

Avis de Soutenance

Monsieur Kevin MAGRA

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

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

dirigés par Monsieur Philippe GROS

Soutenance prévue le **jeudi 19 décembre 2019** à 10

Lieu : Institut Supérieur d'Électronique et d'Automatique 7, rue Marconi 57070 Metz

Salle : Amphithéâtre de l'ISEA

Composition du jury proposé

M. Philippe GROS	Université de Lorraine	Directeur de thèse
Mme Cristina CEBRIAN AVILA	Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
M. Stefan HAACKE	Université de Strasbourg	Examineur
M. Antonio MONARI	Université de Lorraine	Examineur
Mme Marine DESAGE-EL MURR	Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Gilles LEMERCIER	Université de Reims Champagne-Ardenne	Rapporteur

Mots-clés : photo-sensibilisateurs, complexe de fer, Carbenes N-hétérocycliques, photophysique, DSSC,

Résumé :

Les travaux développés dans cette thèse portent sur le design de nouveaux photo-sensibilisateurs organo-ferreux comme alternative à ceux couramment utilisés basés sur des métaux nobles comme le ruthénium. Or le remplacement du ruthénium par le fer pour des applications optoélectroniques est un gros challenge en raison de la forte propension des complexes de fer à subir une désactivation rapide de leurs états excités par peuplement d'états haut spin MC. Dans ce contexte, nous avons synthétisé plusieurs familles de complexes homoleptiques de fer(II) possédant des ligands bidentés de type pyridyl-carbène. Ces ligands permettent d'atteindre une géométrie très proche de l'octaèdre pour les complexes de fer correspondants ce qui permet d'obtenir un fort effet de champ de ligands, déstabilisant les états MC et allongeant ainsi leur durée de vie. Les différents complexes ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible, électrochimie, spectrométrie d'absorption transitoire femtoseconde et calculs DFT. Dans un premier temps, l'impact de l'organisation des ligands autour du centre métallique sur les propriétés photophysiques a été étudié et montré une forte influence de l'isomérie fac/mer. En effet l'isomère facial possède une relaxation plus lente de l'état 3MLCT en comparaison de l'isomère méridional. Par ailleurs, des variations au niveau de l'unité carbénique ont également été effectuées. Il a été démontré que l'introduction de conjugaison π - π dans la partie NHC ou encore d'hétéroatomes conduit à une déstabilisation encore plus importante des états MC, permettant d'atteindre des durées de vie de l'état excité 3MLCT remarquables, de l'ordre de 25 ps. Sur la base de ces résultats, les complexes les plus prometteurs ont été modifiés par introduction de fonctions carboxyliques dans l'optique de leur chimisorption sur une photo-anode de TiO₂ et d'une possible application en tant que sensibilisateurs pour les cellules solaires à colorant (DSSC).