



Développement de nouveaux complexes organométalliques de métaux de transition polyvalents pour la scintillation et la chimie médicinale

Margaux Elie

► To cite this version:

Margaux Elie. Développement de nouveaux complexes organométalliques de métaux de transition polyvalents pour la scintillation et la chimie médicinale. Chimie organique. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC227 . tel-03934549

HAL Id: tel-03934549

<https://theses.hal.science/tel-03934549>

Submitted on 11 Jan 2023

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

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



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat de Chimie

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Développement de nouveaux complexes organométalliques de métaux de transition polyvalents pour la scintillation et la chimie médicinale

**Présentée et soutenue par
Margaux ELIE**

**Thèse soutenue publiquement le vendredi 6 octobre 2017
devant le jury composé de**

Mme Muriel HISSLER	Professeur des universités, Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR 6226 CNRS, Université de Rennes	Rapporteur
M. Yann PELLEGRIN	Chargé de Recherche CNRS, HDR, CEISAM UMR 6230 CNRS, Université de Nantes	Rapporteur
Mme Karine COSTUAS	Directeur de Recherche CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR 6226 CNRS, Université de Rennes	Examineur
M. Matthieu HAMEL	Ingénieur Chercheur du CEA, CEA de Saclay	Examineur
Mme Isabelle LAMPRE	Professeur des universités, Laboratoire de Chimie Physique UMR 8000 CNRS, Université de Paris Sud	Examineur
M. Sylvain GAILLARD	Maître de Conférences HDR, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique UMR 6507 CNRS, Université de Caen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Dr. Sylvain GAILLARD, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique

Remerciements

Je tiens à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ces travaux de thèse, le Pr. Muriel Hissler et le Dr. Yann Pellegrin pour avoir accepté d'être rapporteurs, le Dr. Karine Costuas, le Dr. Matthieu Hamel et le Pr. Isabelle Lampre pour avoir accepté d'examiner ces travaux.

Je souhaite remercier le Pr. Annie-Claude Gaumont et le Pr. Thierry Lequeux, directeurs successifs du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique, de m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Je remercie le Pr. Jean-Luc Renaud de m'avoir accueillie dans son équipe depuis mes premiers stages jusqu'à aujourd'hui. Je le remercie pour sa confiance, son soutien, sa bonne humeur, pour le travail consacré à ce manuscrit ainsi que pour la bonne ambiance de travail et de camaraderie qui règne au sein de son équipe.

Je remercie le Dr. Sylvain Gaillard, mon directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance sur ce projet et de m'avoir permis de travailler avec de talentueux collaborateurs. Je le remercie également pour la liberté qu'il m'a donnée de me consacrer à l'enseignement et à d'autres projets en marge de ma thèse. Enfin, je le remercie pour son soutien, pour les discussions scientifiques que nous avons partagées et pour m'avoir accompagnée pendant trois ans sur ce projet ambitieux.

Je souhaite également remercier mes collègues de paillasse, de l'équipe JLR ainsi que des autres équipes du LCMT, avec qui j'ai passé trois belles années. Je remercie aussi le service administratif du LCMT qui a toujours été là pour faciliter notre quotidien. Et je remercie les membres du service analytique du LCMT pour leur efficacité et l'aide qu'ils sont toujours heureux de nous apporter.

Enfin, je souhaite remercier ma famille et mon compagnon, pour le soutien sans faille qu'ils m'ont témoigné depuis que j'ai commencé mes études, et plus particulièrement lors de ces trois années de thèse.

Liste des abréviations

ATT : annihilation triplet triplet

CIE : comité international de l'éclairage

CIS : conversion inter-système

^{Cl}IPr : 1,3-bis(2,6-di-iso-propylphényl)-4,5-dichloroimidazol-2-ylidène

^{Cl}IPrHCl : chlorure de 1,3-bis(2,6-di-iso-propylphényl)-4,5-dichloroimidazolium

ΔE : écart énergétique

dfppe : 1,2-bis(di(pentafluorophényl)phosphino)éthane

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité (TD-DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps)

dmp : 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline

DMSO : diméthylsulfoxyde

dpa : 2,2'-dipyridylamine

dppb : 1,4-bis(diphénylphosphino)butane

dppBz : 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène

dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane

dppm : bis(diphénylphosphino)méthane

dppp : 1,3-bis(diphénylphosphino)propane

DRX : diffraction des rayons X

E : énergie

[EMIM][PF₆] : 1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Et : éthyl

2-HOEtMA : méthacrylate de 2-hydroxyéthyle

HOMO : orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie

IAd : 1,3-bis(2-adamantyl)imidazol-2-ylidène

IMes : 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène

i-Pr : iso-propyl

IPr : 1,3-bis(2,6-di-iso-propylphényl)imidazol-2-ylidène

IPrHCl : chlorure de 1,3-bis(2,6-di-iso-propylphényl)imidazolium

Iprop : 1,3-bis(propyl)imidazol-2-ylidène

IPr^{OMe} : 1,3-bis(4-méthoxy-2,6-di-iso-propylphényl)imidazol-2-ylidène

IPr^{OMe}HCl : chlorure de 1,3-bis(4-méthoxy-2,6-di-iso-propylphényl)imidazolium

ITO : oxyde d'indium-étain

I-V-L : mesure intensité-tension-luminance

k_B : constante de Boltzmann ($8,6173303 \cdot 10^{-5}$ eV.K⁻¹)

