presented in the inset of Figure 3. These compositions were consistent with previous spectroscopy titrations of the ligand by the addition of Ln(III) ($\text{Ln} = \text{Eu}$ or Tb) [28]. All three species were able to generate UC, but the relative efficiencies, which were obtained thanks to the fitting procedure, pointed to the UC efficiencies of $[(\text{YbL})_2\text{Tb}_2]$ and $[(\text{YbL})_2\text{Tb}_3]$ being 1.84 and 5.6 times higher than that of $[(\text{YbL})_2\text{Tb}]$, respectively.

To get deeper insight into the UC mechanism, time-resolved measurements were performed with a modulated 975-nm laser diode generating excitation pulses with a square temporal profile. As shown in Figure 5, 3–4 milliseconds were required for the rise of

the UC emission before the steady state was reached. This result indicated a slow kinetic step in the UC process which was related to the energy transfer occurring throughout the cooperative energy transfer UC process [27] (Scheme 2). The fit of the rising and decaying signals was made by using the model described by Nonat et al. [11] by updating the fitting data with the initial parameters (τ_{Yb} and ε_{Yb}). In this model, the presence of two species was assumed as a result of the presence of the different complexes in the solution. In our case, the addition of the 1.4 equivalent of Tb per Yb complex pointed to the presence of $[(YbL)_2Tb_2]$ and $[(YbL)_2Tb_3]$ as the dominant species in the solution. The upconversion lifetimes (i.e., the Tb luminescence lifetimes upon excitation at 980 nm) were determined to be 0.38 ± 0.04 ms and 1.86 ± 0.2 ms. The shorter Tb lifetime may be attributed to a Tb cation more exposed to the solvent molecules (with a higher hydration number). The associated UC rate constants k_{UC} were determined to be of 755 and 355 s^{-1} . In comparison with the literature, the UC rate constants obtained were somehow smaller but consistent with those reported in the literature [11,27,42].

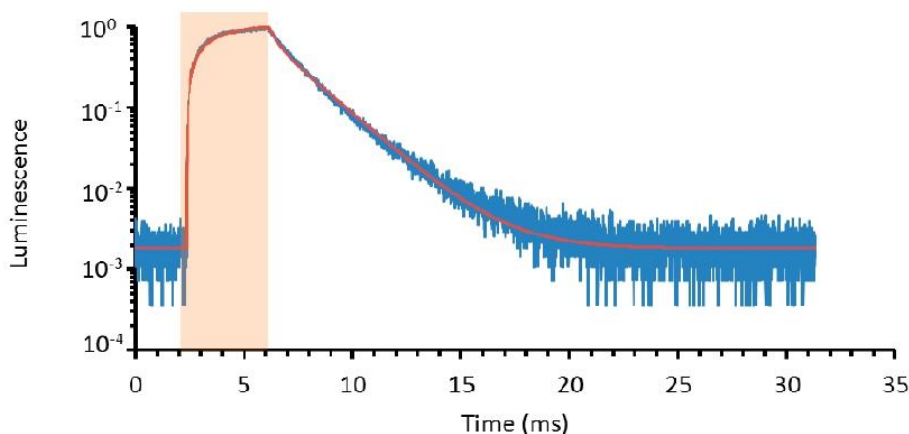
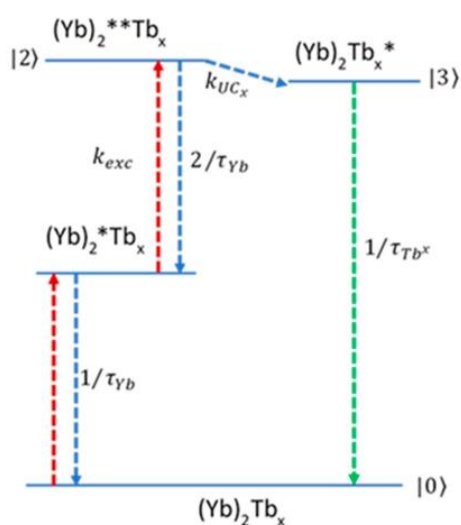


Figure 5. Time-resolved rise and decay curves of the Tb-centered UC emission intensity at 550 nm (in blue) upon time-gated excitation at 974 nm (8.1 kW cm^{-2} , orange square) for a $9.5 \times 10^{-5}\text{ M}$ solution of YbL in D_2O containing a 1.4 equivalent of $TbCl_3 \cdot 6H_2O$. The red line corresponds to the fit of the data (see text).



Scheme 2. Energy level diagram of the cooperative UC sensitization process in the $[(YbL)_2Tb_x]$ complex ($x = 1-3$). Symbols * and ** denote singly and doubly excited states respectively.

The energy transfer efficiency of the UC process η_{UC} was then calculated using Equation (4) [11]:

$$\eta_{UC} = \frac{\sum k_{UC}}{\sum k_{UC} + k_r + k_{nr}} \quad (4)$$

where k_{UC} represents the UC energy transfer rate. The radiative rate constant k_r of the Yb complex is the inverse of τ_r (1.13 ms) and is equal to 885 s^{-1} . The non-radiative rate constant k_{nr} is obtained from the intrinsic quantum yield Φ_{Yb}^{Yb} by

$$\Phi_{Yb}^{Yb} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (5)$$

Using $\Phi_{Yb}^{Yb} = 1.5\%$, a value of $58,100 \text{ s}^{-1}$ was obtained for k_{nr} . The energy transfer efficiency of the UC process η_{UC} was then calculated to be equal to 1.8%.

4. Conclusions

Our in-depth study of the YbL complex in D_2O showed a dependence on the hydration state as a function of the pD, resulting in the presence of two deuterated water molecules in the first coordination sphere of the complex at low pD values and a single one around the physiological pD. The dehydration was accompanied by a large increase in both the luminescence intensity and the excited state lifetime of the Yb emission. An increase in Yb emission was also observed at low temperatures as a result of decreased non-radiative transitions due to water molecules.

When the Yb complex was titrated by Tb^{3+} salts in a D_2O solution, heteropolynuclear $[(YbL)_2Tb_x]$ ($x = 1-3$) complexes formed, and direct excitation of the Yb atom at 980 nm in the heteronuclear complexes resulted in emission of the Tb atoms in the visible domain as a result of a cooperative sensitization UC mechanism. The energy transfer efficiency of the UC process was determined to be 1.8%, while the overall UC quantum yield value of 2.6×10^{-8} in D_2O was obtained for an excitation power density of 10.8 W cm^{-2} . Although weak, this value was in line with previous results in the literature [11], despite the presence of water molecules in the first coordination sphere of Yb. The improvement of the protection of Yb toward water de-excitation paves the way to even better UC devices for luminescence bioanalytical applications.

Author Contributions: Conceptualization, L.K.S. and C.C.; methodology, L.K.S., C.C. and L.J.C.; software, F.P.; validation, A.M.N. and L.J.C.; formal analysis, L.K.S. and F.P.; writing—original draft preparation, L.K.S. and L.J.C.; writing—review and editing, L.K.S., Y.M. and L.J.C.; supervision, L.J.C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: L.K.S. gratefully acknowledges the financial support from the French Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche and the France Canada Research Fund. C.C. and L.J.C. acknowledge the financial support of the French National Research Agency (project ANR LUCAS n° ANR-19-CE29-0014-01).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: On request to the authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no competing financial interest.

References

1. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–173. [\[CrossRef\]](#)
2. Gamelin, D.R.; Güdel, H.U. Design of luminescent inorganic materials: New photophysical processes studied by optical spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 235–242. [\[CrossRef\]](#)
3. Idris, N.M.; Jayakumar, M.K.G.; Bansal, A.; Zhang, Y. Upconversion nanoparticles as versatile light nanotransducers for photoactivation applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1449–1478. [\[CrossRef\]](#)
4. Hemmer, E.; Benayas, A.; Légaré, F.; Vetrone, F. Exploiting the biological windows: Current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. *Nanoscale Horiz.* **2016**, *1*, 168–184. [\[CrossRef\]](#)

5. Zhu, X.; Su, Q.; Feng, W.; Li, F. Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1025–1039. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Chen, G.; Qiu, H.; Prasad, P.N.; Chen, X. Upconversion nanoparticles: Design, nanochemistry, and applications in Theranostics. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5161–5214. [[CrossRef](#)]
7. Haase, M.; Schäfer, H. Upconverting Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5808–5829. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Suffren, Y.; Golezorkhi, B.; Zare, D.; Guénée, L.; Nozary, H.; Eliseeva, S.V.; Petoud, S.; Hauser, A.; Piguet, C. Taming Lanthanide-Centered Upconversion at the Molecular Level. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9964–9972. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Nonat, A.; Chan, C.F.; Liu, T.; Platas-Iglesias, C.; Liu, Z.; Wong, W.-T.; Wong, W.-K.; Wong, K.-L.; Charbonnière, L.J. Room temperature molecular up conversion in solution. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11978. [[CrossRef](#)]
10. Sour, N.; Tian, P.; Platas-Iglesias, C.; Wong, K.-L.L.; Nonat, A.; Charbonnière, L.J. Upconverted Photosensitization of Tb Visible Emission by NIR Yb Excitation in Discrete Supramolecular Heteropolynuclear Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1456–1459. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Nonat, A.; Bahamyrou, S.; Lecointre, A.; Przybilla, F.; Mély, Y.; Platas-Iglesias, C.; Camerel, F.; Jeannin, O.; Charbonnière, L.J. Molecular Upconversion in Water in Heteropolynuclear Supramolecular Tb/Yb Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568–1576. [[CrossRef](#)]
12. Knighton, R.C.; Soro, L.K.; Lecointre, A.; Pilet, G.; Fateeva, A.; Pontille, L.; Francés-Soriano, L.; Hildebrandt, N.; Charbonnière, L.J. Upconversion in molecular hetero-nonanuclear lanthanide complexes in solution. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 53–56. [[CrossRef](#)]
13. Bünzli, J.C.G.; Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Bünzli, J.C.G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 19–47. [[CrossRef](#)]
15. Gnach, A.; Lipinski, T.; Bednarkiewicz, A.; Rybka, J.; Capobianco, J.A. Upconverting nanoparticles: Assessing the toxicity. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1561–1584. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Horrocks, W.D., Jr.; Sudnick, D.R. Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334–340. [[CrossRef](#)]
17. Beeby, A.; Clarkson, I.M.; Dickens, R.S.; Faulkner, S.; Parker, D.; Royle, L.; de Sousa, A.S.; Williams, J.A.G.; Woods, M. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: An improved luminescence method for establishing solution hydration states. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1999**, *2*, 493–504. [[CrossRef](#)]
18. Bischof, C.; Wahsner, J.; Scholten, J.; Trosien, S.; Seitz, M. Quantification of C-H quenching in near-IR luminescent ytterbium and neodymium cryptates. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14334–14335. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Charbonnière, L.; Mameri, S.; Kadjane, P.; Platas-Iglesias, C.; Ziessel, R. Tuning the coordination sphere around highly luminescent lanthanide complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3748–3762. [[CrossRef](#)]
20. Zhang, T.; Zhu, X.; Cheng, C.C.W.; Kwok, W.M.; Tam, H.L.; Hao, J.; Kwong, D.W.J.; Wong, W.K.; Wong, K.L. Water-soluble mitochondria-specific ytterbium complex with impressive NIR emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20120–20122. [[CrossRef](#)]
21. Nonat, A.M.; Charbonnière, L.J. Upconversion of light with molecular and supramolecular lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *409*, 213192. [[CrossRef](#)]
22. Zare, D.; Suffren, Y.; Guénée, L.; Eliseeva, S.V.; Nozary, H.; Aboshyan-Sorgho, L.; Petoud, S.; Hauser, A.; Piguet, C. Smaller than a nanoparticle with the design of discrete polynuclear molecular complexes displaying near-infrared to visible upconversion. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2529–2540. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Hemmer, E.; Venkatachalam, N.; Hyodo, H.; Hattori, A.; Ebina, Y.; Kishimoto, H.; Soga, K. Upconverting and NIR emitting rare earth based nanostructures for NIR-bioimaging. *Nanoscale* **2013**, *5*, 11339–11361. [[CrossRef](#)]
24. Meijer, M.S.; Rojas-Gutierrez, P.A.; Busko, D.; Howard, I.A.; Frenzel, F.; Würth, C.; Resch-Genger, U.; Richards, B.S.; Turshatov, A.; Capobianco, J.A.; et al. Absolute upconversion quantum yields of blue-emitting LiYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ upconverting nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 22556–22562. [[CrossRef](#)]
25. Zhou, B.; Yan, L.; Tao, L.; Song, N.; Wu, M.; Wang, T.; Zhang, Q. Enabling Photon Upconversion and Precise Control of Donor–Acceptor Interaction through Interfacial Energy Transfer. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700667. [[CrossRef](#)]
26. Salley, G.M.; Valiente, R.; Gudel, H.U. Luminescence upconversion mechanisms in Yb³⁺–Tb³⁺ systems. *J. Lumin.* **2001**, *94–95*, 305–309. [[CrossRef](#)]
27. Salley, G.M.; Valiente, R.; Gudel, H.U. Phonon-assisted cooperative sensitization of Tb³⁺ in SrCl₂:Yb, Tb. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 301. [[CrossRef](#)]
28. Charpentier, C.; Salaam, J.; Lecointre, A.; Jeannin, O.; Nonat, A.; Charbonnière, L.J. Phosphonated Podand Type Ligand for the Complexation of Lanthanide Cations. Phosphonated Podand Type Ligand for the Complexation of Lanthanide Cations. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 2168–2174. [[CrossRef](#)]
29. Mikkelsen, K.; Siguri, A.; Nielsen, O. Acidity measurements with the glass electrode in h₂O–d₂O mixtures. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 632–637. [[CrossRef](#)]
30. Weibel, N.; Charbonnière, L.J.; Guardigli, M.; Roda, A.; Ziessel, R. Engineering of Highly Luminescent Lanthanide Tags Suitable for Protein Labeling and Time-Resolved Luminescence Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4888–4896. [[CrossRef](#)]

31. Charpentier, C.; Salaam, J.; Nonat, A.; Carniato, F.; Jeannin, O.; Brandariz, I.; Esteban-Gomez, D.; Platas-Iglesias, C.; Charbonnière, L.J.; Botta, M. pH-Dependent Hydration Change in a Gd-Based MRI Contrast Agent with a Phosphonated Ligand. *Chem.-A Eur. J.* **2020**, *26*, 5407–5418. [[CrossRef](#)]
32. Ziessel, R.F.; Ulrich, G.; Charbonnière, L.; Imbert, D.; Scopelliti, R.; Bünzli, J.C.G. NIR lanthanide luminescence by energy transfer from appended terpyridine-boradiazaindacene dyes. *Chem.-A Eur. J.* **2006**, *12*, 5060–5067. [[CrossRef](#)]
33. Asano-Someda, M.; Kaizu, Y. Hot bands of (f, f*) emission from ytterbium(III) porphyrins in solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2001**, *139*, 161–165. [[CrossRef](#)]
34. Shavaleev, N.M.; Scopelliti, R.; Gumy, F.; Bünzli, J.C.G. Surprisingly bright near-infrared luminescence and short radiative lifetimes of ytterbium in hetero-binuclear Yb-Na chelates. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7937–7946. [[CrossRef](#)]
35. Werts, M.H.V.; Jukes, R.T.F.; Verhoeven, J.W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1542–1548. [[CrossRef](#)]
36. Eliseeva, S.V.; Bünzli, J.C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189–227. [[CrossRef](#)]
37. Bünzli, J.C.G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729–2755. [[CrossRef](#)]
38. Nocton, G.; Nonat, A.; Gateau, C.; Mazzanti, M. Water stability and luminescence of lanthanide complexes of tripodal ligands derived from 1,4,7-triazacyclononane: Pyridinecarboxamide versus pyridinecarboxylate donors. *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 2257–2273. [[CrossRef](#)]
39. Knighton, R.C.; Soro, L.K.; Troadec, T.; Mazan, V.; Nonat, A.M.; Elhabiri, M.; Saffon-Merceron, N.; Djenad, S.; Tripier, R.; Charbonnière, L.J. Formation of Heteropolynuclear Lanthanide Complexes Using Macrocyclic Phosphonated Cyclam-Based Ligands. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10311–10327. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
40. Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C.J.; Zuberbühler, A.D. Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data-III. Model-free analysis of spectrophotometric and ESR titrations. *Talanta* **1985**, *32*, 1133–1139. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Maeder, M.; Zuberbühler, A.D. Nonlinear Least-Squares Fitting of Multivariate Absorption Data. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2220–2224. [[CrossRef](#)]
42. Suffren, Y.; Zare, D.; Eliseeva, S.V.; Guénée, L.; Nozary, H.; Lathion, T.; Aboshyan-Sorgho, L.; Petoud, S.; Hauser, A.; Piguet, C. Near-Infrared to Visible Light-Upconversion in Molecules: From Dream to Reality. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26957–26963. [[CrossRef](#)]



Upconversion in molecular hetero-nonanuclear lanthanide complexes in solution†

Richard C. Knighton,^a Lohona K. Soro,^a Alexandre Lecointre,^a Guillaume Pilet,^b Alexandra Fateeva,^b Laurie Pontille,^b Laura Francés-Soriano,^c Niko Hildebrandt,^{cd} and Loïc J. Charbonnière^{*,a}

Cite this: *Chem. Commun.*, 2021, 57, 53

Received 9th November 2020,
Accepted 1st December 2020

DOI: 10.1039/d0cc07337g

rsc.li/chemcomm

Here we show that nonanuclear lanthanide complexes represent a new class of solution state upconversion (UC) molecules. For a composition of one Tb per eight Yb the nonanuclear complexes display a very efficient UC phenomenon with Tb luminescence in the visible region upon 980 nm NIR excitation of Yb. An unprecedented value of 1.0×10^{-7} was obtained for the UC efficiency at only 2.86 W cm^{-2} , demonstrating these new molecular complexes to be up to 26 times more efficient than the best current molecular systems, the UC being observed down to a concentration of 10 nM.

While UC has been observed and studied for more than sixty years,¹ it is only in the last decade that researchers have been playing with the coordination chemistry toolkit in an attempt to observe it at the molecular scale in solution.² The main difficulty of the molecular approach relies on the presence of organic matter constituting the ligands and the solvent molecules. The multistep mechanisms of UC require that the NIR intermediate excited state persists sufficiently long enough to enable the further climbing of the energy ladder. As the main source of non-radiative deactivation of excited states is attributed to energy transfer to the overtones of vibrational bands in the NIR,³ decreasing this quenching is of paramount importance in molecular UC systems. However, by combining a judicious choice of energy donors and acceptors, a few discrete coordination complexes have been revealed as UC molecular systems in the solid state,⁴ but also in diluted solutions.^{2,5–7}

In 1994, Auzel proposed the formation of “ion clusters” as being responsible for solid state cooperative UC processes observed in some doped glasses.⁸ Such clusters result from ion pairing at very short distances (less than 5 Å) and were later confirmed to be the origin of green cooperative UC luminescence of Tb observed in some doped Yb/Tb solids.⁹ We thus hypothesized that chemical engineering of equivalent complexes might lead to the observation of the cooperative photosensitization process in discrete molecular entities in solution.