k_r : constante radiative (s⁻¹)

k_{nr} : constante non radiative (s⁻¹)

λ : longueur d'onde (nm)

LC : ligand centrée (transition électronique)

LECs : cellules électrochimiques luminescentes

LEDs : diodes électroluminescentes

LUMO : orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie

^{Me}IPr : 1,3-bis(2,6-di-iso-propylphényl)-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène

^{Me}IPrHCl : chlorure de 1,3-bis(2,6-di-iso-propylphényl)-4,5-diméthylimidazolium

^{Me}IPr^{OMe} : 1,3-bis(4-méthoxy-2,6-di-iso-propylphényl)-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène

^{Me}IPr^{OMe}HCl : chlorure de 1,3-bis(4-méthoxy-2,6-di-iso-propylphényl)-4,5-diméthylimidazolium

Me : méthyl

MLCT : transfert de charge du métal vers le ligand

MMA : méthacrylate de méthyle

MTT : bromure de 3-(4,5-diméthylthiazol-2-yl)-2,5-diphényl tétrazolium

n-Bu : n-butyl

NHC : carbène N-hétérocyclique

n-prop : n-propyl

OLEDs : diodes électroluminescentes organiques

OM : orbitale moléculaire

OMe : méthoxy

ONT : orbitales naturelles de transition

P₂-a : 7,8-bis(diphénylphosphino)-7,8-dicarba-nido-undécarborate

Pd(dba)₂ : palladium bis(dibenzylidène acétone)

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

Ph : phényle

phen : 1,10-phénanthroline

Φ : rendement quantique

pMMA : poly(méthacrylate de méthyle)

POP : 2,2-bis(diphénylphosphino)diphényl éther

pS : poly(styrène)

PSD : pulse shape discrimination

PSS : poly(styrènesulfonate)

pVK : poly(vinylcarbazole)

pVT: poly(vinyltoluène)

rac-BINAP : (±)-2,2'-Bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthalène

rac-DIOP : (±)2,3-O-iso-propylidène-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)butane

rac-PhanePhos : (±)4,12-bis(diphénylphosphino)-[2.2]paracyclophane

RMN : résonance magnétique nucléaire

S : styrène

S₀ : état fondamental singulet

S₁ : état excité singulet

sec-Bu : sec-butyl

SIMes : 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidène

SIPr : 1,3-bis(2,6-di-iso-propylphényl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidène

SIprop : 1,3-bis(propyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidène

SOC : couplage spin-orbite

T₁ : état excité triplet

t.a. : température ambiante

TADF : fluorescence retardée activée thermiquement

τ : temps de vie des états excités (s)

t-Bu : tert-butyl

THF : tétrahydrofurane

Tf : trifluorométhanesulfonyl

VP : 1-vinyl-2-pyrrolidinone

VT : vinyltoluène

XantPhos : 4,5-bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène

Sommaire

Sommaire :

Introduction Générale..... 1

Chapitre 1 : Partie Bibliographique..... 7

1. Introduction	9
2. Complexes $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{X}]$	14
3. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	20
3.1. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligands 1,10-phénanthroline	21
3.2. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligands 2,2'-bipyridine	28
3.3. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligands 2-pyridyl-aza-hétérocycle	37
4. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2][\text{X}]$	41
5. Complexes de cuivre(I) cationiques portant des ligands tripodaux $\text{P}^{\wedge}\text{P}^{\wedge}\text{P}$ ou $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$	42
6. Complexes de cuivre(I) cationiques polynucléaires	45
7. Complexes cationiques de cuivre(I) portant des ligands $\text{P}^{\wedge}\text{N}$	51
8. Complexes cationiques de cuivre(I) portant des ligands carbène N-hétérocyclique (NHC)	54
9. Conclusion.....	57

Chapitre 2 : Synthèse et étude de complexes de cuivre(I) à ligands

2,2'-bis-pyridyl ponté 59

1. Synthèse et étude de complexes de cuivre(I) à ligands 2,2'-bis-pyridyl ponté associés à des NHCs 61	
1.1. Introduction	61
1.2. Synthèse des complexes de cuivre(I) $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	62
1.2.1. Synthèse des ligands 2,2'-bis-pyridyl ponté et des sels d'imidazoliums, précurseurs des ligands NHC.....	65
1.2.1.1. Synthèse des ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés.....	65
1.2.1.2. Synthèse des sels d'imidazoliums précurseurs des ligands NHC	68
1.2.2. Synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	69
1.3. Etude structurale des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	74
1.4. Etude photophysique et théorique des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	84
1.4.1. Absorption des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	87
1.4.1.1. Influence des différents ligands NHC sur les propriétés d'absorption des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	87
1.4.1.2. Influence des différents ligands $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ sur l'absorption des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	90

1.4.1.2.1. Variations des propriétés électroniques du ligand dpa.....	90
1.4.1.2.2. Effets des différents atomes centraux des ligands 2,2'-bis-pyridyl ..	95
1.4.1.3. Influence des contre-ions sur l'absorption des complexes [Cu(NHC)(N [^] N)][X].....	101
1.4.2. Etude de l'émission des complexes [Cu(NHC)(N [^] N)][X]	102
1.4.2.1. Influence des substituants du ligand NHC sur les propriétés d'émission des complexes [Cu(NHC)(N [^] N)][X].....	103
1.4.2.2. Influence des substituants des ligands dpa sur les propriétés d'émission des complexes [Cu(NHC)(N [^] N)][X].....	105
1.4.2.3. Effets des atomes centraux des ligands 2,2'-bis-pyridyl sur les propriétés d'émission des complexes [Cu(NHC)(N [^] N)][X]	109
1.4.2.4. Effets des contre-ions sur les propriétés d'émission des complexes [Cu(NHC)(N [^] N)][X].....	111
1.4.3. Etude des mécanismes d'émission des complexes [Cu(NHC)(N [^] N)][X]	114
2. Synthèse et étude de complexes de cuivre(I) à ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés associés à des diphosphines.....	120
2.1. Introduction	120
2.2. Synthèse des complexes [Cu(P [^] P)(N [^] N)][X]	121
2.3. Propriétés photophysiques des complexes [Cu(P [^] P)(N [^] N)][X]	124
3. Conclusion.....	130

Chapitre 3 : Application des complexes de cuivre(I) aux matériaux luminescents 133

1. Mise en œuvre de plastiques dopés avec les complexes [Cu(NHC)(N [^] N)][X] et [Cu(P [^] P)(N [^] N)][X]	135
1.1. Introduction	135
1.1.1. La détection des radiations nucléaires par les scintillateurs	135
1.1.2. Développement des scintillateurs organiques et discrimination neutrons/gammas.....	137
1.1.3. Scintillateurs plastiques incorporant des complexes organométalliques	143
1.2. Mise en œuvre de scintillateurs plastiques dopés avec les complexes [Cu(NHC)(N [^] N)][X]	148
1.2.1. Choix des complexes et de la matrice polymère.....	148
1.2.2. Etude des conditions de polymérisation	150

1.2.3. Mise en œuvre de plastiques de pVT et pS dopés avec les complexes 109a et 109b ...	156
1.3. Mise en œuvre de plastiques dopés avec les complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	160
1.3.1. Choix des complexes et de la matrice polymère.....	160
1.3.2. Etude des copolymères dopés avec le complexe 111g	162
1.3.3. Préparation et étude photophysique des plastiques copolymères dopés avec les complexes 111g et 111l	166
1.3.4. Evaluation de la détection neutronique par les plastiques dopés avec les complexes 111g et 111l	173
1.4. Conclusion.....	181
2. Application des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ aux Cellules Electrochimiques Luminescentes (LECs)	182
2.1. Introduction	182
2.1.1. Les LECs, origine et structure	182
2.1.2. Les complexes de cuivre(I) cationiques luminescents appliqués aux LECs.....	184
2.1.2.1. Généralités : architecture et critères de performance des LECs	184
2.1.2.2. LECs émettant dans l'orange et le rouge	189
2.1.2.3. LECs émettant dans le vert et le jaune.....	190
2.2. Application des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ aux LECs.....	198
2.2.1. Préparation des LECs avec les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	199
2.2.2. Performances des LECs incorporant les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	205
2.3. Conclusion.....	211

Chapitre 4 : Activités anticancéreuses des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$

213

1. Introduction	215
2. Activités cytotoxiques des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$	220
3. Conclusion.....	230

Conclusion Générale

231

Experimental Section

237

Introduction Générale

Introduction Générale

De nos jours, la technologie nucléaire est principalement utilisée comme moyen de production d'énergie et comme armement de dissuasion. Le nucléaire est la troisième source de production d'électricité dans le monde et la première en France (77% de l'électricité produite en 2014).¹ Aussi, pour protéger les personnes travaillant dans ce secteur d'activité, la mesure fine de leur niveau d'irradiation est quotidiennement suivie. D'autre part, la détection d'armes nucléaires pouvant être introduites via les nombreux moyens de transports est un enjeu majeur de la lutte contre le terrorisme.²