Among known lanthanide (Ln) complexes,¹⁰ a family based on β -diketonate ligands attracted our attention as a result of their straightforward synthesis,¹¹ versatility in nuclearity¹² and composition,¹³ and short inter-Ln distances.¹⁴ The simple case of acetylacetonate ligands forming nonanuclear complexes¹² particularly piqued our interest with the close proximity of up to nine Ln atoms in a very small volume and intermetallic distances shorter than 5 Å. It is noteworthy that a controlled doping of such complexes might allow the formation of entities containing up to eight sensitizing ions for one emitting UC center, a situation considered to be optimum for maximizing energy transfer UC.¹⁵ Taking advantage of these prior studies, we show that the structures obtained in the solid state retain their integrity in solution and that the chemical composition can be tuned to obtain mixed Yb/Tb nonanuclear complexes exhibiting outstanding UC properties in solution.

The nonanuclear complexes of general composition $[\text{Ln}_9\text{L}_{16}(\text{OH})_{10}](\text{OH})$ (L = Acac = acetylacetonate, yttrium (Y) will be integrated in the abbreviation of Ln for brevity) were obtained by adaptation of the literature procedures (Scheme 1a).¹¹ Full synthetic details and characterization of the complexes can be found in the ESI.† The solid state structure of the Ln_9 complexes¹² can be viewed as two pentanuclear square pyramids sharing the apical Ln atom, with a torsion angle of approximately 45° between the two pyramids, resulting in square antiprismatic geometry at the central Ln (Scheme 1a). The eight triangular faces of the pyramids are capped by μ_3 -OH groups linked to the three Ln at the edges of the triangles, while the four Ln atoms of the two square faces are connected by μ_4 -OH bonds.

^a Equipe de synthèse pour l'analyse (SynPA), Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC), UMR 7178, CNRS/Université de Strasbourg, ECPM, 25 rue Becquerel, Strasbourg cedex 67087, France. E-mail: l.charbonnier@unistra.fr

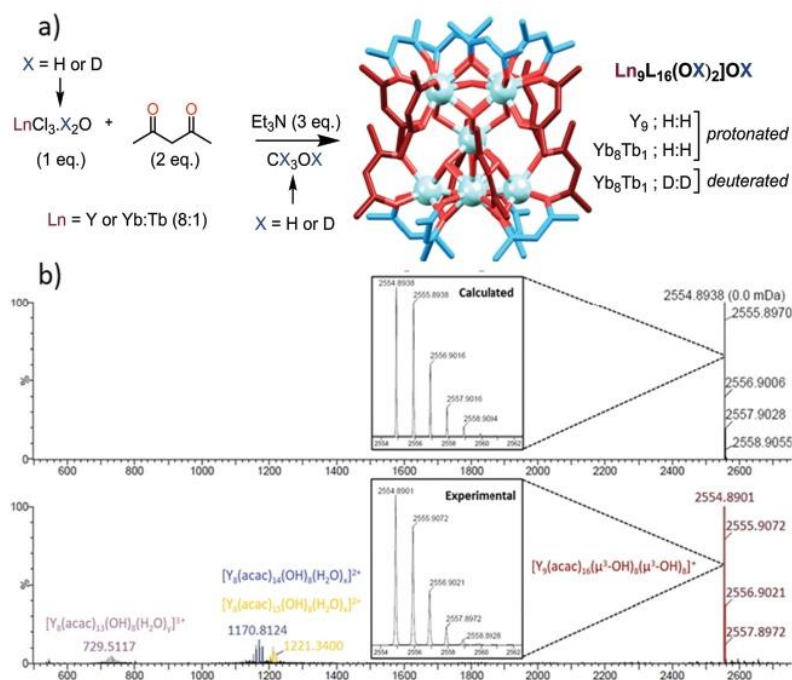
^b Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) UMR 5615, Université Claude Bernard Lyon 1, Avenue du 11 novembre 1918, Villeurbanne cedex 69622, France

^c NanoFRET.com, Laboratoire COBRA (Chimie Organique, Bioorganique, Réactivité et Analyse), UMR 6014, CNRS, Université de Rouen Normandie, INSA, Mont-Saint-Aignan cedex 76821, France

^d Université Paris-Saclay, Saint-Aubin 91190, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Full experimental details, NMR, ESI and photophysical spectra (PDF). See DOI: 10.1039/d0cc07337g

‡ These authors have contributed equally.



Scheme 1 (a) Synthetic protocol for the preparation of the nonanuclear complexes. (b) ES/MS spectra of the Y nonanuclear cluster showing a major peak at 2554.8901 and the expansion of this peak with the calculated isotopic distribution.

All Ln atoms except for the central one are linked to two acetylacetonate ligands.

For the study in solution, the Y_9 complex was taken as a reference due to (a) the chemical similarity of Y(III) with Ln(III) cations of the end of the Ln series (ionic radii of 1.027, 1.019 and 1.015 Å respectively for Dy(III) , Y(III) and Ho(III) for a coordination number of 8)¹⁶ and (b) its diamagnetic nature allowing for an easy interpretation of NMR experiments. The complex was redissolved in CH_3OH and first studied by electrospray mass spectrometry (Scheme 1b). The spectrum displays one major peak at 2554.89 m/z units corresponding to the monocharged $[\text{Y}_9\text{L}_{16}(\text{OH})_{10}]^+$ complex and minor peaks were observed attributed to doubly charged polyhydrated fragments having lost one YL_1 unit or one YL_2 unit and triply charged polyhydrated complexes missing one YL_3^- unit (Fig. S1, ESI†).

The ^1H -NMR spectrum of the Y cluster in CDCl_3 (Fig. S2, ESI†) presents time-averaged C_4 symmetry, with two sets of methyl groups (48H each) and two sets of CH (8H each) for the Acac ligands, and two broad singlets integrating for 8H and 2H corresponding to the two sets of OH bonds observed in the solid state structure (*vide supra*). Different NMR experiments (^{13}C , HSQC, HMQC, ROESY and DOSY Fig. S2–S7, ESI†) pointed to the two sets of Acac ligands originating from two families of independent ligands, which were ascribed to eight Acac ligands capping the top and the bottom of the cluster (*exo* ligands, blue in Scheme 1a) and eight Acac ligands positioned at the equatorial plane of the cluster (*endo* ligands, red in Scheme 1a). Each of these ligands can easily rotate to exchange the positions of the two methyl groups, but the exchange between the *exo* and *endo* positions is slow on the NMR time scale at 298 K. The 2D-DOSY

NMR spectrum was particularly informative (Fig. S7, ESI†), as the average value of the diffusion coefficients at $4.37 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ represents a volume of $3270 \pm 150 \text{ Å}^3$, in good agreement with the crystal structure of the complex in the solid state ($2847(1) \text{ Å}^3$).

Considering that the maximization of the number of sensitizing ions per emitting centers (activators) is expected to optimize the UC process,¹⁵ we then prepared mixed complexes containing 8 Yb donors and one Tb acceptor by simply starting from a 1 : 8 Tb : Yb mixture. The complexes were obtained from CH_3OH and $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, or from CD_3OD and $\text{LnCl}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ starting salts, respectively referred to H : H or D : D. The solid-state infrared (IR) spectra of the novel complexes display a net shift of the $\mu\text{-OH(D)}$ vibrational band from 3316 cm^{-1} to 2439 cm^{-1} upon deuteration (Fig. S8, ESI† for the IR spectra). Powder XRD of the H : H complex (Fig. S9, ESI†) clearly demonstrated that, in the solid state, the synthesized $[\text{Yb}_8\text{Tb}_1]$ cluster is isostructural to the reported $[\text{Tb}_9]$ ones.¹² TEM-EDX analysis was performed on 10 different points of the monocrystals of H : H, giving a composition of $89.6 \pm 2.4\%$ of Yb and $10.4 \pm 2.4\%$ of Tb, in good agreement with the 89.1% of Yb and 10.9% of Tb, introduced in the synthesis. Alternatively, the Yb and Tb contents of the heteronuclear complexes were determined by ICP-AES measurements confirming the Yb_8Tb_1 composition with an estimated error of ± 0.1 atomic unit.

The UV-Vis-NIR absorption spectrum of the H : H complex in CH_3OH is presented in Fig. 1 (Fig. S10, ESI† for the D : D complex). It is composed of a broad absorption band in the UV region at 291 nm ($\epsilon = 14.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), attributed to transitions centered on the Acac ligands.¹⁷ In the NIR, the spectrum displays a broad absorption band at 975 nm ($\epsilon = 46.9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in CH_3OH ;

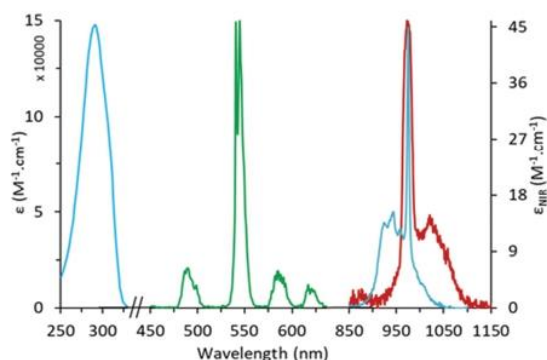


Fig. 1 UV-Vis-NIR absorption spectrum (blue) and normalized emission spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 292$ nm) in the visible (green) and NIR (red) domains for the H : H $[\text{Yb}_8\text{Tb}_{16}(\text{OH})_{10}(\text{OH})]$ cluster in CH_3OH .

$\epsilon = 51.7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in CD_3OD) attributed to the $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ transition of Yb. At high concentrations, a very weak absorption band can be observed around 485 nm ($\epsilon = 0.055 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Fig. S10, ESI†) attributed to the $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ transition of Tb.

Upon excitation into the Acac absorption band (292 nm), the complexes display two sets of emission bands (Fig. 1), those in the visible region corresponding to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 6$ to 3) transitions of Tb,¹⁸ ($\Phi_{\text{Tb}} = 1.5\%$ in CH_3OH), and a broad emission band peaking at 975 nm corresponding to the $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ transition of Yb ($\Phi_{\text{Yb}} = 0.08\%$). The corresponding luminescence lifetimes were 0.95 ms for Tb and $<1 \mu\text{s}$ for Yb in CH_3OH . For the D : D complex in CD_3OD , the lifetimes increase to 16.6 μs for Yb and 1.12 ms (95%) and 350 μs (5%) for Tb, indicating two different chemical environments. From previous site specific doping experiments,¹¹ the larger Tb ion is expected to be predominantly positioned at the central site of the cluster and one might relate this to the longer lifetime value regarding the relative intensities of the two components. However, the excitation through the ligand absorption bands is expected to favor the emission from the cations positioned at the periphery of the cluster to which Acac ligands are directly bonded and the attribution of the lifetimes to the two different sites is still subject to doubt.

From the NIR absorption band of Yb and weighting the absorption coefficients by the number of Yb atoms (8), it was

possible to calculate the radiative lifetime of Yb, τ_{rad} , according to the methodology described by Werts and coworkers.¹⁹ Full experimental description of the method is given in the ESI,† (Section S3). Values of τ_{rad} between 578 and 683 μs were obtained (Table S1, ESI†) for the H : H and D : D complexes in CH_3OH or CD_3OD , affording a mean value of $639 \pm 28 \mu\text{s}$. The Yb lifetimes being too short to be measured with our setup in CH_3OH , only values in CD_3OD for the D : D complex were used (Table S1, ESI†) to calculate a Yb centered luminescence quantum yield of 2.6% with a modest sensitization efficiency of 22% by excitation through the Acac ligands.

The most striking feature of the mixed cluster was observed when the D : D complex in CD_3OD was excited in the NIR absorption band of Yb at 980 nm (Fig. 2a), resulting in a strong emission in the visible region with the typical spectral signature of the Tb emission.

The luminescence intensity was recorded as a function of the incident pump power density and the logarithmic representation (Fig. 2b) presents a quasi linear profile with a slope of two, accrediting the two photon UC process.^{20,21}

Analysis of the temporal evolution of the UC intensity at 542 nm upon pulsed excitation (Fig. 2c) evidences a first slow increase during the 60 μs pumping period, indicative of a cooperative photosensitization mechanism,^{7,21} followed by a bi-exponential decay ($\tau_1 = 170 \mu\text{s}$ (93%); $\tau_2 = 390 \mu\text{s}$ (7%)). The same experiment performed on the Yb_9 cluster resulted in the absence of the green emission, confirming that the emission arises from the Tb atoms.

The proposed mechanism (Fig. 3) entails a first absorption of a photon by a Yb atom, leading to a $[\text{Yb}_8\text{Yb}^*\text{Tb}]$ species, the absorption of a second photon forming the $[\text{Yb}_8\text{Yb}_2^*\text{Tb}]$ intermediate, and cooperative energy transfer to Tb to form the $[\text{Yb}_8\text{Tb}_1^*]$ excited states which decay to the ground state by emission of visible light.

The UC quantum yield (Φ_{UC}), calculated following published procedures,²² was determined to be 1×10^{-7} (@2.86 W cm^{-2}). As Φ_{UC} is directly proportional to the power of the excitation source for a two-photon process,^{22a} and the calculations of the Φ_{UC} do not take into account the factor 2 sometimes used to account for the two-photon process,⁵ this value is 92 to 377 times

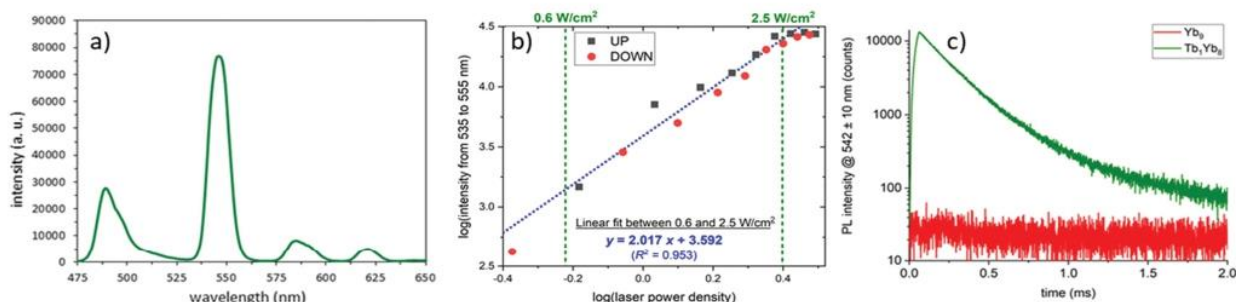


Fig. 2 (a) UC emission spectrum of the (D : D) complex in CD_3OD ($c = 2.0 \text{ mM}$, $P = 2.86 \text{ W cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$). (b) UC intensity as a function of the incident pump power density in a log/log scale (squares correspond to increasing pump intensities and red dots for decreasing ones). Blue dotted line represents the linear regression of the data. (c) Temporal evolution of the UC emission at 542 nm upon 60 μs pulsed excitation at 980 nm for complexes of Yb_8Tb_1 (green) and Yb_9 (red) composition.

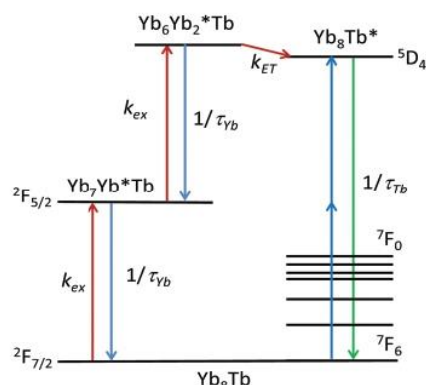


Fig. 3 Proposed cooperative photosensitization process UC mechanism.

larger than that of the best UC Er complexes ($1.95 \times 10^{-9} < \Phi_{UC} < 8 \times 10^{-9}$ @ 21 W cm^{-2}),⁵ and 26 times larger than previous heteropolynuclear Yb/Tb UC complexes (1.4×10^{-8} @ 10.3 W cm^{-2}).⁶ The importance of reducing excited-state deactivation by OH oscillators is exemplified by the 18-fold larger Φ_{UC} for the D:D cluster compared to its H:H congener (Table S1, ESI†).

The sensitivity of the UC emission was investigated by decreasing the concentration of the solution down to the lowest observable emission. At micromolar concentrations, the Tb UC emission signal was still fully resolvable and the lower limit of detection with our setup at full power ($P = 10.3 \text{ W cm}^{-2}$) was determined to be 10 nM (Fig. S11, ESI†).

In conclusion, the doping of Yb nonanuclear complexes by Tb ions afforded heteronuclear $[\text{Yb}_8\text{Tb}(\text{Acac})_{16}(\text{OH})_{10}](\text{OH})$ complexes which display a cooperative UC photosensitization process demonstrated to be more than one order of magnitude more efficient than previous molecular or supramolecular UC probes,^{2,5-7} being observable at concentration as low as 10 nM. The tremendous potential of readily accessible β -diketonate ligands, coupled with the wide variety of Ln donor-acceptor dyads and the structural diversity of such complexes, opens avenues to even more efficient UC systems, with applications in luminescence bio-analytical applications.²³

Financial support is gratefully acknowledged from the French Ministère de l'Education Nationale et de la Recherche and the French Canada Research Fund and the LabEx CSC (ANR-10-LABX-0026-CSC). Dr Jean-Marc Strub and Dr Bruno Vincent are acknowledged for technical support.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- (a) P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**, 118; (b) F. Auzel, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 139.
- (a) L. Aboshyan-Sorgho, C. Besnard, P. Pattison, K. R. Kittilstved, A. Aebischer, J.-C. G. Bünzli, A. Hauser and C. Piguet, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 4108 (*Angew. Chem.*, 2011, **123**, 4194–4198); (b) A. Nonat, C. F. Chan, T. Liu, C. Platas-Iglesias, K.-L. Wong and L. J. Charbonnière, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 11978.
- (a) C. Doffek, N. Alzakhem, C. Bischof, J. Wahsner, T. Guden-Silber, J. Lügger, C. Platas-Iglesias and M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16413; (b) A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickens, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams and M. Woods, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 493.
- (a) J. Kalmbach, C. Wang, Y. You, C. Förster, H. Schubert, K. Heinze, U. Resch-Genger and M. Seitz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 18804; (b) J. T. Mo, Z. Wang, P. Y. Fu, L. Y. Zhang, Y. N. Fan, M. Pan and C. Y. Su, *CCS Chem.*, 2020, **2**, 729.
- B. Golsorkhi, A. Fürstenberg, H. Nozary and C. Piguet, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 6876.
- N. Souri, P. Tian, C. Platas-Iglesias, K.-L. Wong, A. Nonat and L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 1456.
- A. Nonat, S. Bahamyirou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin and L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 1568.
- F. Auzel, D. Meichenin, F. Pellé and P. Goldner, *Opt. Mater.*, 1994, **4**, 35.
- (a) G. M. Salley, R. Valiente and H. U. Güdel, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2003, **67**, 134111; (b) G. M. Salley, R. Valiente and H. U. Güdel, *J. Lumin.*, 2001, **94–95**, 305.
- J. Kobylarczyk, E. Kuzniak, M. Liberka, S. Chorazy, B. Sieklucka and R. Podgajny, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **419**, 213394.
- F. Baril-Robert, S. Petit, G. Pilet, G. Chastanet, C. Reber and D. Luneau, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10970.
- S. Petit, F. Baril-Robert, G. Pilet, C. Reber and D. Luneau, *Dalton Trans.*, 2009, 6809.
- D. Guettas, C. M. Balogh, C. Sonnevile, Y. Malicet, F. Lepoivre, E. Onal, A. Fateeva, C. Reber, D. Luneau, O. Maury and G. Pilet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 3932.
- G. Xu, Z.-M. Wang, Z. He, Z. Lu, C.-S. Liao and C.-H. Yan, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 6802.
- D. Zare, Y. Suffren, L. Guénée, S. V. Eliseeva, H. Nozary, L. Aboshyan-Sorgho, S. Petoud, A. Hauser and C. Piguet, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2529.
- R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.
- G. Napier, J. D. Neilson and T. M. Sheperd, *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **31**, 328–333.
- J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2729.
- M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes and J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1542.
- M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel and M. P. Hehlen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **61**, 3337.
- G. M. Salley, R. Valiente and H. U. Güdel, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 5461.
- (a) G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad and X. Chen, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 5161; (b) N. Weibel, L. J. Charbonnière, M. Guardigli, A. Roda and R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4888.
- L. Sun, R. Wei, J. Feng and H. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **364**, 10.