Un des meilleurs moyens de détection des matières ionisantes, telles que les sources nucléaires, est la scintillation. Ce phénomène correspond à l'émission de photons du domaine du visible par un matériau suite à son interaction avec des particules de hautes énergies telles que les neutrons, les électrons ou les photons. Les matériaux scintillants peuvent ensuite être intégrés dans des détecteurs portables ou des portiques de sécurité pour la détection de radiations nucléaires. Différents scintillateurs ont été développés pour détecter les différents types de radiations nucléaires.³ Parmi ces radiations, les neutrons sont les plus difficiles à détecter en raison de la présence de rayonnements gammas qui leur sont toujours associés, et détecter des radiations gammas n'indique pas toujours la présence de neutrons. Ainsi, des scintillateurs pouvant discriminer les neutrons des gammas ont été développés et sont majoritairement composés d'hélium-3 (^3He), isotope rare sur notre planète. A cause de cette rareté et d'une forte pression pour le développement de masse des détecteurs neutroniques, des alternatives sont devenues nécessaires. Les scintillateurs organiques cristallins, liquides et plastiques sont apparus comme prometteurs dans le domaine de la détection des radiations nucléaires et particulièrement des neutrons.⁴ Parmi ces différents scintillateurs, les plastiques présentent de nombreux avantages. Ils sont facilement accessibles car mis en œuvre avec des monomères issus de la pétrochimie et peuvent ainsi être fabriqués sur de grands volumes, avec des formes très variées. De plus, les plastiques sont quasiment incassables, et ne sont ni

¹ Le nucléaire en chiffres | EDF France <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres>.

² Défense et Sécurité Nationale : le Livre Blanc ; la documentation française, **2013**.

³ Chevallier, P. *Techniques de l'ingénieur*. 1996.

⁴ Peerani, P.; Tomanin, A.; Pozzi, S.; Dolan, J.; Miller, E.; Flaska, M.; Battaglieri, M.; De Vita, R.; Ficini, L.; Ottonello, G.; Ricco, G.; Dermody, G.; Giles, C. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. **2012**, 696, 110–120.

toxiques ni inflammables contrairement aux scintillateurs liquides qui contiennent des solvants de type benzène, xylène ou toluène.⁵

Les scintillateurs plastiques sont constitués d'une matrice polymère contenant des molécules luminescentes (fluorophores).⁶ De nombreux plastiques ont été développés avec des fluorophores organiques, mais récemment, des complexes organométalliques luminescents ont été envisagés comme dopants pour la mise en œuvre de ces matériaux. En effet, le couplage spin orbite de certains métaux de transition permet d'obtenir une émission dans le domaine du visible via les états excités triplets (phosphorescence), propriété cruciale pour la discrimination des rayonnements neutroniques et gammas. En 2014, notre groupe, en collaboration avec l'équipe du Dr. M. Hamel du CEA de Saclay, avait mis en œuvre et étudié des scintillateurs plastiques incorporant des complexes d'iridium(III) phosphorescents.⁷ Ces plastiques montraient une faible scintillation en raison du faible transfert énergétique entre la matrice polymère et les complexes d'iridium(III). Pour améliorer ce transfert énergétique matrice-fluorophore organométallique, des complexes dont les spectres d'absorption sont recouverts par les spectres d'émission des matrices polymères devraient être envisagés. En 2014, notre groupe a par ailleurs développé une nouvelle famille de complexes de cuivre(I) tricoordonnés cationiques, de formule générale $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, portant un ligand carbène N-hétérocyclique (NHC) et un ligand 2,2'-dipyridylamine ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$). Ces complexes luminescents à l'état solide présentent des émissions centrées entre 455 et 485 nm (bleu) avec un large déplacement de Stokes et des rendements quantiques pouvant atteindre 0,86.⁸ D'autre part, certains complexes de cuivre(I) luminescents sont reconnus pour présenter de la fluorescence retardée activée thermiquement (TADF), processus permettant aussi d'obtenir une émission dans le domaine du visible via les états excités triplets.⁹ Or, l'utilisation de ce processus de TADF en discrimination neutrons/gammas a fait l'objet d'un brevet conceptuel déposé par l'entreprise Saint Gobain®.¹⁰

Pour ces raisons, la synthèse et l'étude de complexes de cuivre(I), pour une utilisation comme dopant de plastiques pour la détection neutronique, ont été envisagées.

⁵ Cassette, P. *Techniques de l'ingénieur*. 2004.

⁶ Bertrand, G. H. V.; Hamel, M.; Sguerra, F. *Chem. - Eur. J.* **2014**, 20, 15660–15685.

⁷ Sguerra, F.; Marion, R.; Bertrand, G. H. V.; Coulon, R.; Sauvageot, E.; Daniellou, R.; Renaud, J.-L.; Gaillard, S.; Hamel, M. J. *Mater. Chem. C* **2014**, 2, 6125–6133.

⁸ Marion, R.; Sguerra, F.; Di Meo, F.; Sauvageot, E.; Lohier, J.-F.; Daniellou, R.; Renaud, J.-L.; Linares, M.; Hamel, M.; Gaillard, S. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9181–9191.

⁹ Czerwieniec, R.; Leidl, M. J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 325, 2–28.

¹⁰ Menge, P. R. Brevet St Gobain **2014** TADF discrimination WO 2015/038861 A1.

D'autre part, les complexes de cuivre(I) luminescents sont de plus en plus utilisés pour des applications aux matériaux optoélectroniques.¹¹ Les cellules électrochimiques luminescentes (LECs) sont des matériaux organiques, proches des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), basés sur une couche émettrice composée de molécules ioniques.¹² Une collaboration avec le Dr. R. Costa de l'université d'Erlangen (Allemagne) a permis d'évaluer le potentiel des complexes de cuivre(I) cationiques présentant les meilleurs rendements quantiques d'émissions dans la fabrication de LECs.

Enfin, une application en chimie médicinale des complexes de cuivre(I) a aussi été envisagée. En effet, certains complexes d'or(I) et d'argent(I) sont reconnus comme agents anticancéreux.¹³ Comme le cuivre est isoélectronique de l'or et de l'argent, il est loisible de penser que certains complexes de cuivre(I) peuvent présenter des activités comparables à leur congénères du groupe XI. De plus, le ligand 2,2'-dipyridylamine, envisagé pour la synthèse de nos complexes de cuivre(I), présente un atome d'azote fonctionnalisable. L'ajout d'un vecteur pourrait donc être envisagé sur ce ligand afin d'augmenter l'éventuelle sélectivité des complexes envers les cellules cancéreuses. Dans cette optique, les activités cytotoxiques des complexes de cuivre(I) ont été évaluées sur différentes lignées de cellules cancéreuses, en collaboration avec l'équipe du Pr. R. Daniellou de l'ICOA d'Orléans.

Une vue d'ensemble des propriétés photophysiques des complexes de cuivre(I) cationiques luminescents décrits dans la littérature fera l'objet du premier chapitre de ce manuscrit. Cette partie bibliographique permettra ainsi une comparaison des propriétés photophysiques des nouveaux complexes de cuivre(I), de formule $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ et $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, dont les synthèses et les études photophysiques seront présentées dans un second chapitre. Ensuite, les applications des complexes de cuivre(I) aux matériaux luminescents tels que les scintillateurs plastiques et les LECs seront présentées, pour finir par la présentation des activités cytotoxiques des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$. Enfin, une conclusion générale sur la polyvalence des complexes de cuivre(I) et les perspectives qu'ils offrent dans les différentes applications présentées clôturera ce manuscrit.

¹¹ a) Dumur, F. *Org. Electron.* **2015**, 21, 27–39. b) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8178–8211. c) Housecroft, C. E.; Constable, E. C. *Chem Soc Rev* **2015**, 44, 8386–8398.

¹² a) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (33), 8178–8211. b) Fresta, E.; Costa, R. D. *J. Mater. Chem. C* **2017**, doi : 10.1039/c7tc00202e.

¹³ revues sur l'activité anticancéreuse des complexes d'or : Zou, T.; Lum, C. T.; Lok, C.-N.; Zhang, J.-J.; Che, C.-M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 8786–8801. revue sur les complexes d'or et d'argent NHC anticancéreux : Cisnetti, F.; Gautier, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11976–11978.

Chapitre 1 : Partie bibliographique

1. Introduction.

Afin d'envisager la synthèse de fluorophores performants pour la détection et la discrimination des rayonnements neutroniques et gammas, les processus photophysiques d'émission par des molécules organiques ou des complexes organométalliques doivent être considérés avec attention.

Les molécules organiques peuvent émettre de la lumière suite à une excitation provoquée par l'absorption ou le passage de particules (électrons, photons, neutrons, etc.). L'écart énergétique entre les états excités singulets (S_1) et triplets (T_1), ($\Delta E_{S_1-T_1}$), est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} , ce qui correspond à une barrière énergétique trop importante pour favoriser la conversion inter-système (CIS, transition $S_1 \rightarrow T_1$). De plus, les molécules organiques présentent un faible couplage spin-orbite, interaction entre le spin et le mouvement de la molécule, ce qui défavorise aussi le CIS. Ainsi, les molécules organiques présentent généralement une émission par retour à l'état fondamental des états excités singulets (transition $S_1 \rightarrow S_0$), appelée fluorescence. Le retour à l'état fondamental à partir des états triplets est généralement non-radiatif et cette énergie est dissipée sous forme de chaleur (Figure 1.1).¹