Molecular Upconversion

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113114

International Edition: doi.org/10.1002/anie.202113114

German Edition: doi.org/10.1002/ange.202113114

Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation
Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution
 Richard C. Knighton^{+,*}, Lohona K. Soro⁺, Laura Francés-Soriano, Aurora Rodríguez-Rodríguez, Guillaume Pilet, Marc Lenertz, Carlos Platas-Iglesias, Niko Hildebrandt, and Loïc J. Charbonnière^{*}

Abstract: Upconversion materials have led to various breakthrough applications in solar energy conversion, imaging, and biomedicine. One key impediment is the facilitation of such processes at the molecular scale in solution where quenching effects are much more pronounced. In this work, molecular solution-state cooperative luminescence (CL) upconversion arising from a Yb excited state is explored and the mechanistic origin behind cooperative sensitisation (CS) upconversion in Yb/Tb systems is investigated. Counterintuitively, the best UC performances were obtained for Yb/Tb ratios close to parity, resulting in the brightest molecular upconversion complexes with a quantum yield of 2.8×10^{-6} at a low laser power density of 2.86 W cm^{-2} .

Introduction

Upconverting phosphors—media which can generate high energy photons through the combination of two or more low energy photons—typically comprise of solid-state materials^[1] and nanoparticles (UCNPs),^[2] with wide application to in vivo imaging^[3] and as energy conversion materials.^[4] The key disadvantages in the case of bioconjugated imaging is that the relatively large UCNPs size can induce deleterious effects on their biodistribution in biological media, an inability to cross the blood–brain barrier, and suffer from reproducibility issues.^[5] Alternatively, molecularly upconverting biolabels would represent a panacea for these issues, allowing precise control of the size and composition of the UC material.

Molecular UC requires long-lifetime donor states to ensure that the first excited state persists for sufficient time to allow access to the higher lying excited state. At the

molecular level, the main non-radiative quenching pathways involve vibronic deactivation through the overtones of the vibration absorption bands of the ligands or solvent molecules,^[6] with vibrations spanning from 1000 to 4000 cm^{-1} in the infrared region, while they rarely exceed 1600 cm^{-1} for phonons in solid lattices.^[7] Thus, the first and second overtones of some vibrations in metal complexes, typically encompassing OH, NH and CH bonds, occur in the NIR domain and present excellent non-radiative deactivation pathways, reducing the excited state lifetime and the probability of UC.^[8] However, a few discrete coordination complexes have revealed their potential as UC molecular systems in the solid-state,^[9] and more rarely in solution.^[10] These rare examples are related to mechanisms of excited state absorption (ESA),^[10a–d] energy transfer UC (ETU),^[11] cooperative sensitisation (CS) (Figure 1),^[10e,12] or other mechanisms relevant to triplet-triplet annihilation in organic dyes.^[13]

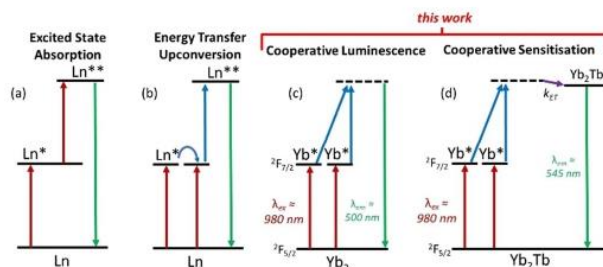


Figure 1. Upconversion mechanisms. a) Excited state absorption. b) Energy transfer upconversion. c) Cooperative luminescence from Yb_2 . d) Cooperative sensitisation of Tb in Yb_2Tb .

[*] Dr. R. C. Knighton,^[+] L. K. Soro,^[+] Dr. L. J. Charbonnière
Equipe de synthèse pour l'analyse (SynPA), Institut Pluridisciplinaire
Hubert Curien (IPHC), UMR 7178, CNRS/Université de Strasbourg,
ECPM
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg cedex (France)
E-mail: knighton@unistra.fr
l.charbonn@unistra.fr

Dr. L. Francés-Soriano, Prof. N. Hildebrandt
nanoFRET.com, Laboratoire COBRA (Chimie Organique, Bioorga-
nique, Réactivité et Analyse), Université de Rouen Normandie,
CNRS, INSA
76821 Mont Saint-Aignan (France)

Dr. A. Rodríguez-Rodríguez, Dr. C. Platas-Iglesias
Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA) and Depar-
tamento de Química, Universidade da Coruña
Campus da Zapateira-Rúa da Fraga 10, 15008 A Coruña (Spain)

Dr. G. Pilet
Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) UMR 5615 CNRS,
Université Claude Bernard Lyon 1
Avenue du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex (France)

Dr. M. Lenertz
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS),
UMR 7504, CNRS/Université de Strasbourg
23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2 (France)

Prof. N. Hildebrandt
Université Paris-Saclay
91190 Gif-sur-Yvette (France)

[+] These authors contributed equally to this work.

Supporting information and the ORCID identification number(s) for
the author(s) of this article can be found under:
https://doi.org/10.1002/anie.202113114.

Except for the case of ESA, a mandatory prerequisite to obtain a signal in sensitised UC is the spatial proximity of energy donors and acceptors at only few Å. Indeed, Auzel noticed that, for CL (Figure 1c) in solids, the UC emission arises from localised “ion clusters” that exhibit short inter-metallic distances (< 5 Å).^[14] A strategy to achieve such properties at the molecular level can be found in the architectures of polynuclear complexes with high nuclearity, and multiple lanthanide ions at very close intermetallic distances.^[12b, 15] Here we present a CL phenomenon in a discrete Yb₉ complex in solution and interrogation and optimisation of the Tb centered CS in Tb/Yb mixed complexes.

Results and Discussion

The nonanuclear complexes of the general composition $[\text{Ln}_9\text{L}_{16}(\text{OX})_{10}](\text{OX})$ ($\text{L} = \text{Acac}$ or $\text{Acac-d}^7 = \text{acetylacetonate}$, $\text{X} = \text{H}$ or D , yttrium (Y) will be integrated in the abbreviation of Ln for brevity) were prepared according to adaptation of literature procedure (Figure 2a).^[16] The compounds were synthesised, varying the extent of deuteration by utilising hydrated or deuterated Ln salts, conducting the reaction in CH_3OH or CD_3OD , and/or by using protiated or deuterated acetylacetonate^[17] (X_{Ln} , X_{S} , X_{L} respectively; where $\text{X} = \text{H}$ or D ; full synthetic details are available in the Electronic Supplementary Information). All isolated complexes were fully characterised by elemental analysis, infrared (IR) spectroscopy (Figures S1–S7), ICP-AES analysis and powder X-ray diffraction (Figure S8) and by X-ray crystallography in the case of the $[\text{Tb}_4\text{Yb}_5\text{L}_{16}(\text{OD})_{10}](\text{OD})$ complex (Measured at 150 K, CCDC n° 2079088, Figure 2c). The solid-state structure contains nine metal centres defining two square pyramids with shared apices at the central octacoordinated square antiprismatic ($\theta \approx 45^\circ$) Ln^{III} ion (Figure 2b, Table S9). The coordination of the central ion is via eight $\mu_3\text{-OH}$ ligands which bridge to the eight peripheral Ln^{III} ions and cap the eight triangular faces of the pyramids. The remaining two upper and lower square faces are spanned by two $\mu_4\text{-OH}$ bridges. The coordinative saturation of the peripheral Ln ions (Coordination Number=8) is provided by 16 bidentate acetylacetonate ligands present as *endo* and *exo* environments, shown in red and blue, respectively (Figure 2c). The

eight *endo* bidentate ligands are bound to a single metal centre (μ_1) while the eight *exo* ligands display bridging between two metal centres (μ_2).^[18] The composition of the heteronuclear complexes was determined using ICP-AES and displayed a deviation of less than 0.26 integer units away from the theoretical compositions in all cases.

The non-deuterated nona-nuclear $[\text{Y}_9\text{L}_{16}(\text{OH})_{10}](\text{OH})$ complex was prepared as a diamagnetic analogue of the Ln_9 complexes to probe the structure in solution. The ^1H and ^{13}C NMR spectra (600 MHz, 298 K CDCl_3) show time-averaged C_4 symmetry with two independent methyl and CH resonances, corresponding to *endo* and *exo* acetylacetonate ligands (Figure 2a, S11–S13). The appearance of equivalent methyl resonances in each Acac ligand reveals local C_2 symmetry due to fast ligand rotation on the NMR timescale. Two OH resonances were observable, corresponding to $\mu_3\text{-OH}$ and $\mu_4\text{-OH}$ environments. The ^1H and ^{13}C spectra of $[\text{Y}_9\text{L}_{16}(\text{OH})_{10}](\text{OH})$ were recorded between 323 K and 223 K (600 MHz, CDCl_3). The broad methyl resonance of the *endo* Acac (H^a) reaches the slow-exchange regime first, displaying decoalescence around 298 K, closely followed by the methyl resonance corresponding to *exo* acac (H^b) at 273 K, producing four methyl resonances. This indicates limitation of Acac rotation below 298 K, corroborated by the absence of significant broadening of the CH Acac resonances (H^b and H^c) at this temperature. Line shape analysis of the spectrum provides an estimation of the activation energy for the rotation of the Acac ligands about the local C_2 axis, which was found to be similar for the *endo* and *exo* ligands ($\Delta G^\ddagger_{298} = 62.0 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Upon further cooling the four methyl environments further split into eight independent resonances with major (M) and minor (m) components, which was mirrored by all other resonances (H^b , H^c , $\mu_3\text{-OH}$ and $\mu_4\text{-OH}$) (Figure 3a, S12) and the ^{13}C NMR spectrum (151 MHz, 233 K, Figure S13). Analysis using low-temperature correlation experiments permitted identification of four discrete Acac environments lacking local C_2 symmetry. These could be assigned (ROESY, HSQC, HMBC; 600 MHz, 223 K, Figures S14–18) and the eight CH_3 and eight C=O peaks correspond to two Acac ligands (*endo* and *exo*) in a major and minor set of isomers. The corresponding equilibrium constants ($K = [\text{M}]/[\text{m}]$) determined at different temperatures, were used to estimate the reaction enthalpy (ΔH°) and reaction entropy (ΔS°) for

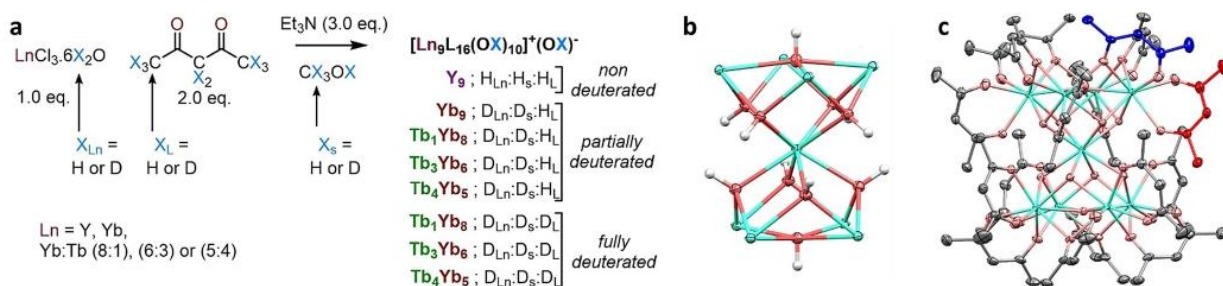


Figure 2. a) Synthetic protocol for the preparation of the nona-nuclear complexes. b) Single-crystal X-ray structure of $[\text{Tb}_4\text{Yb}_5\text{L}_{16}(\text{OD})_{10}](\text{OD})$ ($\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_{\text{L}}:\text{H}_{\text{L}}$) representing the arrangement of the nine Ln (green), ten oxygen (red) and ten hydroxyl H atoms (white) core. c) Single-crystal X-ray structure of $[\text{Tb}_4\text{Yb}_5\text{L}_{16}(\text{OD})_{10}](\text{OD})$ ($\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_{\text{L}}:\text{H}_{\text{L}}$, ellipsoids plotted at the 50% probability level) representing the acac ligands in grey, with *endo* and *exo* acac positions pointed in red and blue, respectively.

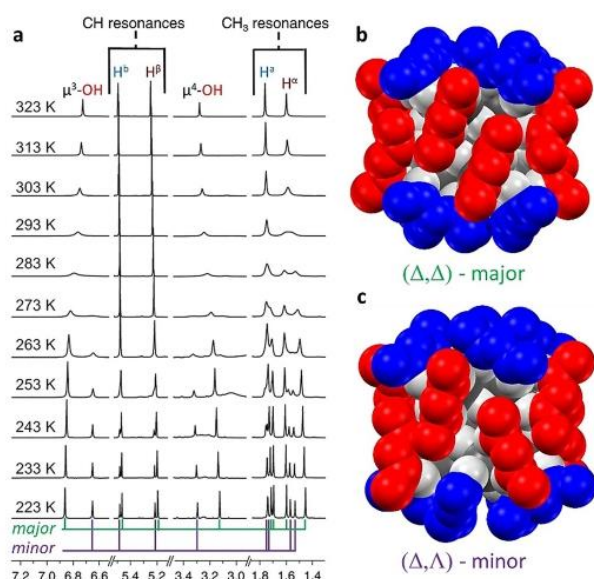


Figure 3. a) Truncated variable temperature ^1H NMR spectrum of $[\text{Y}_9\text{Ln}_6(\text{OH})_{10}](\text{OH})$ (600 MHz, 323–223 K, CDCl_3). Red and blue, respectively correspond to *endo* and *exo* acac ligands, α and β to methyl groups, b and β to the methylene protons. b,c) Energy minimised structures of, respectively the (Δ,Δ) and (Δ,Λ) isomers of $[\text{Y}_9\text{Ln}_6(\text{OH})_{10}]$ (TPSSH/LanL2Dz level).

isomerisation reaction $m \rightleftharpoons M$ (Table S19, Figures S20–S22): $\Delta H^\circ = +5.0 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S^\circ = +26.8 \pm 0.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The full line shape analysis as well as attribution of the peaks in ^1H - and ^{89}Y -NMR (Figures S23,S24) can be found in the supplementary information (Section S3).

Density functional theory (DFT) calculations were utilised to determine the identity of the two isomers observed by NMR. In order to understand the NMR observation of two exchanging diastereoisomers at low temperature, it is necessary to highlight the helical chirality of the compounds. The single-crystal X-ray structures of this family of clusters are isostructural. The presence of a C_4 axis passing through the central Ln atom and the two μ_4 -OH atoms induces a screwing orientation for the *exo* and *endo* ligands. Considering the isomer observed in the solid state (Figure 3b), the upper part of the complex viewed along the main axis displays a clockwise wrapping of the *endo* ligands (Δ) and an anti-clockwise

(Λ) one for the *exo* ones. The complexes crystallise with heterohelical chirality with respect to the upper and lower halves of the cluster, that is, displaying (Δ,Δ) or (Δ,Λ), which are enantiomerically related and equiproportional in the solid state. We anticipated that one can also envisage diastereomerically related homohelical chiral enantiomers, that is, (Δ,Δ) or (Λ,Λ) (Figure 3c). Thus, energy minimised structures (TPSSH/LanL2Dz level) were obtained for both sets of diastereomers.^[19] The calculated structure of (Δ,Λ) isomer contains a contra-rotatory ligand arrangement of the upper and lower Ln_4 sections, while the (Δ,Δ) isomer is characterised by *pseudo*-coplanar *endo* acetylacetonate ligands. The optimised structure of the (Δ,Λ) isomer presents virtually undistorted S_8 symmetry, while the (Δ,Δ) isomer belongs to the D_4 point group. The main symmetry axis in both clusters contains the μ_4 -OH group and the central Y^{3+} ion. The calculated enthalpy difference between the two isomers favours the (Δ,Λ) isomer by $\Delta H^\circ = +7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. However, a favourable entropy contribution results in a more negative Gibbs free energy for the (Δ,Δ) isomer at 298 K ($\Delta G^\circ_{298} = -6.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $m \rightleftharpoons M$). These results are in good qualitative agreement with the increased prevalence of the major component at higher temperatures in the ^1H NMR spectra, and with the experimental values obtained ($\Delta H^\circ = +5.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ_{298} = -3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$), assuming that the major isomer present in solution corresponds to the (Δ,Δ) cluster. Further evidence was obtained from the ^{89}Y NMR parameters calculated using relativistic DFT calculations showing excellent agreement between the observed and calculated chemical shifts (Supplementary Information, Section S4, Table S25, Figures S26–29).

We isolated chosen nona-nuclear complexes (listed in Table 1) to get more insight into their spectroscopic properties in CD_3OD . The first of the series was the reference compound composed of nine Yb atoms ($\text{D}_{\text{Ln}}, \text{D}_8, \text{H}_1$). As for all other complexes (Figures 4a,b), the Yb_9 complex in CD_3OD displays a strong $S_1 \leftarrow S_0$ absorption band in the UV region corresponding to the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of the Acac ligands ($\lambda_{\text{max}} = 289 \text{ nm}$, $\epsilon = 19000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[20] and a Yb centred absorption band with a maximum at 975 nm, corresponding to the $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ transition ($\lambda_{\text{max}} = 975 \text{ nm}$, $\epsilon = 55 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Figure S30). Upon excitation in the ligand absorption band, the complex displays NIR emission associated with the $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ transition of Yb at 980 nm, with an observed luminescence lifetime of 15 μs and an overall

Table 1: Photophysical properties of the hetero-nonanuclear complexes obtained in CD_3OD (unless otherwise stated).

	$\epsilon_{\text{ligand}} [\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ (λ [nm])	$\epsilon_{\text{Yb}} [\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	$\tau_{\text{Yb}} [\mu\text{s}]^{[a]}$	$\tau_{\text{radYb}} [\mu\text{s}]$	$\eta_{\text{sens}} [\%]$	$\tau_{\text{Yb}} [\mu\text{s}]$ (%) ^[b]	$\Phi_{\text{Yb}}^{[c]}$ [%]	$\Phi_{\text{Yb}}^{[c]}$ [%]	$\Phi_{\text{UC}}^{[d]}$ [%]
$\text{Yb}_9 (\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_8:\text{H}_1)$	19 (289)	58	15	742	20	—	0.4	—	0.003
$\text{Tb}_1\text{Yb}_8^{27} (\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_8:\text{H}_1)$	20 (291)	49	17	683	23	0.35 (5%), 1.1 (95%)	0.6 ^[e]	2.7 ^[e]	0.1 ^[f]
$\text{Tb}_3\text{Yb}_6 (\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_8:\text{H}_1)$	20 (291)	29	18	900	28	0.34 (11%), 1.0 (89%)	0.5	4.1	0.3
$\text{Tb}_4\text{Yb}_5 (\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_8:\text{H}_1)$	20 (292)	24	20	817	10	0.23 (11%), 1.1 (89%)	0.5	3.3	1.1
$\text{Tb}_1\text{Yb}_8 (\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_8:\text{D}_1)$	19 (290)	59	32	749	24	0.17 (4%), 1.0 (96%)	1	2.3	0.6
$\text{Tb}_3\text{Yb}_6 (\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_8:\text{D}_1)$	14 (288)	37	41	665	10	0.21 (6%), 0.90 (94%)	0.6	3.9	1.9
$\text{Tb}_4\text{Yb}_5 (\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_8:\text{D}_1)$	23 (291)	29	41	739	14	0.15 (6%), 0.9 (94%)	0.8	2.9	2.8

[a] Excitation at 340 nm. [b] using cardiogreen (IR125) in MeOH ($\Phi = 0.078$) as reference.^[22] [c] Using Rhodamine6G in water ($\Phi = 0.76$; $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) as reference.^[23] [d] Excitation at 980 nm ($P = 2.86 \text{ W cm}^{-2}$), compared to $\text{Tb}_1\text{Yb}_8 \text{ D}_{\text{Ln}}:\text{D}_8:\text{H}_1$ complex for the upconversion quantum yield.^[17,28] [e] Values obtained in MeOH. [f] Using $[\text{Tb}(\text{Glu})\text{H}_2\text{O}]\text{Na}$ in water ($\Phi = 31.0\%$) for the UC quantum yield.^[24]

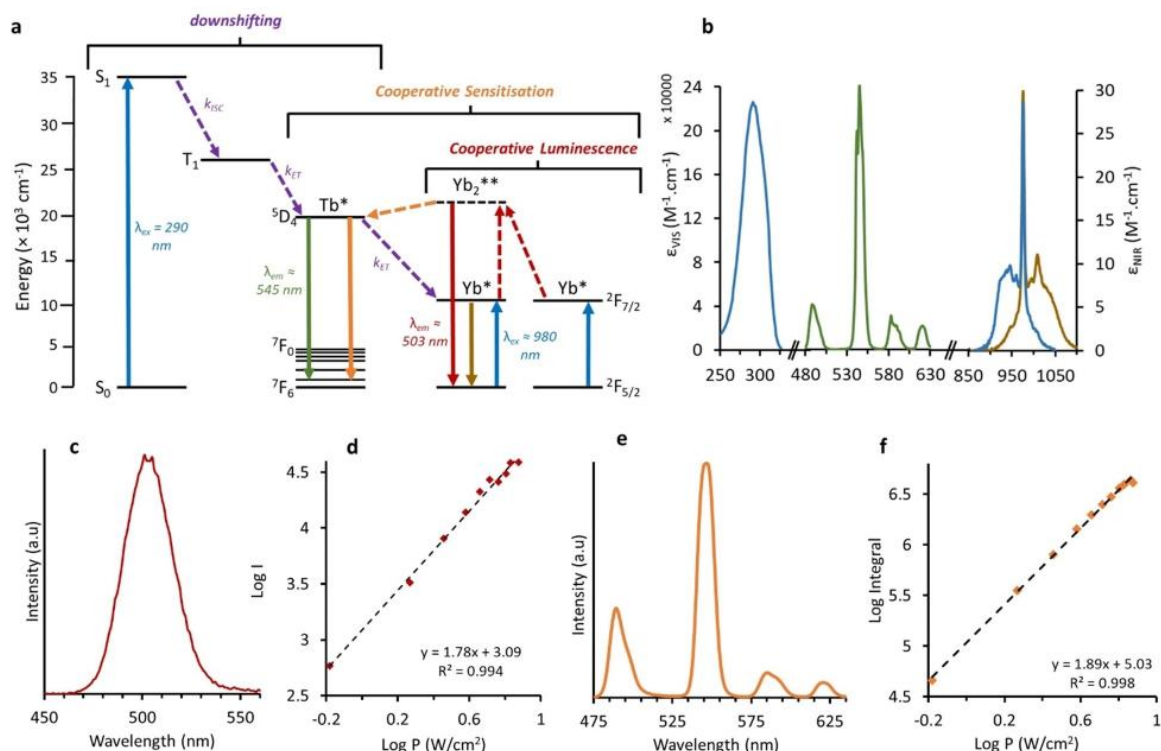


Figure 4. a) Schematic representation of the absorption (blue) downshifting (purple), cooperative luminescence (red) and cooperative sensitisation (orange) processes. b) Main spectroscopic properties of the $[\text{Tb}_4\text{Yb}_5(\text{acac})_{16}(\text{OD})_{10}](\text{OD})$ ($\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_5:\text{D}_1$) complex in CD_3OD representing the absorption spectrum of the acac ligands in the UV (light blue) and of Yb in the NIR (dark blue), the Tb centred emission (green) and the Yb centred emission (brown) upon ligand excitation at 350 nm (for ϵ values of the other complexes see Table 1). c) Cooperative luminescence emission of the Yb_9 complex ($\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_5:\text{H}_1$, $[\text{c}] = 2.04 \text{ mM}$, CD_3OD , $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$, $P = 10.8 \text{ W cm}^{-2}$). d) UC intensity as a function of the incident pump power in a Log/Log scale. The black straight line represents the linear regression of the data. e) CL UC emission of the Tb_4Yb_3 complex ($\text{D}_{\text{Ln}}:\text{D}_5:\text{D}_1$, $[\text{c}] = 1.4 \text{ mM}$, CD_3OD , $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$, $P = 2.86 \text{ W cm}^{-2}$). f) CL UC intensity as a function of the incident pump power in a Log/Log scale.

luminescence quantum yield ($\phi_{\text{Yb}}^{\text{L}}$) of 0.4%. From the NIR absorption spectrum, the radiative luminescence lifetime of Yb was calculated according to the methodology of Werts and co-workers^[21] to be 740 μs . The Yb centred quantum yield was calculated to be 2.1% using Equation (1):

$$\phi_{\text{Yb}} = \tau_{\text{obs}} / \tau_{\text{rad}} \quad (1)$$

The overall quantum yield being the product of the sensitisation efficiency from the ligand η_{sens} times the metal centred quantum yield, a sensitisation efficiency of 20% was calculated. The most surprising spectroscopic information was observed when the Yb_9 complex was excited by the laser at 980 nm. A symmetric emission band, absent in pure CD_3OD , was then observed in the visible region with a maximum at ca. 503 nm which is attributed to cooperative luminescence from Yb clusters (Figure 4c). Interestingly, while it has already been observed in Yb/Tb doped solids,^[25] this is the first observation of this phenomenon in solution. To ascertain the origin of the upconversion signal, we recorded the conventional Log/Log plot representing the emission intensity as a function of the excitation power density (Figure 4d).

The linear fitting of the data afforded a slope of 1.8, very close to the value of two expected for a two-photon process. In addition, the excited-state lifetime of the UC emitted signal was measured (Figure S31) and determined to be 8 μs . For a cooperative luminescence process, this decay time should be related to that of Yb,^[26] following the reasoning that [Equation (2)]:

$$I_{\text{Yb}}(t) = I_{\text{Yb}}(0) \exp\left(-t/\tau_{\text{Yb}}\right) \quad (2)$$

and [Equation (3)]

$$I_{\text{Yb}}(t) \propto (I_{\text{Yb}}(t))^2 = \left(I_{\text{Yb}}(0) \exp\left(-t/\tau_{\text{Yb}}\right)\right)^2 = I_{\text{Yb}}(0)^2 \exp\left(-2t/\tau_{\text{Yb}}\right) \quad (3)$$

that is, the observed decay time of the cooperative luminescence should be half that of the Yb,^[25a] in good agreement with the observation (8 μs for the CL UC and 15 μs for the Yb decay time).

Table 1 summarises the main spectroscopic properties of the isolated heteropolynuclear complexes. The UV-VIS-NIR absorption spectra of the isolated heterononanuclear complexes display a structureless band centred around 290 nm for

all complexes.^[20] The NIR transitions ($\lambda_{\text{abs}} = 975 \text{ nm}$) are characteristic of the Yb-centred $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ absorption, with the corresponding absorption coefficients ($\epsilon_{\text{Yb}} = 29\text{--}58 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; CD_3OD) being broadly in line with the proportion of Yb in the clusters (Table 1, Figures S32–35).

Investigating the conventional Stokes downshifted photoluminescence properties of the complexes in CD_3OD , upon excitation into the Acac absorption band, two distinct emissive regions are evident in the visible and NIR domains (Figures 4b, S32–S35). These arise from both Tb ($^3D_4 \rightarrow ^7F_J$ with $J = 6$ to 3) and Yb ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) ions within the heteropolynuclear complexes.^[27] The emission of Yb can also be induced through direct excitation of Tb at 490 nm within the complexes, potentially indicating two competitive sensitisation pathways for Yb through the Acac T_1 state and the Tb 5D_4 energy levels, upon ligand irradiation.

With a non-deuterated ligand, the $D_{\text{Ln}}:D_S:H_L$ complexes display similar overall Yb quantum yields ($\Phi_{\text{Yb}}^L = 0.5\text{--}0.6\%$) and lifetimes ($\tau_{\text{Yb}} = 17\text{--}20 \mu\text{s}$), indicating a relatively small effect of substitution of Yb for Tb. Contrastingly, the Tb quantum yield shows a small increase upon introduction of more Tb atoms, progressing from 2.7% in Tb_1Yb_8 to 3.3% in Tb_4Yb_5 , arising from the decrease in non-radiative Tb $\rightarrow$ Yb energy transfer due to a lower local concentration of Yb acceptors. For the fully deuterated complexes, $D_{\text{Ln}}:D_S:D_L$ the salient observation is the dramatic increase of the longevity of the Yb excited state, with $\text{Yb}_5\text{Tb}_4 D_{\text{Ln}}:D_S:D_L$ displaying the longest lifetime of 41 μs (cf. 20 μs for $\text{Tb}_4\text{Yb}_5 D_{\text{Ln}}:D_S:H_L$). The Tb lifetime and quantum yields remain largely unperturbed within complexes containing proteo or deuterated Acac ligands with much smaller propensity of non-radiative multi-phonon quenching of Tb vs. Yb excited states (*viz.* substitution of CH for CD in $D_{\text{Ln}}:D_S:D_L$).^[6] Sensitisation efficiencies in the range of 10–28% were obtained upon ligand irradiation. The radiative lifetimes of Yb were calculated^[21] varying from 665 to 900 μs .

The upconversion properties of the hetero-nonanuclear Yb/Tb clusters were subsequently studied in CD_3OD (Table 1). Irradiation of the $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ Yb absorption band ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$) gave rise to signals in the visible region, with the characteristic digitated visible emission of Tb ($^3D_4 \rightarrow ^7F_J$ with $J = 6$ to 3) with a maximum at 545 nm (Figures 4e, S36a–39a). The two photon behaviour of the UC emission was confirmed using Log/Log plots, whereby the intensity was found to have a quadratic dependence on the intensity of the incident light (Figures 4f, S36b–39b). The slopes of the Log/Log plots were similar across the series and found to be in the range of 1.63–1.87, pointing to the same mechanistic origins across all complexes—two excited ytterbium donors cooperatively sensitising one terbium acceptor, via the upconverted quasi-virtual Yb_2^{**} excited state. Inspection of the UC quantum yield across the series of complexes reveals that two factors affect the efficiency of these systems. First, is the variation of the donor-acceptor ratio. The UCQY of the $D_{\text{Ln}}:D_S:H_L$ complexes increase with substitution of Yb for Tb, giving an UCQY of 1.0×10^{-7} for $\text{Tb}_1\text{Yb}_8 D_{\text{Ln}}:D_S:H_L$ which increases over tenfold for Tb_4Yb_5 to 1.1×10^{-6} . This is also borne out for the fully deuterated $D_{\text{Ln}}:D_S:D_L$ systems (cf. 6.0×10^{-7} for Tb_1Yb_8 vs. 2.8×10^{-6} for Tb_4Yb_5), conclusively

demonstrating that having a large number of donor atoms does not produce the most efficient systems. Instead, a Yb/Tb ≈ 1 gives the largest quantum yield in this class of complexes.^[10d,11a] This is likely due to the presence of a higher local concentration of Tb acceptors in the Tb_3Yb_6 and Tb_4Yb_5 complexes, coupled with the fact that Tb $\rightarrow$ Yb energy transfer acts as a deactivation pathway for the Tb excited state, whereby more ytterbium atoms have a deleterious effect on the UCQY. The second factor affecting the efficiency of the UC emission is the level of deuteration of the complexes. It can be clearly seen that there is a significant increase in the UCQY for the fully deuterated ($D_{\text{Ln}}:D_S:D_L$) systems in comparison to the partially deuterated ($D_{\text{Ln}}:D_S:H_L$) congeners. For example, the efficiency is increased in the Tb_1Yb_8 complexes from 1.0×10^{-7} to 6.0×10^{-7} when substituting Acac for Acac- d_8 .

This behaviour is mirrored by the other complexes and can be rationalised in the decreased probability of multi-phonon quenching of Yb by ligand CD oscillators compared to CH oscillators. In general, the trend is an approximately threefold increase in the UCQY efficiency in the fully deuterated systems. Inspection of these UCQY values against τ_{Yb} of conventional downshifted photoluminescence spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$) shows a strong correlation; the lifetime of ytterbium is increased from ca. 17 μs in the ($D_{\text{Ln}}:D_S:H_L$) complexes to $> 40 \mu\text{s}$ for the best performing $\text{Tb}_4\text{Yb}_5 (D_{\text{Ln}}:D_S:D_L)$ complex. This is as expected, as a longer τ_{Yb} increases the probability of reaching the doubly excited state capable of CS of the Tb excited state, with a concomitant increase in the UCQY.

To further investigate the CSUC of the nona-nuclear complexes and the possibility and efficiency of cooperative sensitisation, we prepared a combinatorial library of complexes with different molar fractions of Tb, Yb, and Y ions. The Y ions play the role of a spectroscopically silent Ln surrogate, being considered as chemically equivalent to Ln atoms of the second part of the Ln series with a similar ionic radius,^[28] and allowing to investigate the possible effect of self-quenching of Yb and Tb cations. With nine places to be occupied by one of the lanthanide ions, the complex can contain 55 different compositions of Ln ions ($[\text{Tb}_x\text{Yb}_y\text{Y}_z\text{Ln}_{16}(\text{OD})_{10}](\text{OD})$ with x, y and z integers and $x + y + z = 9$) and therefore, we prepared 55 different samples by mixing $x/9 \text{ TbCl}_3 \cdot 6 \text{ D}_2\text{O}$, $y/9 \text{ YbCl}_3 \cdot 6 \text{ D}_2\text{O}$, $z/9 \text{ YCl}_3 \cdot 6 \text{ D}_2\text{O}$, Et_3N , and Acac in the proportions used for the synthesis. We subsequently measured their UCL decay kinetics at the $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Tb transition ($542 \pm 10 \text{ nm}$) upon excitation of the $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ Yb transition (980 nm) on a time-resolved fluorescence plate reader system (Figures 5a, S40 and Table S41).

As expected, complexes without Tb or Yb did not show UCL at 542 nm. All other mixtures showed significant UCL, including the ones that contained only 1/9 of Yb. Although a single Yb is not expected to sensitise Tb, the statistical distribution of the three lanthanide ions results in a distribution of complexes with different amounts of Tb, Yb, and Y, resulting, for $y = 1$ in more than 26% of complexes with $y > 1$ (see Supporting Information, Section S2 for discussion of the lanthanide ion distributions inside the complexes). The UCL decay curves clearly show that both UCL intensities (Fig-

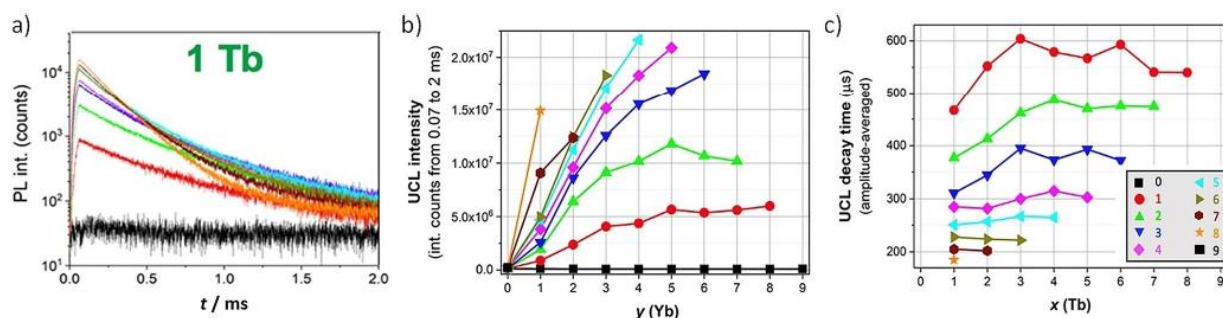


Figure 5. a) Temporal emission profile ($\lambda_{em}=542\pm 10$ nm) of the $[\text{TbYb}_y\text{Y}_z(\text{acac})_{16}(\text{OD})_{10}]^+$ ($y+z=8$) complexes in CD_3OD ($\lambda_{exc}=980$ nm, excitation for 60 μs , the color code for the value of y is given in Figure 4c). b) CL UC intensities of $[\text{Tb}_x\text{Yb}_y\text{Y}_z(\text{acac})_{16}(\text{OD})_{10}]^+$ ($x+y+z=9$) complexes in CD_3OD as a function of increasing y Yb proportion (the color code for x is given in the inset of Figure 5c). c) Amplitude-averaged decay times of $[\text{Tb}_x\text{Yb}_y\text{Y}_z(\text{acac})_{16}(\text{OD})_{10}]^+$ ($x+y+z=9$) in CD_3OD as a function of the x Tb proportion (the color code for y is given in the inset).

ure 5b) and decay times (Figure 5c) are dependent on both x and y .

Despite the distribution of complexes, it could have been expected that the UCL intensity increases with the amount of Yb ions because the probability of sensitising Tb acceptors increases with the number of surrounding Yb donors.^[1a,11b] However, the UCL intensities (Figures 5a and b) clearly increased with both the number of Yb and Tb ions and were highest for similar amounts of Yb and Tb (maxima for $3 < x < 6$ and $6 > y > 3$, $z=0$), which means that both equally influenced the UCL intensity. When normalising the distribution of complexes with x and y , one can also find that the highest intensities can be expected for x and y values between 3 and 6 (see Supporting Information, Section S5 and Figure S42–S47 for discussion of the distributions). This assumes identical chemical reactivity between the three rare earth metals and within the nine coordination sites, and while not strictly true,^[29] holds true as a first approximation in modelling the chemical compositions of the complexes.

Because luminescence decay times are concentration-independent, they can provide further insight into the influence of Tb and Yb on the UCL of the different nona-nuclear complexes. All decay curves (after the 60 μs excitation pulse) were fitted with a bi-exponential decay function (two different emitting Tb species). The full set of data is presented in Table S41, while Figures 5b and c display the amplitude-averaged UC decay times as a function of y and x . A general trend is that the higher the amount of Yb, the more important is the short decay component and the shorter the average decay time. Despite the statistical distribution of the actual number of ions for each molar proportion (x , y , and z), the UCL decay curves clearly show the transition from one single species (with a long lived mono-exponential UCL decay) for one Yb to another single species (emitting one short lived mono-exponential UCL decay) for 8 Yb. All other samples ($y=2$ to 7) show a double-exponential decay composed of both the long and short components. The decreasing Tb decay time with increasing Yb amount can be the result of an increased probability of Tb-to-Yb energy transfer associated to an increase of non-radiative energy pathways. Another trend is that the average Tb decay time is approximately independent of Tb (x) (Figure 5c) for x and

$y \geq 2$. The x -independent decay time for each y means that the presence of Y atoms does not influence the UC efficiency and that quenching by non-radiative energy losses associated to intramolecular Tb-to-Tb energy transfer, as often invoked in doped solids,^[30] does not occur. The detailed UCL decay analysis of the entire library of 55 Tb-Yb-Y nona-nuclear complexes within a single microplate fluorescence experiment revealed that the UCL intensity is equally dependent on the number of Tb and Yb ions. Furthermore, the efficiency of sensitising a Tb acceptor by two Yb donors can be tuned via y (the amount of Yb). Notably, such experiments were only possible due to the outstanding molecular UCL brightness of the nona-nuclear Yb-Tb-Y complexes and their very simple preparation and good stability over a few hours after preparation.