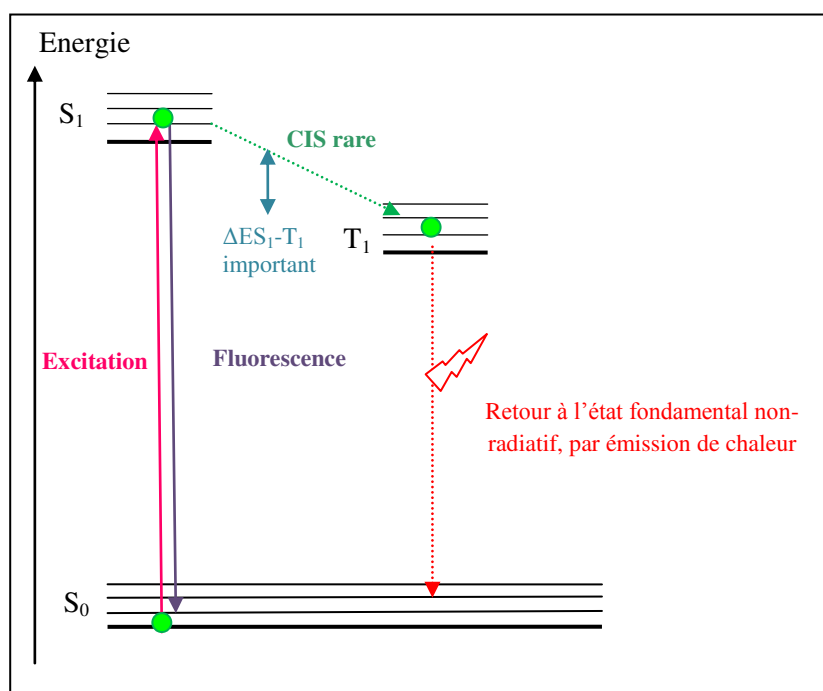


Figure 1.1. Diagramme des transitions énergétiques dans le cas des molécules organiques.

¹ Broekaert, J. A. C. Analytical atomic spectrometry with flames and plasmas; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.

Pour un complexe organométallique, l'écart énergétique entre les états excités S_1 et T_1 ($\Delta E_{S_1-T_1}$) est largement réduit. D'autre part, le couplage spin-orbite des métaux de transition est plus important que dans la plupart des atomes des molécules organiques. Ces deux paramètres permettent une forte population des états excités triplets et génère une émission via le retour à l'état fondamental des états excités T_1 (transition $T_1 \rightarrow S_0$), appelée phosphorescence (Figure 1.2).¹

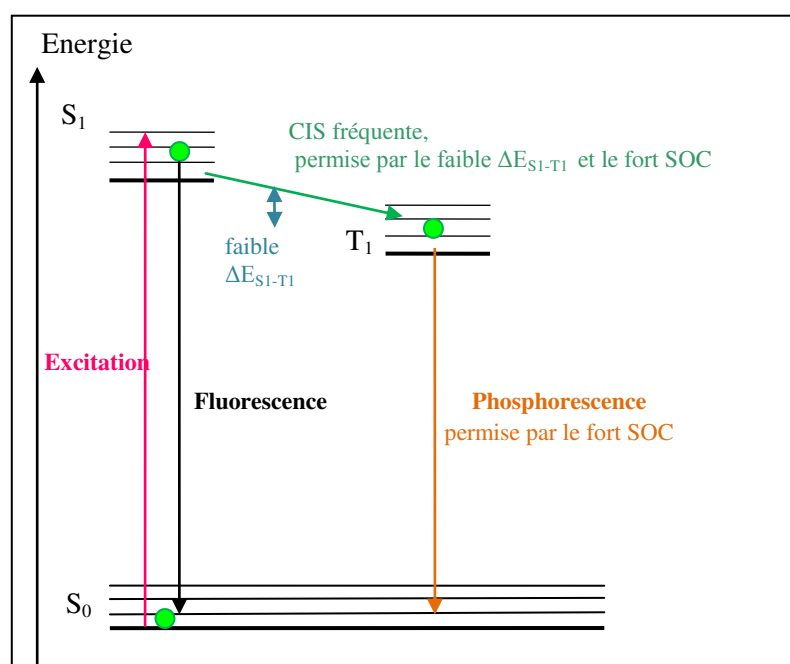


Figure 1.2. Diagramme des transitions énergétiques dans le cas des complexes organométalliques (SOC = couplage spin-orbite).