Conclusion

We have prepared a coherent series of homo- and hetero-nona-nuclear complexes and investigated their solution-state properties. The diamagnetic yttrium complex was probed by NMR spectroscopy and computational investigations, revealing that the complex retains its solid-state structure and symmetry in solution. Low temperature experiments expose the prevalence of diastomeric and enantiomeric pairs (($\Delta\Delta$), ($\Delta\Delta$), ($\Delta\Delta$), ($\Delta\Delta$)) in the slow-exchange regime, corresponding to low-symmetry complexes. Studies of the upconversion properties of the Yb₉ cluster in CD₃OD gave rise to an emission band at 503 nm upon irradiation of 980 nm, corresponding to the cooperative luminescence upconversion, the first time such a phenomenon has been observed in solution. The hetero-nonanuclear complexes Tb₄Yb₅ exhibited cooperative sensitisation upconversion arising from energy transfer from a doubly excited state of Yb to sensitise Tb. The study of a library of complexes with varying donor-acceptor ratios concludes that the most efficient systems are those containing an average ratio close to one. These results coupled with the use of highly deuterated complexes demonstrated that the Yb₅Tb₄ (D_{LH}:D_S:D_L) compound presents the most efficient molecular UC in solution to date.

Acknowledgements

Financial support is gratefully acknowledged (LJC and RCK) from the French Ministère de l'Éducation Nationale et de la Recherche, the French Canada Research Fund (KS), Frontier Research in Chemistry Foundation (LabEx CSC, ANR-10-LABX-0026-CSC), and the French National research agency (LAPIN project n° ANR-20-CE09-0021-02; LUCAS project n° ANR-19-CE29-0014-01). NH and LFS thank University of Rouen Normandy, INSA Rouen Normandy, the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), European Regional Development Fund (ERDF), Labex SynOrg (ANR-11-LABX-0029), Carnot Institute I2C, XI-Chem graduate school (ANR-18-EURE-0020 XL CHEM), Region Normandie, ANR (LAPIN project n° ANR-20-CE09-0021-02), European Commission (Horizon 2020—MSCA-IF) for financial support. ARR and CPI thank Centro de Computación de Galicia (CESGA) for providing the computer facilities and the Ministerio de Ciencia e Innovación (Grant PID2019-104626GB-I00).

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: cooperative luminescence · cooperative sensitization · lanthanide clusters · upconversion

- [1] a) F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–173; b) D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 235–242.
- [2] a) G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, X. Chen, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5161–5214; b) C. Duan, L. Liang, L. Li, R. Zhang, Z. P. Xu, *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 192–209; c) S. Wen, J. Zhou, K. Zheng, A. Bednarkiewicz, X. Liu, D. Jin, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2415.
- [3] a) B. Zhou, L. Yan, J. Huang, X. Liu, L. Tao, Q. Zhang, *Nat. Photonics* **2020**, *14*, 760–766; b) B. Tian, A. Fernandez-Bravo, H. Najafiaghdam, N. A. Torquato, M. V. P. Altoe, A. Teitelboim, C. A. Tajon, Y. Tian, N. J. Borys, E. S. Barnard, M. Anwar, E. M. Chan, P. J. Schuck, B. E. Cohen, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3082.
- [4] a) C. Lee, E. Z. Xu, Y. Liu, A. Teitelboim, K. Yao, A. Fernandez-Bravo, A. M. Kotulska, S. H. Nam, Y. D. Suh, A. Bednarkiewicz, B. E. Cohen, E. M. Chan, P. J. Schuck, *Nature* **2021**, *589*, 230–235; b) B. Zhou, B. Tang, C. Zhang, C. Qin, Z. Gu, Y. Ma, T. Zhai, J. Yao, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1174; c) F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 968–973; d) Y. Wu, J. Xu, X. Qin, J. Xu, X. Liu, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 2022.
- [5] a) A. Domínguez, B. Suarez-Merino, F. Cerio, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 766–779; b) D. Bobo, K. J. Robinson, J. Islam, *Pharm. Res.* **2016**, *33*, 2373–2387.
- [6] A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickens, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 493–504.
- [7] M. Haase, H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5808–5829; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5928–5950.
- [8] a) A. M. Nonat, L. J. Charbonnière, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *409*, 213192; b) W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334–340.
- [9] a) J. Kalmbach, C. Wang, Y. You, C. Förster, H. Schubert, K. Heinze, U. Resch-Genger, M. Seitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18804–18808; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 18966–18970; b) J. T. Mo, Z. Wang, P. Y. Fu, L. Y. Zhang, Y. N. Fan, M. Pan, C. Y. Su, *CCS Chem.* **2020**, *2*, 729–738.
- [10] a) B. Goleosorkhi, H. Nozary, A. Fürstenberg, C. Piguet, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 1279–1296; b) L. J. Charbonnière, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 8566–8570; c) B. Goleosorkhi, A. Fürstenberg, H. Nozary, C. Piguet, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6876–6885; d) B. Goleosorkhi, S. Naseri, L. Guénée, I. Taarit, F. Alves, H. Nozary, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15326–15334; e) A. Nonat, S. Bahamyrou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568–1576.
- [11] a) B. Goleosorkhi, H. Nozary, L. Guénée, A. Fürstenberg, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15172–15176; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15392–15396; b) A. Nonat, C. F. Chan, T. Liu, C. Platas-Iglesias, K.-L. Wong, L. J. Charbonnière, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11978.
- [12] a) N. Souri, P. Tian, C. Platas-Iglesias, K.-L. Wong, A. Nonat, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1456–1459; b) R. C. Knighton, L. K. Soro, A. Lecointre, G. Pilet, A. Fateeva, L. Pontille, N. Hildebrandt, L. Francés-Soriano, L. J. Charbonnière, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 53–56.
- [13] I. Roy, A. Garci, Y. Beldjoudi, R. M. Young, D. J. Pe, M. T. Nguyen, P. J. Das, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13600–13609.
- [14] F. Auzel, D. Meichenin, F. Pellé, P. Goldner, *Opt. Mater.* **1994**, *4*, 35–41.
- [15] a) D. A. Gállico, J. S. Owens, F. A. Sigoli, M. Murugesu, *ACS Nano* **2021**, *15*, 5580–5585; b) J. Wang, Y. Jiang, J.-Y. Liu, H.-B. Xu, Y.-X. Zhang, X. Peng, M. Kurmoo, S. W. Ng, M.-H. Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22368–22375; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 22542–22549.
- [16] D. Guettas, C. M. Balogh, C. Sonnevile, Y. Malicet, F. Lepoivre, E. Onal, A. Fateeva, C. Reber, D. Luneau, O. Maury, G. Pilet, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3932–3938.
- [17] D. H. Moseley, S. E. Stavretis, K. Thirunavukkuarasu, M. Ozerov, Y. Cheng, L. L. Daemen, J. Ludwig, Z. Lu, D. Smirnov, C. M. Brown, A. Pandey, A. J. Ramirez-Cuesta, A. C. Lamb, M. Atanasov, E. Bill, F. Neese, Z.-L. Xue, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2572.
- [18] S. Petit, F. Baril-Robert, G. Pilet, C. Reber, D. Luneau, *Dalton Trans.* **2009**, 6809–6815.
- [19] For the sake of simplicity only the ($\Delta\Lambda$) and ($\Delta\Delta$) structures were calculated.
- [20] G. D. R. Napier, J. D. Neilson, T. M. Shepherd, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *31*, 328–330.
- [21] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1542–1548.
- [22] R. C. Benson, H. A. Kues, *Phys. Med. Biol.* **1978**, *23*, 159–163.
- [23] J. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581–2584.
- [24] N. Weibel, L. C. Charbonnière, M. Guardigli, A. Roda, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4888–4896.
- [25] a) E. Nakazawa, S. Shionoya, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *25*, 1710–1712; b) W. P. Qin, Z.-Y. Liu, C.-N. Sin, C.-F. Wu, G.-S. Qin, Z. Chen, K.-Z. Zheng, *Light: Sci. Appl.* **2014**, *3*, e193.
- [26] L. Zhang, J. Yang, Z. Zhang, H. Yu, W. Pan, *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 9278–9282.
- [27] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729–2755.
- [28] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 752–767.
- [29] N. Dalla-Favera, J. Hamacek, M. Borkovec, D. Jeannerat, G. Ercolani, C. Piguet, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9312–9322.
- [30] a) F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, *Opt. Mater.* **2003**, *24*, 103–109; b) F. Auzel, *J. Lumin.* **2002**, *100*, 125–130.

Manuscript received: September 27, 2021

Revised manuscript received: November 5, 2021

Accepted manuscript online: November 8, 2021

Version of record online: December 10, 2021

Upconversion in a d–f [RuYb₃] Supramolecular Assembly

Richard C. Knighton,* Lohona K. Soro, Waygen Thor, Jean-Marc Strub, Sarah Cianfèrani, Yves Mély, Marc Lenertz, Ka-Leung Wong, Carlos Platas-Iglesias, Frédéric Przybilla, and Loïc J. Charbonnière*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>

Read Online

ACCESS |



Metrics & More

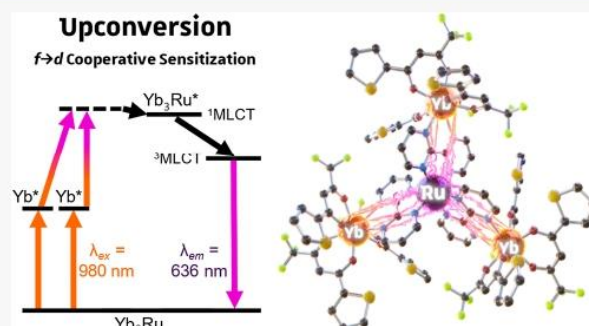


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: We have prepared a hetero-tetrametallic assembly consisting of three ytterbium ions coordinated to a central [Ru(bpm)₃]²⁺ (bpm = 2,2'-bipyrimidine) motif. Irradiation into the absorption band of the peripheral ytterbium ions at 980 nm engenders emission of the ³MLCT state of the central [Ru(bpm)₃]²⁺ core at 636 nm, which represents the first example of f → d molecular upconversion (UC). Time-resolved measurements reveal a slow rise of the UC emission, which was modeled with a mathematical treatment of the observed kinetics according to a cooperative photosensitization mechanism using a virtual Yb centered doubly excited state followed by energy transfer to the Ru centered ¹MLCT state.



INTRODUCTION

Efficiently piling up photons in molecular or supramolecular assemblies to generate upconversion (UC)^{1–3} in solution, particularly in water,⁴ is still a challenge of modern chemistry. Since the pioneering work of Piguet and co-workers in 2011,⁵ only few examples have been reported,^{6–10} but this burgeoning field sees each new iteration as a step forward toward better molecular UC devices. Except for the rare case of molecular UC based on triplet–triplet annihilation (TTA) with organic dyes,¹¹ all examples rely on successive ascendances of the energy ladder using long-lived d–d or f–f electronic transitions, sometimes using indirect excitation by an organic near-infrared (NIR) absorbing dye.^{12,13} This is typically the case for the Cr to Er energy transfer in hetero-trinuclear [Cr₂ErL₃] helicates,⁵ for solution-state Yb to Tb^{13,14} and Yb to Er^{14–16} UC within hetero-polynuclear assemblies, or for Yb to Cr in solid mixtures.¹⁷ Interestingly, Howard and Turshatov reported an atypical case of UC using Yb sensitizers generating TTA by energy transfer from the Yb excited state to the triplet level of a rubrene annihilator.¹⁸ Although the system could not be considered as a single molecular entity *stricto sensu*—with no covalent or supramolecular interactions between the Yb complex and rubrene—this judicious choice allowed for the UC emission of rubrene at 559 nm upon excitation of Yb at 980 nm, through collisional energy transfer from Yb to the rubrene triplet state.

In our search for improved molecular UC devices, we hypothesized that a metal-based charge transfer transition might be of interest to increase UC efficiency. In contrast to Laporte's forbidden d–d and f–f transitions, metal to ligand or ligand to metal charge transfer transitions (MLCT and LMCT, respectively) are allowed transitions and feature broad

absorption (and emission) bands with large absorption cross sections reaching several thousands of M^{−1}·cm^{−1}. This compares favorably with Tb which has forbidden absorptions where typically $\epsilon < 1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.¹⁹ In addition, some of these complexes exhibit high luminescence quantum yields for metals such as Ru(II),²⁰ Ir(III),^{21,22} or Pt(II)^{23,24} and have applications in photocatalysis.²⁵ As the absorption arises from ¹CT bands, the heavy atom effect facilitates intersystem crossing to the ³CT state, and the emission is significantly shifted from the absorption (*i.e.*, large pseudo-Stokes' shift). As an example, the absorption spectrum of the archetypical photoactive transition-metal complex [Ru(bipy)₃]²⁺ (bipy = 2,2'-bipyridine) has an absorption maximum at 452 nm, with a molar absorption coefficient of 14,000 M^{−1}·cm^{−1} and a full width at half maximum (FWHM) of 2300 cm^{−1}, while the emission is observed as a broad band centered around 630 nm.²⁶ Within the frame of Förster's theory of dipole–dipole energy transfer,²⁷ the energy transfer rate constant, k_{ET} , is proportional to the overlap integral J between the donor emission spectrum, $I_{\text{D}}(\lambda)$, normalized to unity, and the acceptor absorption spectrum, defined by $\epsilon(\lambda)$.

$$k_{\text{ET}} \propto J = \int \frac{I_{\text{D}}(\lambda)}{I_{\text{D}}(\lambda)} \epsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (1)$$

Received: May 11, 2022



ACS Publications

© XXXX American Chemical Society

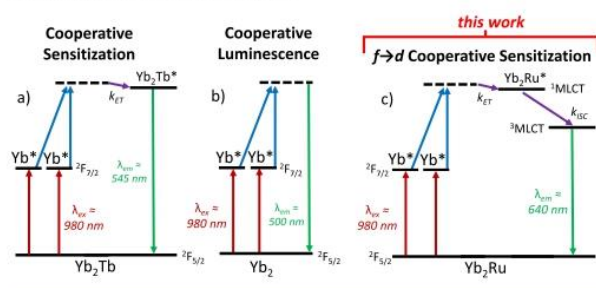
A

<https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX–XXX

$$\overline{I_D(\lambda)} = \frac{I_D(\lambda)}{\int I_D(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

Hence, the larger the $\epsilon(\lambda)$ values and the FWHM of the absorption band of the acceptor, the more efficient the energy transfer. The role of Yb as an energy relay in UC devices remains enigmatic, considering that Yb has only a single excited state at ca. 980 nm for the $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ electronic transition. In the presence of energy acceptors possessing energy levels in the NIR, as for Er for example,²⁸ Yb* can act as an energy donor, transferring its energy step-by-step to the acceptor, as is the case in energy transfer upconversion (ETU) processes. However, Yb can surprisingly also be an efficient sensitizer even if the acceptor does not possess isoenergetic levels. The case of Tb cooperative sensitization (CS)⁴ is a prototypical example in which two Yb excited states cooperatively transfer their energy to a single Tb acceptor (Scheme 1a). Even more surprising, solid-state clusters

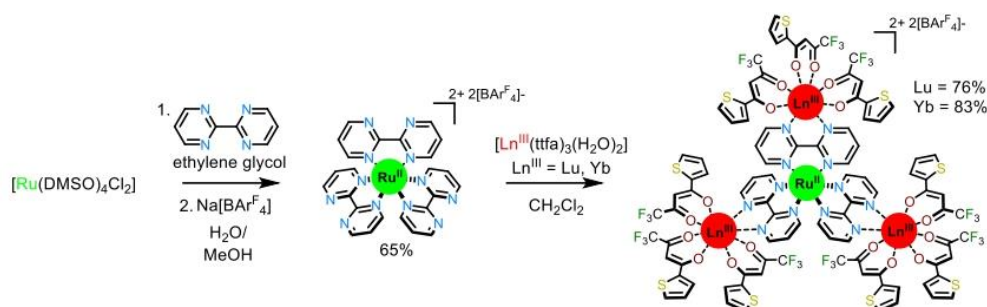
Scheme 1. Representation of the ETU Process; (a) CS UC in Polynuclear Yb/Tb Clusters; (b) Cooperative Luminescence (CL) of Yb; (c) Proposed $f \rightarrow d$ CS in Polynuclear Yb/Ru Complex



(envisaged as polynuclear assemblies in a general sense²⁹) of Yb are prone to generate cooperative luminescence according to the diagram depicted in Scheme 1b.³⁰

Capitalizing on the success of CS of Tb by Yb in heteropolynuclear clusters,^{30,31} we hypothesized that heteropolynuclear species comprising Yb complexes associated to a metal complex exhibiting an MLCT transition should be of interest to design new UC devices (Scheme 1c). Here, we report on the synthesis and characterization of $[(Ru(bpm)_3)(LnL_3)_3][BAR^F_4]_2$ hetero-tetranuclear d-f complexes (hereafter referred to as **RuLn₃**), in which three LnL₃ entities (Ln = Yb or Lu, L = tffa = thenoyltrifluoroacetylacetonate) are linked to a Ru center by a bridging 2,2'-bipyrimidine (bpm) ligand^{32,33}

Scheme 2. Schematic Representation of the Synthesis of the RuLn₃ Heteropolynuclear Complexes



B

<https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX–XXX

(Scheme 2) using a weakly coordinating $[BAR^F_4]$ (tetrakis-(3,5-bis-(trifluoromethyl)phenyl)borate) anion. A full spectroscopic analysis of the up- and downshifting energy transfer processes is presented, revealing the first example of $f \rightarrow d$ upconverting molecular device in solution.

RESULTS AND DISCUSSION

The initial $[Ru(bpm)_3][BAR^F_4]_2$ complex was prepared using a modified procedure³⁴ reported for the synthesis of the $[Ru(bpm)_3]Cl_2$ complex, followed by anion metathesis using $Na[BAR^F_4]$ in $H_2O/MeOH$ (Scheme 2, Figures S1–S9).³⁵ Crystallization of the complex from a concentrated CH_2Cl_2 solution afforded single crystals suitable for X-ray diffraction (XRD) analysis (Figure 1).

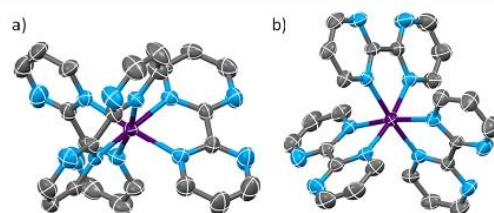


Figure 1. X-ray crystal structure of the $[Ru(bpm)_3]^{2+}$ complex perpendicular to (a) and along (b) the main pseudo- C_3 axis; ellipsoids plotted at the 50% probability level, H-atoms and counter ions omitted for clarity (CCDC no. 2171569).

The solid-state structure of the complex comprises one $[Ru(bpm)_3]^{2+}$ entity together with two $[BAR^F_4]^-$ anions, lacking any significant interaction between the complex and non-coordinating counter ions. The pseudo-octahedral $[Ru(bpm)_3]^{2+}$ core consists of κ^2 coordination of the three bpm moieties by one nitrogen atom from each of the pyrimidine rings. The mean Ru–N bond lengths are 2.07(1) Å (cf. 2.055 Å in the related $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ complex³⁶). In the bpm ligands, the two pyrimidine rings are almost coplanar with only 1.2(6)° between the planes of the two rings, which contrast with $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ (mean angle of 5.9° between the rings), the latter being imparted by steric repulsion between the hydrogen atoms in the 3 and 3' positions. In order to question the distortion of the complex away from a perfect octahedron, the twist angle, ω , which defines the extent to which the two tripods formed by three N atoms related by the pseudo- C_3 axis has been rotated about the threefold axis,³⁷ was measured. It amounts to 51.5(6)°, pointing to a slight distortion from the perfect octahedron ($\omega = 60^\circ$) toward a trigonal prismatic conformation, similar to $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ ($\omega = 51.9^\circ$).³⁶

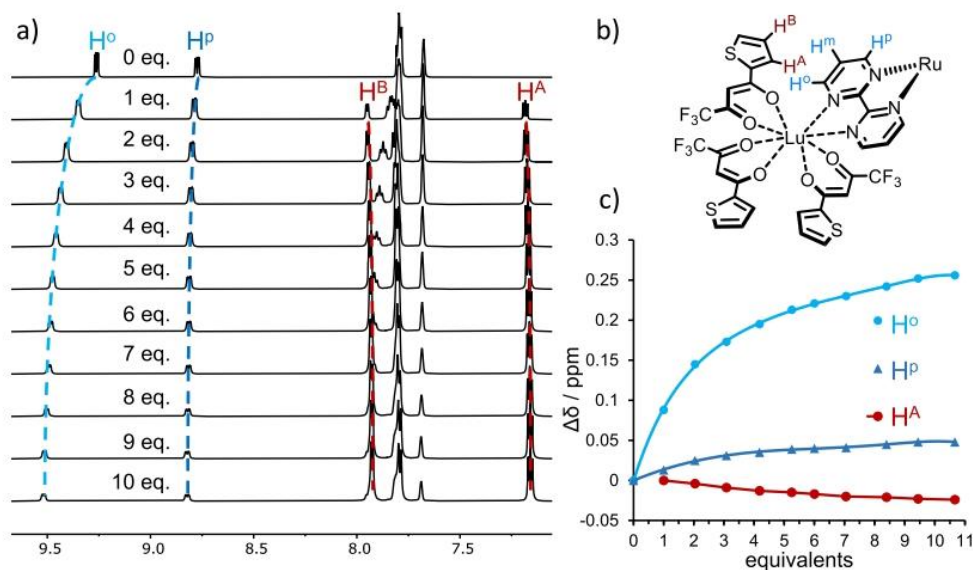
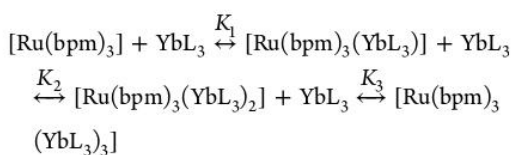


Figure 2. (a) ^1H NMR titration of $[\text{Ru}(\text{bpm})_3][\text{BARF}]_2$ by $[\text{LuL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (400 MHz, 298 K). (b) Numbering scheme. (c) Evolution of the proton chemical shifts as a function of equivalents of $[\text{LuL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Interestingly, the two *exo* nitrogen atoms of each bpm ligands point outward and are perfectly suited as bidentate ligands for bridging coordination to $\text{LnL}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ entities.^{38–41}

In order to examine the possible coordination to form LnL_3 complexes, a ^1H NMR titration experiment was performed in which the ^1H NMR spectra of a solution of $[\text{Ru}(\text{bpm})_3]^{2+}$ were measured upon addition of increasing quantities of the diamagnetic $[\text{LuL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex. From Figure 2, one can observe the three aromatic protons of the bpm ligands in the *ortho*-, *meta*-, and *para*- positions from the external coordinating nitrogen atoms (Figure 2b) are subject to downfield shift in the presence of increasing amounts of the Lu complex. These data suggest the gradual formation of mono-, bis-, and tris-adducts of Lu with the Ru complex according to the model



In which K_i represents the stepwise association constants. The shift is particularly marked for H^o , which is proximate to the coordinated Lu ion. The gradual evolution of the chemical shifts points to a rapid kinetic exchange between the different species present in solution, but considering the very smooth evolution of the chemical shifts, it was not possible to fit the data with the three successive binding constants K_1 , K_2 , and K_3 .

Similar titration experiments were run in CD_2Cl_2 at 298 K and at 243 K, showing the same fluxional behavior (Figures S10, S11). Additionally, the incorporation of 4 Å molecular sieves at the end of the titration induced further shift of the signals, indicating a displacement of the equilibrium towards the hetero-polynuclear species upon sequestration of competitive H_2O ligands. A ^1H – ^1H ROESY experiment exhibited dipolar couplings between the *ortho* proton H^o of the bpm ligands and H^b of the thiophene moieties, confirming the

spatial proximity of LuL_3 to the bpm ligands, as expected upon complexation (Figure S12).

The $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{LnL}_3)_3][\text{BARF}_4]_2$ complexes were then isolated in 76 and 83% yields for $\text{Ln} = \text{Lu}$ and $\text{Ln} = \text{Yb}$, respectively, from a combination of $[\text{Ru}(\text{bpm})_3][\text{BARF}_4]_2$ and three equivalents of $[\text{LnL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexes in anhydrous CD_2Cl_2 and in the presence of molecular sieves (Scheme 2). The complexes were analyzed by NMR spectroscopy (Figures S13–S15, S17, and S18), elemental analysis, infrared spectroscopy (see Supporting Information, Section S2.1), and high-resolution electrospray mass spectrometry (Figures 3, S16, and S19).

The mass spectra of the RuYb_3 assemblies show monocationic peaks for the $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{YbL}_3)_3][\text{BARF}_4]^+$ fragment, centered at $m/z = 3947.8923$ Da, in addition to characteristic peaks corresponding to the $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{YbL}_3)]^+$ – $[\text{BARF}_4]^+$ and $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{YbL}_3)_2][\text{BARF}_4]^+$ complexes (Figure 3a). Similarly, the spectra of the RuLu_3 analogue (Figure S16) also displayed a strong peak corresponding to the $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{LuL}_3)_3][\text{BARF}_4]^+$ species at $m/z = 3953.8537$, together with peaks corresponding to the loss of one or two $(\text{LuL}_3)_3$ entities. Both samples gave excellent agreement of the molecular ion with the theoretical isotopic distributions (Figure 3b).

Considering our unsuccessful efforts to obtain the solid state structure of the heteronuclear complex by X-ray crystal diffraction, density functional theory (DFT) calculations were used to gain insights into the structural and electronic properties of $[\text{Ru}(\text{bpm})_3]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{LnL}_3)_3]^{2+}$. The average Ru–N distance calculated for $[\text{Ru}(\text{bpm})_3]^{2+}$ (2.094 Å) is in good agreement with the experimental value observed in the solid state (2.07 Å). The Ru–N coordination remains very similar in the $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{YbL}_3)_3]^{2+}$ entity, which displays a nearly undistorted C_3 symmetry with Ru–N distances of 2.089 and 2.100 Å. The three Yb^{3+} ions define the vertices of an equilateral triangle with Yb–Yb distances (edges) of 10.88 Å and the Ru^{2+} ion placed at the center of the triangle with Ru–Yb distances of 6.28 Å (Figure 4).

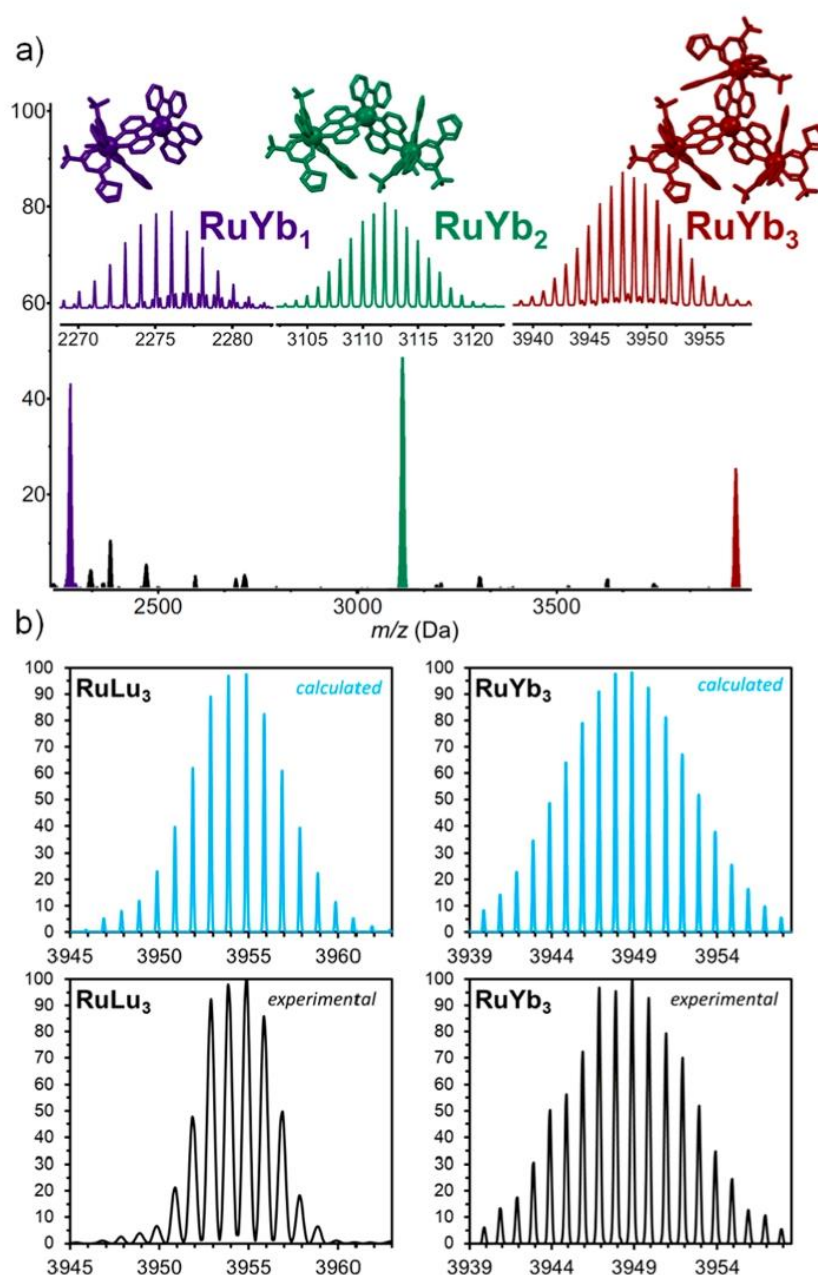


Figure 3. (a) HR-ES/MS spectrum of RuYb₃ in CH₃CN with expansions of the three main peaks corresponding to [Ru(bpm)₃(YbL₃)] [BAR^F₄]⁺ (violet), [Ru(bpm)₃(YbL₂)] [BAR^F₄]⁺ (green), and [Ru(bpm)₃(YbL₃)] [BAR^F₄]⁺ (red) species. (b) Comparison of the measured *vs* simulated spectra for the [Ru(bpm)₃(LnL₃)] [BAR^F₄]⁺ ions [Ln = Lu (left), Yb (right)].

The UV–vis absorption spectrum of [Ru(bpm)₃][BAR^F₄]₂ in CH₃CN displays a strong absorption band ($\lambda = 332$ nm, $\epsilon = 13,000$ M⁻¹.cm⁻¹) attributed to $\pi^* \leftarrow \pi$ transitions centered on the bpm moieties. In the visible region, a broad absorption band is observed with maximum at 454 nm ($\epsilon = 7100$ M⁻¹.cm⁻¹, Figure 5) with a shoulder at *ca.* 420 nm, attributed to the Ru(II) to bpm ¹MLCT absorption. Upon excitation into this absorption at 450 nm, a broad and featureless emission band is observed, with a maximum at 635 nm. This is ascribed to the ³MLCT emission band and displays a relatively modest luminescence quantum yield of 0.3%, with an excited state

lifetime of 80 ns in an aerated anhydrous CH₃CN solution (Table 1). Interestingly, one notes that the corresponding excitation spectrum does not exactly match with the absorption spectrum in this visible domain; the high energy tail of the ¹MLCT band, from *ca.* 400 to 440 nm, is less efficient at sensitizing the ³MLCT emission at 636 nm. Polarized emission studies on the related [Ru(bipy)₃]²⁺ complex showed that the main contribution in the emission spectrum at room temperature arises from an emission polarized perpendicular to the principal C₃ axis of the molecule,⁴² while absorption comprises two main contributions leading to two possible

D

<https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX–XXX

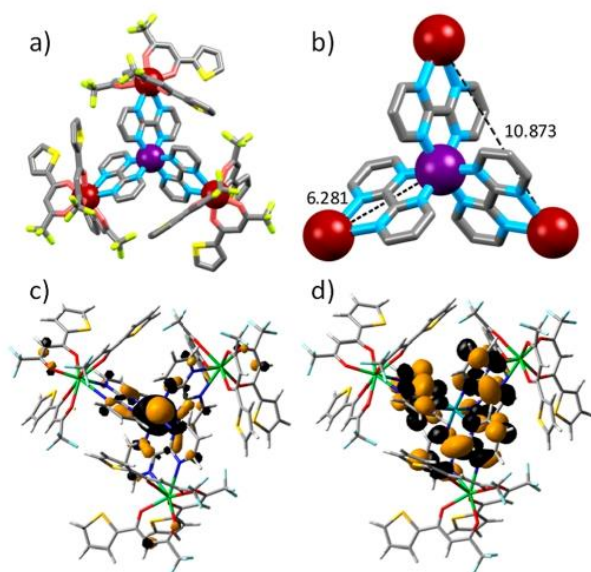


Figure 4. (a) DFT optimized geometry of the RuYb_3 complex. (b) Hetero-tetrametallic core with annotated Ru–Yb and Yb–Yb bond distances (H-atoms omitted for clarity). (c) Isosurface of the highest occupied molecular orbital (HOMO) – 6. (d) Isosurface of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) (0.02 a.u.).

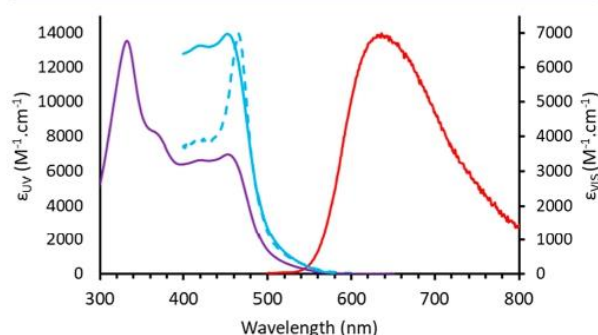


Figure 5. Absorption spectra of $[\text{Ru}(\text{bpm})_3][\text{BARF}_4]_2$ (purple solid line, left y-axis, $c = 5.6 \times 10^{-5} \text{ M}$) with an expansion of the $^1\text{MLCT}$ (blue solid line, right y-axis) and normalized excitation (blue dashed line, $\lambda_{\text{em}} = 640 \text{ nm}$) and emission (red solid line, $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) spectra for the $[\text{Ru}(\text{bpm})_3][\text{BARF}_4]_2$ complex in anhydrous aerated CH_3CN .

emitting states, strongly dependent on the temperature.⁴³ By analogy, one may understand the presence of two different contributions in the excitation spectrum as arising from absorption of the $^1\text{MLCT}$ polarized along and perpendicular to the main C_3 axis for the high and low energy contributions, respectively.

Time-dependent DFT (TDDFT) calculations were used to rationalize the spectroscopic properties of $[\text{Ru}(\text{bpm})_3]^{2+}$ with the TPSSH functional, which was shown to provide good results for Ru(II) complexes.⁴⁴ The absorption spectrum calculated for this complex matches the experimental spectrum (Figure S22). The 10 lowest energy excited states are responsible for the absorption at wavelengths $>400 \text{ nm}$, with the analysis of the MOs contributing to each absorption confirming the MLCT character of the band. Indeed, these excited states are the result of excitations from HOMO and HOMO(−1,−2) to LUMO, LUMO(+1,+2), and LUMO + 3. The occupied orbitals contain a significant contribution of Ru d-orbitals ($>75\%$, Table S23), while LUMO to LUMO + 3 are centered on the bpm ligands ($\% \text{ Ru} < 6\%$). The absorption profile at wavelengths $>440 \text{ nm}$ is dominated by transitions to the double degenerate excited states 4 and 5 at 470 nm , which involve HOMO(−1,−2) $\rightarrow$ LUMO excitations, as well as excited states 7 and 8, which are dominated by HOMO(−1,−2) $\rightarrow$ LUMO(+1,+2) excitations. Inspection of the corresponding MOs (Figure S24, Table S25) shows that these excitations result in significant polarization perpendicular to the symmetry C_3 axis. Below 440 nm , the main absorption is calculated at 418 nm (excited state 10), which is the result of a HOMO $\rightarrow$ LUMO + 3 excitation. The HOMO is dominated by the contribution of a Ru 4d orbital directed along the C_3 axis, resulting in polarization along the latter. The calculated ground to excited state transition electric dipole moments support these qualitative observations (Table S26). The energy of the zero phonon line of the $^3\text{MLCT}$ state was estimated from the adiabatic transition energy obtained with the self-consistent field method (ΔSCF) corrected by the difference in zero-point vibrational energy of the singlet ground state.⁴⁵ The calculations afforded an energy of $17,288 \text{ cm}^{-1}$ (578 nm), in excellent agreement with the value estimated from the experimental emission spectrum ($17,860 \text{ cm}^{-1}$). TDDFT calculations evidence that the $^3\text{MLCT}$ state is mainly the result of a HOMO $\rightarrow$ LUMO excitation (88%), providing a somewhat higher energy for the $^3\text{MLCT}$ state ($17,963 \text{ cm}^{-1}$, 557 nm). This is expected, as the energies provided by TDDFT are vertical, while the ΔSCF method uses the relaxed geometries of both the ground singlet state and the excited triplet state. TDDFT calculations performed for RuYb_3 reveal a similar energy for the $^3\text{MLCT}$ state ($17,718 \text{ cm}^{-1}$, 564 nm), which is the result of a HOMO − 6 $\rightarrow$ LUMO excitation (76%). The LUMO is located mainly on the bpm ligands (93%), with a negligible contribution from Ru. On the contrary, HOMO − 6 displays a large contribution from Ru 4d orbitals (71%), as expected considering the nature of the $^3\text{MLCT}$ state (Figure 4c).