La phosphorescence des complexes organométalliques est largement utilisée dans les matériaux optoélectroniques (OLEDs, LECs) mais aussi les scintillateurs plastiques. En effet, le passage d'un courant électrique ou la collision avec des particules telles que les électrons ou les photons de haute énergie ionisent les molécules qui se recombinaient aléatoirement et forment statistiquement 25% d'états excités singulets et 75% d'états excités triplets. L'émission par phosphorescence permet en théorie d'atteindre des rendements de luminescence de 75% des excitons triplets.

Afin de discriminer les rayonnements neutroniques et gammas, le scintillateur plastique doit présenter deux réponses lumineuses avec deux temps de réponse différents, une luminescence prompte et une retardée, ou de deux longueurs d'ondes différentes. Dans le cas de deux temps de réponses lumineuses différentes, deux phénomènes peuvent être envisagés

pour répondre à cette exigence, l'Annihilation Triplet-Triplet (ATT) et la Fluorescence Retardée Activée Thermiquement (TADF).

L'ATT repose sur l'interaction de deux molécules à l'état excité triplet. Un transfert énergétique d'une molécule à l'état excité triplet (T_1) vers une autre molécule à l'état excité triplet (T_1') permet la formation d'une molécule à l'état excité singulet (S_1') et le retour à l'état fondamental de l'autre molécule (S_0), ($T_1 + T_1' \rightarrow S_0 + S_1'$). Le retour à l'état fondamental de la molécule à l'état excité S_1' entraîne une fluorescence qui apparaît comme retardée (Figure 1.3).²

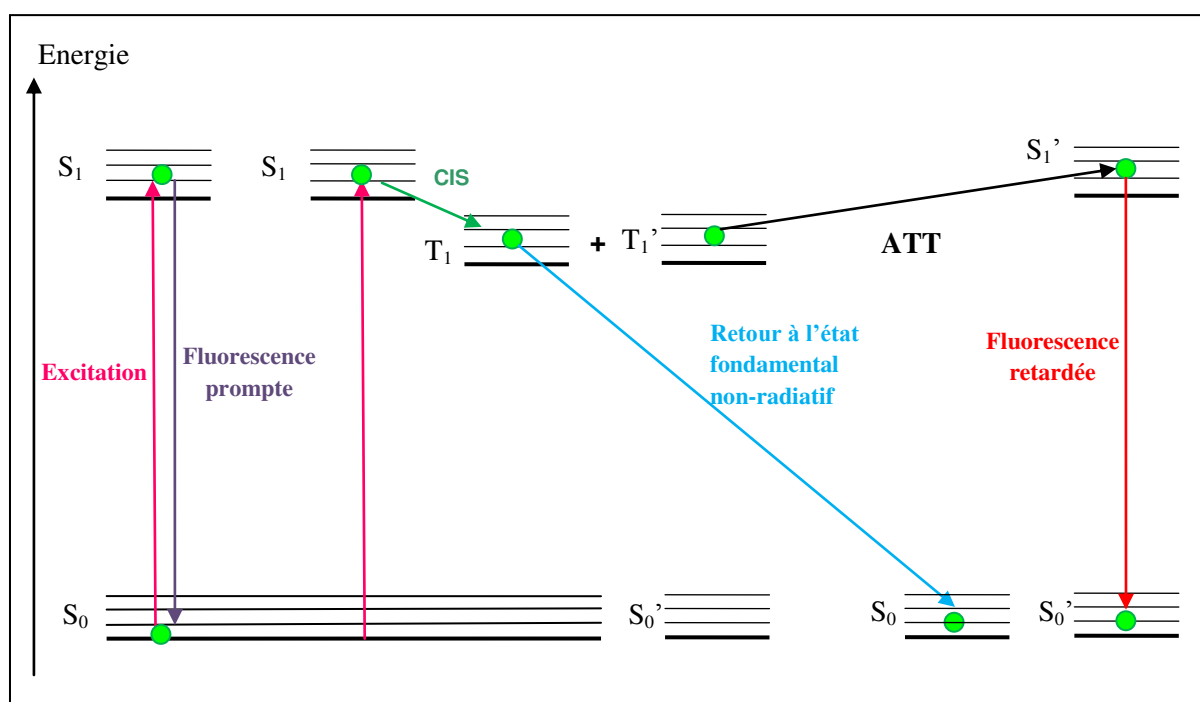


Figure 1.3. Principe de la fluorescence retardée induite par ATT.