In order to investigate the degree of communication between the Ru(II) and Yb(III) moieties in the heteropolynuclear complex, a photoluminescence titration of $[\text{Ru}(\text{bpm})_3][\text{BARF}_4]_2$ by a $[\text{YbL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ solution in anhydrous

Table 1. Photophysical Properties of the Different Complexes Obtained in Anhydrous Aerated CH_3CN at 298 K

	$\epsilon_{\text{ligand}}/10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} (\lambda/\text{nm})$	$\epsilon_{\text{MLCT}} \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} (\lambda/\text{nm})$	$\epsilon_{\text{Yb}} \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{Yb}} \mu\text{s}^a$	$\tau_{\text{radYb}} \mu\text{s}$	$\tau_{\text{Ru}} \text{ ns}$	$\Phi_{\text{UC}}^b (\times 10^{-8})$
$[\text{Ru}(\text{bpm})_3]^{2+}$	1.3 (332)	7100 (454)				80	
RuYb_3	8.7 (267)	6500 (453)	21 (976 nm)	16	681		2.1
RuLu_3	10.0 (266)	7200 (453)					

^aExcitation at 455 nm using a NanoLed-455 from HORIBA Jobin Yvon Fluorolog. ^bExcitation at 980 nm ($P = 6.9 \text{ W}/\text{cm}^2$), using $[\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2]$ in water ($\Phi = 0.04$; $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) as reference for the calculation of the UC quantum yield.⁵⁰

E

<https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX–XXX

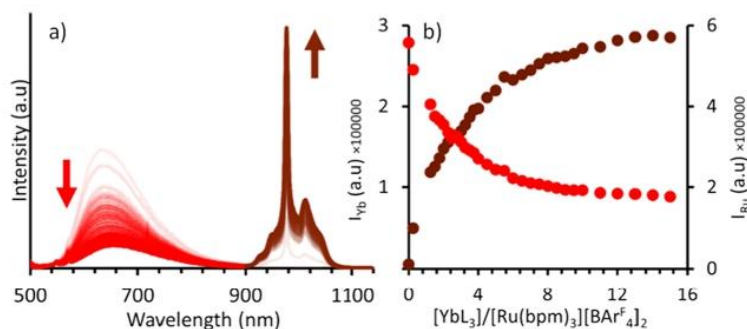


Figure 6. (a) Emission spectra of the Yb and the 3MLCT of Ru during the titration of $[Ru(bpm)_3][BAr^F_4]_2$ (1.23×10^{-4} M) by successive addition of a solution of $[YbL_3(H_2O)_2]$ (4.98 mM, anhydrous CH_3CN). (b) Evolution of the emission integral of the Yb (dark red) and the 3MLCT of the Ru (red) ($\lambda_{exc} = 488$ nm).

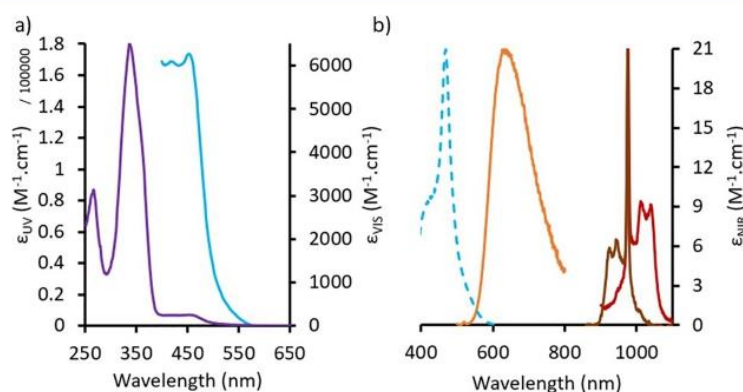


Figure 7. (a) Absorption spectra of the complex (purple solid line, left y-axis) with an expansion of the 1MLCT absorption (blue solid line, right y-axis, $c = 5.7 \times 10^{-6}$ M). (b) Absorption spectrum of Yb in the NIR (brown, $c = 1.81$ mM), normalized excitation spectrum (blue dashed line— $\lambda_{em} = 640$ nm), and emission spectra of Ru in the NIR/visible (orange, $\lambda_{exc} = 450$ nm) and Yb (dark red, $\lambda_{exc} = 450$ nm) spectra for the $[Ru(bpm)_3(YbL_3)_3][BAr^F_4]_2$ complex in anhydrous CH_3CN .

aerated CH_3CN was performed. The evolution of the emission spectra was monitored upon excitation into the 1MLCT absorption band ($\lambda_{exc} = 488$ nm) and is presented in Figure 6. Upon titration of the ytterbium complex, a decrease of the 3MLCT emission band with a concomitant appearance of the characteristic Yb NIR emission arising from the $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ transition was observed. This is indicative of a downshifting $Ru \rightarrow Yb$ energy transfer process (Figure S30),^{46–48} which deactivates the 3MLCT state. With the intensity changes observed during the titration, the efficiency of sensitization between the Ru and the Yb ($\eta_{Ru \rightarrow Yb^*}$) was determined to be 68% using eq 3⁴⁹

$$\eta_{Ru \rightarrow Yb} = 1 - \frac{\int I_{RuYb}(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F}{\int I_{Ru}(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F} \quad (3)$$

where the upper and lower parts of the right term are the integrated emission of Ru (measured from 500 to 900 nm) in presence and absence of Yb, respectively, assuming that the emission intensity at the end of the titration was that of the $RuYb_3$ species. This sensitization efficiency of 68% is considerably higher than other previously reported bimetallic Ru–Yb arrays (ca. 10%),^{33,46} with the presence of multiple Yb energy acceptors and the short Ru–Yb internuclear distance being a likely explanation.

Importantly, the Ru to Yb energy transfer efficiency is also related to the excited state lifetimes of the Ru in presence

(τ_{RuYb_3}) and absence (τ_{Ru}) of the Yb acceptor by the relationship

$$\eta_{Ru \rightarrow Yb} = 1 - \frac{\tau_{RuYb_3}}{\tau_{Ru}} \quad (4)$$

In this way, the excited state lifetime of Ru in the $RuYb_3$ complex can be estimated to be 26 ns, a lifetime that we could unfortunately not verify experimentally, due to the high concentration and optical density of the complex mandatory for its stability in solution.

Having investigated the spectroscopy of the in situ formed $RuLn_3$ edifice, the photophysical characterization of the isolated $RuLn_3$ complexes was performed (Figures 7, S31). The $RuYb_3$ complexes broadly retain the properties of the parent $[Ru(bpm)_3][BAr^F_4]_2$ complex. The UV absorption bands at 337 nm ($\epsilon = 180,000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) are significantly more intense owing to the overlap of the $\pi^* \leftarrow \pi$ transitions centered on the bpm moieties and the $\pi^* \leftarrow \pi$ ones of the L ligands.⁵¹ The 1MLCT absorption centered around 453 nm ($\epsilon = 6500 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) is largely unperturbed upon Yb complexation. This is borne out for the 3MLCT excitation and emission spectra ($\lambda_{em} = 636$ nm).

Once again, significant emission from the Yb(III) $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ transition ($\lambda_{em} = 977$ nm) is achieved via excitation of the ruthenium absorption band ($\lambda_{exc} = 450$ nm), with an excited state lifetime for Yb of 16 μs . The overly large optical density

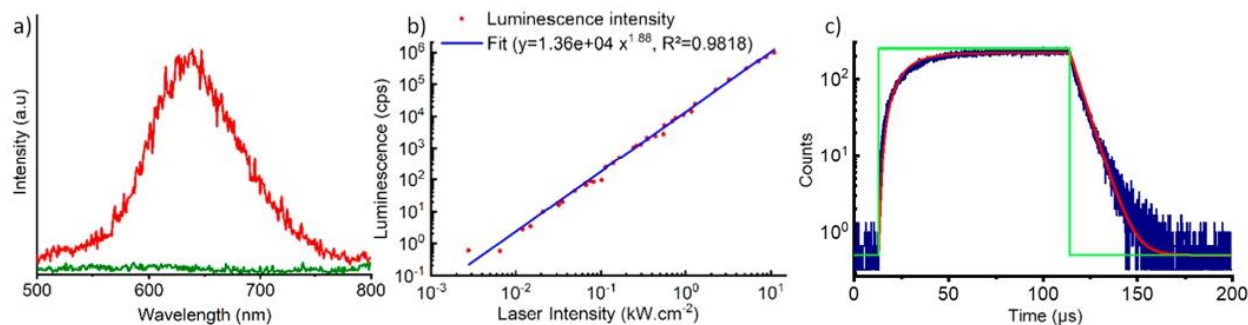


Figure 8. (a) UC emission of the $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{YbL}_3)_3][\text{BARF}_4]_2$ (red—0.39 mM) and $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{LuL}_3)_3][\text{BARF}_4]_2$ (green—0.39 mM) complexes in aerated anhydrous CH_3CN ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$, $P = 6.9 \text{ W/cm}^2$). (b) UC intensity as a function of the incident pump intensity in a log/log scale for $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{YbL}_3)_3][\text{BARF}_4]_2$. (c) Time-resolved rise and decay curves of the UC emission at $630 \pm 37 \text{ nm}$ upon time-gated excitation at 974 nm ($8.1 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (green line)) for a 1.3 mM solution of $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{YbL}_3)_3][\text{BARF}_4]_2$. The red line corresponds to the fit of the data and the green line to the periods during which the laser was turned on and off.

of the sample, required to preclude dissociation of the complex at low concentrations, impeded the measurement of the Ru excited state lifetime (ns range) with our setup. However, this can also be estimated to be 26 ns according to the titration.

From the NIR absorption spectra recorded for **RuYb₃** (Figure 7), the methodology of Werts and co-workers⁵² was applied to determine the radiative lifetime of Yb in the complex using eq 5

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = 2303 \frac{8\pi c n^2 \bar{\nu}^2}{N_A} \frac{g_l}{g_u} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (5)$$

$$\bar{\nu} = \frac{\int \bar{\nu} \times \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}} \quad (6)$$

where N_A is Avogadro's number, $\bar{\nu}$ is the barycenter of the transition (cm^{-1}), c is the speed of light in vacuum ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), n is the refractive index of the medium ($n_{\text{CH}_3\text{CN}} = 1.33$), $\epsilon(\bar{\nu})$ is the absorption spectrum of the transition ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), g_l and g_u are related to the degeneracies of the ground and excited states, respectively, and are equal to $2J + 1$ where $J = 7/2$ for g_l and $J = 5/2$ for g_u . A radiative lifetime of $681 \mu\text{s}$ was determined for Yb in the **RuYb₃** complex. The Yb centered luminescence quantum yield, $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{Yb}}$, could then be calculated to be 2.3% using eq 7

$$\Phi_{\text{Yb}}^{\text{Yb}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (7)$$

Finally, the overall quantum yield for emission of Yb upon excitation of Ru in the ¹MLCT absorption band Φ_{Ov} was calculated to be 1.6% with eq 8

$$\Phi_{\text{Ov}} = \eta_{\text{Ru} \rightarrow \text{Yb}^*} \Phi_{\text{Yb}}^{\text{Yb}} \quad (8)$$

Unfortunately, it was not possible to determine Φ_{Ov} by direct methods, the high optical density of the sample precluding its determination comparing with standard references.

The most striking observation in the photophysical characterization of the **RuYb₃** assembly arises from UC experiments *via* direct excitation of the ytterbium ions. Upon excitation at 980 nm into the $\text{Yb } ^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ absorption band, a broad structureless band is observed at 636 nm , characteristic of the ruthenium ³MLCT emissive state (Figure 8a).

Crucially, this emission was absent for the spectroscopically silent **RuLu₃** complex, implicating Yb as an energy relay in the UC process. Investigating the dependency of the emission on the incident laser intensity in the form of a log/log plot gives a linear response with a slope of 1.88 indicative of a two-photon process (Figure 8b).⁵³

We also investigated the time-resolved evolution of the UC signal using pulsed excitation during which the laser irradiates for a $100 \mu\text{s}$ period over $200 \mu\text{s}$ (Figure 8c, green line). As can be evidenced from Figure 8c, the UC signal slowly rises to a quasi-steady-state regime within the $100 \mu\text{s}$ period and rapidly decays once the laser is switched off. Interestingly, the slow rise is only weakly affected by the excitation power density of the laser from 0.3 to $10.9 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure S35), indicating that a slow kinetic step is implicated in the UC emission. Regarding the decay observed after the laser is switched off, it appears to be extremely long lived compared to $<100 \text{ ns}$ observed for the Ru lifetimes measured upon excitation into the ¹MLCT absorption band. This apparent long-lived emission is associated with a slow feeding of the Ru centered excited state, as can be found in, for example, delayed luminescence. To account for these different observations, we propose the energy level diagram depicted in Figure 9. The UC quantum yield was determined according to a previously published procedure⁴ to be 2.1×10^{-8} at $P = 6.9 \text{ W/cm}^2$.

In the first step, a photon is absorbed by the ground state to form a RuYb^*Yb_2 species, with one Yb in its excited state. A

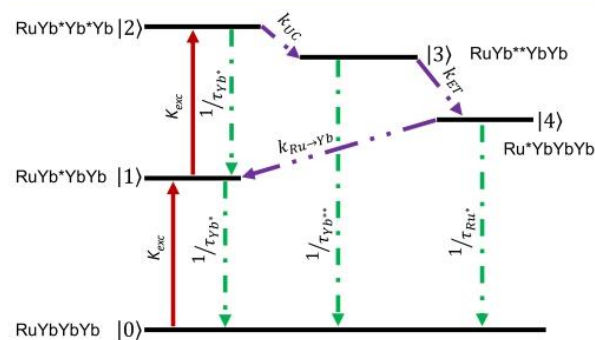


Figure 9. Energy level diagram of the d-f CS UC mechanism in **RuYb₃**.

G

<https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX–XXX

second photon is then absorbed by a second Yb ion to lead to the formation of the doubly excited state $\text{RuYb}^*\text{Yb}^*\text{Yb}$.

A slow recombination step occurs by CS to obtain a doubly excited Yb^{**} ion in a RuYb^*Yb_2 species, as previously observed in nonanuclear Yb clusters.³⁰ Either this species emits photons, leading to a cooperative luminescence process (not observed), with an excited state lifetime denoted $\tau_{\text{Yb}^{**}}$, or the energy is transferred to the Ru MLCT state to form the Ru^*Yb_3 excited state, leading to the observed Ru emission, with a lifetime of 26 ns (*vide supra*). To account for the previous observation of Yb emission upon Ru excitation, back-transfer to an Yb ion is added in the overall diagram. The rate transfer of this step, $k_{\text{Ru} \rightarrow \text{Yb}}$, can be estimated from the lifetimes of the free Ru complex and that of the RuYb_3 species by the equation

$$k_{\text{Ru} \rightarrow \text{Yb}} = \frac{1}{\tau_{\text{RuYb}_3}} - \frac{1}{\tau_{\text{Ru}}} \quad (9)$$

This affords a value of $26 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ for $k_{\text{Ru} \rightarrow \text{Yb}}$. From this diagram, the populations of the different states, denoted as $|0\rangle$ to $|4\rangle$, can be modeled with the following matrix

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3k_{\text{exc}} & k_{\text{Yb}^*} & 0 & k_{\text{Yb}^{**}} \\ 3k_{\text{exc}} & -2k_{\text{exc}} - k_{\text{Yb}^*} & 2k_{\text{Yb}^*} & 0 \\ 0 & 2k_{\text{exc}} & -2k_{\text{Yb}^*} - k_{\text{UC}} & 0 \\ 0 & 0 & k_{\text{UC}} & -k_{\text{Yb}^{**}} - k_{\text{ET}} \\ 0 & 0 & 0 & k_{\text{ET}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} k_{\text{Ru}} \\ k_{\text{Ru} \rightarrow \text{Yb}} \\ 0 \\ 0 \\ -k_{\text{Ru}} - k_{\text{Ru} \rightarrow \text{Yb}} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \end{pmatrix}$$

where k_{exc} is the pumping rate constant defined by

$$k_{\text{exc}} = \frac{\lambda_p}{hc} P \sigma_{\text{Yb}}^0 \quad (10)$$

where λ_p is the pumping wavelength, c is the speed of light in vacuum, h is Planck's constant, P is the incident pump intensity, and σ_{Yb}^0 is the absorption cross section of Yb (in $\text{cm}^2/\text{molecule}$). The temporal evolution of the Ru-based UC emission observed upon Yb excitation at 974 nm (Figure 8c) was then fitted according to the proposed model in two steps, first fitting the rise of the signal ($k_{\text{exc}} \neq 0$), then fitting the decay ($k_{\text{exc}} = 0$) keeping $k_{\text{Yb}^*} = 1/\tau_{\text{Yb}^*} = 58 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{Ru} \rightarrow \text{Yb}} = 26 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, and $k_{\text{Ru}^*} = 1/\tau_{\text{Ru}^*} = 38.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ as constants in the fitting. Full experimental details about the fitting procedure are given in the Supporting Information.

The best fitting (Figures 8c, S36–S39) was obtained for values of $k_{\text{UC}} = 60 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{Yb}^{**}} = 640 \mu\text{s}$ for Yb^{**} , corresponding to an excited state lifetime of 1.6 μs for Yb^{**} , and $k_{\text{ET}} = 7.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. One notes that the rate leading to the cooperative UC phenomenon, k_{UC} , is far slower than all of the other steps and is rate determining in the process, which explains the slow rise of the UC signal. In contrast, the energy transfer from Yb^{**} to the Ru centered excited state, k_{ET} , is very fast, explaining the absence of luminescence from the cooperative UC and only observation of emission from the $^3\text{MLCT}$ state. Finally, the excited state lifetime of the “virtual” Yb^{**} state is shorter than that of Yb^* but not in the range of one half, as proposed by some authors for cooperative

luminescence in solids.⁵⁴ It should be emphasized that the value of k_{UC} is approximately 25 times larger than that previously observed in heteropolynuclear Yb/Tb complexes displaying cooperative photosensitization (2330 s^{-1}),⁴ demonstrating the utility in using a spin-allowed MLCT absorption as an acceptor for UC.

CONCLUSIONS

We have prepared a novel hetero-tetrametallic supramolecular assembly between a $[\text{Ru}(\text{bpm})_3]^{2+}$ core and LnL_3 fragments to yield complexes of the general formula $[\text{Ru}(\text{bpm})_3(\text{LnL}_3)_3][\text{BAR}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}$). The parent $[\text{Ru}(\text{bpm})_3][\text{BAR}_4]_2$ complex exhibits a slightly distorted C_3 symmetry with minimal interplanar distortion of the bpm rings (NCCN dihedral = $1.2(6)^\circ$). ^1H NMR investigations in acetone- d_6 reveal a weak coordination of the LuL_3 fragment with the peripheral bipyrimidine nitrogen atoms, which could be enhanced by switching to non-coordinating CD_2Cl_2 under anhydrous conditions. A dipolar through-space NOE experiment indicated the assembly of the four components, which was supported by mass spectrometry showing characteristic peaks corresponding to RuLn_1 , RuLn_2 , and RuLn_3 species. For the Yb variant, photoluminescence titrations revealed downshifting energy transfer from the $[\text{Ru}(\text{bpm})_3]^{2+}$ core to the outer YbL_3 entities. Upon excitation of the $^1\text{MLCT}$ absorption band, an emission band attributed to the $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ electronic transition of Yb was observed at 976 nm, with a sensitization efficiency of 68%. UC experiments reveal that excitation of the $\text{Yb } ^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ absorption band engenders emission of the $^3\text{MLCT}$ state of the $[\text{Ru}(\text{bpm})_3]^{2+}$ core at 636 nm with an UCQY of 2.1×10^{-8} . log/log experiments confirmed the quadratic dependence of the UC emission *versus* the power of the excitation, and kinetic experiments revealed a relatively long rise of the emission, which could be modeled according to a CS mechanism. This represents the first example of an $f \rightarrow d$ upconverting molecular device and opens many opportunities for even more efficient devices using a combination of d- and f-elements.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.2c05037>.

^1H , ^{13}C , and ^{19}F NMR and ESI-HRMS for complexes, single-crystal XRD data, additional DFT data, and photoluminescence spectra and calculated fittings for the UC process (PDF)

Accession Codes

CCDC 2171569 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Richard C. Knighton — *Equipe de Synthèse Pour L'Analyse (SynPA), Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC), UMR 7178, CNRS, Université de Strasbourg, ECPM, 67087 Strasbourg Cedex, France; orcid.org/0000-0002-0336-3718; Email: knighton@unistra.fr*

H

<https://doi.org/10.1021/jacs.2c05037>
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX–XXX

Loïc J. Charbonnière – Equipe de Synthèse Pour L'Analyse (SynPA), Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC), UMR 7178, CNRS, Université de Strasbourg, ECPM, 67087 Strasbourg Cedex, France; orcid.org/0000-0003-0328-9842; Email: l.charbonn@unistra.fr

Authors

Lohona K. Soro – Equipe de Synthèse Pour L'Analyse (SynPA), Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC), UMR 7178, CNRS, Université de Strasbourg, ECPM, 67087 Strasbourg Cedex, France

Waygen Thor – Equipe de Synthèse Pour L'Analyse (SynPA), Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC), UMR 7178, CNRS, Université de Strasbourg, ECPM, 67087 Strasbourg Cedex, France; Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong Kowloon, Hong Kong SAR, China

Jean-Marc Strub – Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-Organique, IPHC, UMR 7178, CNRS-Université de Strasbourg, ECPM, 67087 Strasbourg, France

Sarah Cianféran – Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-Organique, IPHC, UMR 7178, CNRS-Université de Strasbourg, ECPM, 67087 Strasbourg, France; orcid.org/0000-0003-4013-4129

Yves Mély – Laboratoire de Bioimagerie et Pathologies, CNRS UMR 7021, Faculté de Pharmacie CS60024 74, 67401 Illkirch-Grattenstaden, France; orcid.org/0000-0001-7328-8269

Marc Lenertz – Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504, CNRS/Université de Strasbourg, 67034 Strasbourg Cedex 2, France

Ka-Leung Wong – Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong Kowloon, Hong Kong SAR, China; orcid.org/0000-0002-3750-5980

Carlos Platas-Iglesias – Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA) and Departamento de Química, Universidade da Coruña, 15008 A Coruña, Spain; orcid.org/0000-0002-6989-9654

Frédéric Przybilla – Laboratoire de Bioimagerie et Pathologies, CNRS UMR 7021, Faculté de Pharmacie CS60024 74, 67401 Illkirch-Grattenstaden, France

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/jacs.2c05037>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors (L.J.C. and R.C.K.) gratefully acknowledge financial support from the French Ministère de l'Éducation Nationale et de la Recherche, the French Canada Research Fund (L.K.S.), Frontier Research in Chemistry Foundation (LabEx CSC, ANR-10-LABX-0026_CSC), and the French National research agency (LAPIN project no ANR-20-CE09-0021-02; LUCAS project no ANR-19-CE29-0014-01). C.P.I. thanks the Centro de Computación de Galicia (CESGA) for providing the computer facilities and the Ministerio de Ciencia e Innovación (Grant PID2019-104626GB-I00).

REFERENCES

(1) Auzel, F. Upconversion Processes in Coupled Ion Systems. *J. Lumin.* **1990**, *45*, 341–345.

(2) Gamelin, D. R.; Güdel, H. U. Design of Luminescent Inorganic Materials: New Photophysical Processes Studied by Optical Spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 235–242.

(3) Golesorkhi, B.; Nozary, H.; Fürstenberg, A.; Piguet, C. Erbium Complexes as Pioneers for Implementing Linear Light-Upconversion in Molecules. *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 1279–1296.

(4) Nonat, A.; Bahamyrou, S.; Lecointre, A.; Przybilla, F.; Mély, Y.; Platas-Iglesias, C.; Camerel, F.; Jeannin, O.; Charbonnière, L. J. Molecular Upconversion in Water in Heteropolynuclear Supramolecular Tb/Yb Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568–1576.

(5) Aboshyan-Sorgho, L.; Besnard, C.; Pattison, P.; Kittilstved, K. R.; Aebischer, A.; Bünzli, J.-C. G.; Hauser, A.; Piguet, C. Near-Infrared→Visible Light Upconversion in a Molecular Trinuclear d-f-d Complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4108–4112.

(6) Souri, N.; Tian, P.; Platas-Iglesias, C.; Wong, K.-L.; Nonat, A.; Charbonnière, L. J. Upconverted Photosensitization of Tb Visible Emission by NIR Yb Excitation in Discrete Supramolecular Heteropolynuclear Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1456–1459.

(7) Golesorkhi, B.; Fürstenberg, A.; Nozary, H.; Piguet, C. Deciphering and Quantifying Linear Light Upconversion in Molecular Erbium Complexes. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6876–6885.

(8) Soro, L. K.; Charpentier, C.; Przybilla, F.; Mély, Y.; Nonat, A. M.; Charbonnière, L. J. Yb to Tb Cooperative Upconversion in Supramolecularly Assembled Complexes in a Solution. *Chemistry* **2021**, *3*, 1037–1046.

(9) Aboshyan-Sorgho, L.; Cantuel, M.; Petoud, S.; Hauser, A.; Piguet, C. Optical sensitization and upconversion in discrete polynuclear chromium-lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1644–1663.

(10) Nonat, A.; Chan, C. F.; Liu, T.; Platas-Iglesias, C.; Liu, Z.; Wong, W.-T.; Wong, W.-K.; Wong, K.-L.; Charbonnière, L. J. Room Temperature Molecular up Conversion in Solution. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11978.

(11) Roy, I.; Garci, A.; Beldjoudi, Y.; Young, R. M.; Pe, D. J.; Nguyen, M. T.; Das, P. J.; Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. Host-Guest Complexation-Mediated Supramolecular Photon Upconversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16600–16609.

(12) Hyppänen, I.; Lahtinen, S.; Äärälä, T.; Mäkelä, J.; Kankare, J.; Soukka, T. Photon Upconversion in a Molecular Lanthanide Complex in Anhydrous Solution at Room Temperature. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 394–397.

(13) Golesorkhi, B.; Naseri, S.; Guénée, L.; Taarit, I.; Alves, F.; Nozary, H.; Piguet, C. Ligand-Sensitized Near-Infrared to Visible Linear Light Upconversion in a Discrete Molecular Erbium Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15326–15334.

(14) Gállico, D. A.; Owens, J. S.; Sigoli, F. A.; Murugesu, M. Room-Temperature Upconversion in a Nanosized {Ln15} Molecular Cluster-Aggregate. *ACS Nano* **2021**, *15*, 5580–5585.

(15) Wang, J.; Jiang, Y.; Liu, J. Y.; Xu, H. B.; Zhang, Y. X.; Peng, X.; Kurmoo, M.; Ng, S. W.; Zeng, M. H. Discrete Heteropolynuclear Yb/Er Assemblies: Switching on Molecular Upconversion Under Mild Conditions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 22368–22375.

(16) Monteiro, J. H. S. K.; Hiti, E. A.; Hardy, E. E.; Wilkinson, G. R.; Gorden, J. D.; Gorden, A. E. V.; de Bettencourt-Dias, A. New Upconversion Luminescence in Molecular Cyano-Substituted Naphthylsalophen Lanthanide(III) Complexes. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 2551–2554.

(17) Kalmbach, J.; Wang, C.; You, Y.; Förster, C.; Schubert, H.; Heinze, K.; Resch-Genger, U.; Seitz, M. Near-IR to Near-IR Upconversion Luminescence in Molecular Chromium Ytterbium Salts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 18804–18808.

(18) Kiseleva, N.; Nazari, P.; Dee, C.; Busko, D.; Richards, B. S.; Seitz, M.; Howard, I. A.; Turshatov, A. Lanthanide Sensitizers for Large Anti-Stokes Shift Near-Infrared-to-Visible Triplet-Triplet Annihilation Photon Upconversion. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2477–2481.

- (19) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Taking Advantage of Luminescent Lanthanide Ions. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077.
- (20) Pucci, D.; Bellusci, A.; Crispini, A.; Ghedini, M.; Godbert, N.; Szerb, E. I.; Talarico, A. M. Room temperature columnar mesomorphism and high quantum yield phosphorescence in ionic ruthenium(II) 2,2'-bipyridine-based complexes. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7643–7649.
- (21) You, Y.; Park, S. Y. Phosphorescent Iridium(III) Complexes: Toward High Phosphorescence Quantum Efficiency through Ligand Control. *Dalton Trans.* **2009**, *8*, 1267–1282.
- (22) Lai, P.-N.; Brysacz, C. H.; Alam, M. K.; Ayoub, N. A.; Gray, T. G.; Bao, J.; Teets, T. S. Highly Efficient Red-Emitting Bis-Cyclometalated Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10198–10207.
- (23) Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. An Alternative Route to Highly Luminescent Platinum(II) Complexes: Cyclometalation with N^C^N-Coordinating Dipyrityl-benzene Ligands. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609–8611.
- (24) Zhu, J.-L.; Xu, L.; Ren, Y.-Y.; Zhang, Y.; Liu, X.; Yin, G.-Q.; Sun, B.; Cao, X.; Chen, Z.; Zhao, X.-L.; Tan, H.; Chen, J.; Li, X.; Yang, H.-B. Switchable Organoplatinum Metallacycles with High Quantum Yields and Tunable Fluorescence Wavelengths. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4285.
- (25) Twilton, J.; Le, C.; Zhang, P.; Shaw, M. H.; Evans, R. W.; MacMillan, D. W. C. The Merger of Transition Metal and Photocatalysis. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0052.
- (26) Nakamaru, K. Synthesis, Luminescence Quantum Yields, and Lifetimes of Trischelated Ruthenium(II) Mixed-ligand Complexes Including 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2697–2705.
- (27) Tanner, P. A.; Zhou, L.; Duan, C.; Wong, K.-L. Misconceptions in Electronic Energy Transfer: Bridging the Gap between Chemistry and Physics. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5234–5265.
- (28) Bergstrand, J.; Liu, Q.; Huang, B.; Peng, X.; Würth, C.; Resch-Genger, U.; Zhan, Q.; Widengren, J.; Ågren, H.; Liu, H. On the Decay Time of Upconversion Luminescence. *Nanoscale* **2019**, *11*, 4959–4969.
- (29) Schaudel, B.; Goldner, P.; Prassas, M.; Auzel, F. Cooperative Luminescence as a Probe of Clustering in Yb³⁺ Doped Glasses. *J. Alloys Compd.* **2000**, *300*, 300–301, 443–449.
- (30) Knighton, R. C.; Soro, L. K.; Francés-Soriano, L.; Rodríguez-Rodríguez, A.; Pilet, G.; Lenertz, M.; Platas-Iglesias, C.; Hildebrandt, N.; Charbonnière, L. J. Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, No. e202113114.
- (31) Knighton, R. C.; Soro, L. K.; Lécointre, A.; Pilet, G.; Fateeva, A.; Pontille, L.; Francés-Soriano, L.; Hildebrandt, N.; Charbonnière, L. J. Upconversion in Molecular Hetero-Nonanuclear Lanthanide Complexes in Solution. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 53–56.
- (32) Zabierowski, P. W.; Jeannin, O.; Fix, T.; Guillemoles, J.-F.; Charbonnière, L. J.; Nonat, A. M. From Mono- to Polynuclear Coordination Complexes with a 2,2'-Bipyrimidine-4,4'-dicarboxylate Ligand. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 8304–8314.
- (33) Lazarides, T.; Adams, H.; Sykes, D.; Faulkner, S.; Calogero, G.; Ward, M. D. Heteronuclear bipyrimidine-bridged Ru-Ln and Os-Ln dyads: low-energy³MLCT states as energy-donors to Yb(III) and Nd(III). *Dalton Trans.* **2008**, 691–698.
- (34) Hunziker, M.; Ludi, A. Ruthenium(II)-Bipyrimidine Complexes. Spectroscopic and Electrochemical Properties of a Novel Series of Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7370–7371.
- (35) Lin, S.; Ischay, M. A.; Fry, C. G.; Yoon, T. P. Radical Cation Diels-Alder Cycloadditions by Visible Light Photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19350–19353.
- (36) Rillema, D. P.; Jones, D. S. Structure of tris(2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II) hexafluorophosphate, [Ru(bipy)₃][PF₆]₂; X-ray crystallographic determination. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 849–851.
- (37) Charbonnière, L. J.; Williams, A. F.; Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Rivara-Minten, E. Structural, Magnetic, and Electrochemical Properties of Dinuclear Triple Helices: Comparison with Their Mononuclear Analogues. *Chem.—Eur. J.* **1998**, *4*, 485–493.
- (38) Fernandes, J. A.; Sá Ferreira, R. A.; Pillinger, M.; Carlos, L. D.; Jepsen, J.; Hazell, A.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S. Investigation of Europium(III) and Gadolinium(III) Complexes with Naphthoyl-trifluoroacetone and Bidentate Heterocyclic Amines. *J. Lumin.* **2005**, *113*, 50–63.
- (39) Irfanullah, M.; Iftikhar, K. New dinuclear lanthanide(III) complexes based on 6,6',7,8,8'-heptafluoro-2,2'-dimethyl-3,5-octanedione and 2,2'-bipyrimidine. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 296–299.
- (40) Kadjane, P.; Charbonnière, L.; Camerel, F.; Lainé, P. P.; Ziessel, R. Improving Visible Light Sensitization of Luminescent Europium Complexes. *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 119–129.
- (41) Ilmi, R.; Iftikhar, K. Optical Emission Studies of New Europium and Terbium Dinuclear Complexes with Trifluoroacetylacetone and Bridging Bipyrimidine. Fast Radiation and High Emission Quantum Yield. *Polyhedron* **2015**, *102*, 16–26.
- (42) Yersin, H.; Gallhuber, E. On the Lowest Excited States of [Ru(Bpy)₃](PF₆)₂ Single Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6582–6586.
- (43) Felix, F.; Ferguson, J.; Guedel, H. U.; Ludi, A. The electronic spectrum of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+). *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4096–4102.
- (44) Atkins, A. J.; Talotta, F.; Freitag, L.; Boggio-Pasqua, M.; González, L. Assessing Excited State Energy Gaps with Time-Dependent Density Functional Theory on Ru(II) Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 4123–4145.
- (45) Zhang, Y.; Thor, W.; Wong, K.-L.; Tanner, P. A. Determination of Triplet State Energy and the Absorption Spectrum for a Lanthanide Complex. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 7022–7033.
- (46) Ward, M. D. Mechanisms of Sensitization of Lanthanide(III)-Based Luminescence in Transition Metal/Lanthanide and Anthracene/Lanthanide Dyads. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2634–2642.
- (47) Charbonnière, L. J.; Faulkner, S.; Platas-Iglesias, C.; Regueiro-Figueroa, M.; Nonat, A.; Rodríguez-Blas, T.; de Blas, A.; Perry, W. S.; Tropiano, M. Ln₂M complexes (M = Ru, Re) derived from a bismacrocyclic ligand containing a 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl bridging unit. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3667–3681.
- (48) Faulkner, S.; Natrajan, L. S.; Perry, W. S.; Sykes, D. Sensitised luminescence in lanthanide containing arrays and d-f hybrids. *Dalton Trans.* **2009**, 3890–3899.
- (49) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, 2012.
- (50) Ishida, H.; Tobita, S.; Hasegawa, Y.; Katoh, R.; Nozaki, K. Recent Advances in Instrumentation for Absolute Emission Quantum Yield Measurements. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2449–2458.
- (51) Baek, N. S.; Nah, M. K.; Kim, Y. H.; Kim, H. K. Ln(III)-Cored Complexes Based on 2-Thenoyltrifluoroacetone Ligand for near Infrared Emission: Energy Transfer Pathway and Transient Absorption Behavior. *J. Lumin.* **2007**, *127*, 707–712.
- (52) Werts, M. H. V.; Jukes, R. T. F.; Verhoeven, J. W. The Emission Spectrum and the Radiative Lifetime of Eu³⁺ in Luminescent Lanthanide Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1542–1548.
- (53) Pollnau, M.; Gamelin, D. R.; Lüthi, S. R.; Güdel, H. U.; Hehlen, M. P. Power Dependence of Upconversion Luminescence in Lanthanide and Transition-Metal-Ion Systems. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 3337–3346.
- (54) Zhang, L.; Yang, J.; Zhang, Z.; Yu, H.; Pan, W. Blue Cooperative Up-Conversion Luminescence of Yb:Y₂O₃ Transparent Ceramics. *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 9278–9282.

Lohona Kevin Kader SORO

Etude de systèmes supramoléculaires pour l'optimisation de la conversion ascendante de photons

Résumé

La réalisation de cette thèse a été possible grâce au financement du ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, au travers du Fond France-Canada pour la Recherche. Le but de cette thèse est d'étudier des systèmes supramoléculaires en vue d'accroître l'efficacité de la conversion ascendante de photons ou upconversion (UC). Le premier système étudié est constitué d'ions Tb(III) mis en présence de complexes d'Yb(III) selon le mécanisme de sensibilisation coopérative et a permis d'appréhender le processus d'UC. Un intérêt s'est ensuite porté sur des clusters nonanucléaires d'ions Yb(III) et Tb(III) qui confèrent une proximité accrue entre les ions. L'optimisation de ces systèmes a permis d'obtenir le meilleur rendement quantique (2.8×10^{-6} @ 2.86 W.cm^{-2}) à l'heure actuelle à l'échelle moléculaire. En utilisant des clusters homonucléaires d'Yb(III), l'observation pour la première fois du mécanisme de luminescence coopérative avec des systèmes supramoléculaires a pu être possible. Une étude plus approfondie, permettant de confirmer la réalisation de ce mécanisme avec seulement deux ions Yb(III) a ensuite été réalisée, par l'utilisation de dimères d'Yb(III). Enfin, un assemblage entre des complexes d'Yb(III) et un complexe de Ru(II) a été synthétisé, résultant en l'observation de l'UC pour la première fois par transfert d'énergie d'un élément f vers un élément d.

Mots clés : conversion ascendante de photons, lanthanides, systèmes supramoléculaires, échelle moléculaire, efficacité, mécanisme.

Résumé en anglais

The realization of this thesis was possible thanks to the funding of the ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, through the France-Canada Research Fund. The aim of this thesis is to study supramolecular systems in order to increase the efficiency of photon upconversion (UC). The first system studied is constituted of Tb(III) ions in the presence of Yb(III) complexes according to the cooperative sensitization mechanism and allowed to understand the UC process. An interest was then focused on nonanuclear clusters of Yb(III) and Tb(III) ions which confer an increased proximity between the ions. The optimization of these systems has led to the best UC quantum yield (2.8×10^{-6} @ 2.86 W.cm^{-2}) at the molecular scale at present. By using homonuclear clusters of Yb(III), the observation for the first time of the cooperative luminescence mechanism with supramolecular systems was possible. A more detailed study, allowing to confirm the realization of this mechanism with at least two Yb(III) ions was then carried out, by the use of Yb(III) dimers. Finally, an assembly between Yb(III) complexes and a Ru(II) complex was synthesized, resulting in the observation of the UC for the first time with energy transfer from an f element to a d one.

Keywords: Upconversion, lanthanides, supramolecular systems, molecular scale, mechanism.