Un autre processus de luminescence présentant une fluorescence retardée peut aussi être envisagé pour la discrimination neutrons/gamma, la Fluorescence Retardée Activée Thermiquement (TADF, Thermally Activated Delayed Fluorescence). La TADF est un processus se produisant lorsque la différence d'énergie entre les états excités singulet (S_1) et triplet (T_1) est assez faible pour permettre un couplage inter-système retour à température ambiante et donc une fluorescence retardée (transition $T_1 \rightarrow S_1$ puis $S_1 \rightarrow S_0$, Figure 1.4). Ce

² revues sur l'ATT: a) Singh-Rachford, T. N.; Castellano, F. N. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2560–2573. b) Ceroni, P. *Chem. - Eur. J.* **2011**, 17, 9560–9564. c) Zhao, J.; Ji, S.; Guo, H. *RSC Adv.* **2011**, 1, 937–950. d) Simon, Y. C.; Weder, C. J. *Mater. Chem.* **2012**, 22, 20817–20830.

processus a été mis en évidence avec certaines molécules organiques,³ ainsi qu'avec les complexes organométalliques et notamment avec de nombreux complexes de cuivre(I).⁴

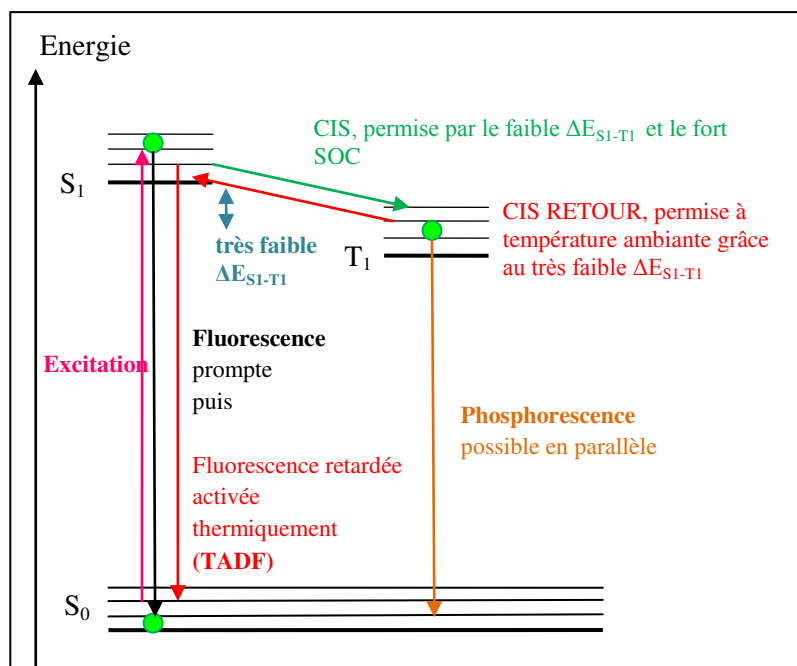


Figure 1.4. Principe de la TADF (Fluorescence Retardée Activée Thermiquement).

Le cuivre est un élément très abondant dans la croûte terrestre (60 mg/kg, 1 000 fois moins abondant que le fer mais 60 000 fois plus que l'iridium).⁵ Depuis les années 1970, les complexes de cuivre(I) luminescents ont fait l'objet d'intenses recherches dans des domaines d'application variés comme la photochimie,⁶ l'optoélectronique⁷ et la biologie.⁸ En effet, le cuivre(I) présente une configuration électronique d^{10} qui favorise une transition électronique du métal vers les ligands (MLCT) dont les orbitales antiliantes π^* sont souvent très accessibles. Ainsi, la transition électronique métal-centrée (MC), souvent non radiative, est évitée. Les complexes organométalliques présentant des transitions MLCT sont généralement caractérisés par des états excités aux temps de vie relativement longs (de l'ordre de 1 μ s à 100 μ s) et une intense luminescence. Trois grandes familles de complexes de cuivre(I)

³ a) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem Soc Rev* **2017**, 46, 915–1016. b) Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605444 (doi : 10.1002/adma.201605444).

⁴ Czerwieniec, R.; Leidl, M. J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 325, 2–28.

⁵ LES ELEMENTS CHIMIQUES - Propriétés - Abondance dans la croûte terrestre <http://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/abondances/abondance-dans-la-croûte-terrestre>.

⁶ a) Hernandez-Perez, A. C.; Collins, S. K. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1557–1565. b) Reiser, O. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1990–1996.

⁷ a) Dumur, F. *Org. Electron.* **2015**, 21, 27–39. b) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8178–8211. c) Housecroft, C. E.; Constable, E. C. *Chem Soc Rev* **2015**, 44, 8386–8398.

⁸ McMillin, D. R.; McNett, K. M. *Chem Rev* **1998**, 98, 1201–1219.

luminescents sont décrites, les complexes cationiques, les complexes neutres et les clusters. Suite à des résultats préliminaires du laboratoire sur des complexes de cuivre(I) cationiques luminescents dans le bleu (couleur importante pour le photomultiplicateur utilisé pour l'application aux scintillateurs), l'incorporation de tels complexes dans des plastiques a été envisagée. L'objet de ce chapitre bibliographique est l'élaboration et le « design » des complexes de cuivre(I) cationiques luminescents ainsi que l'étude de leurs propriétés photophysiques afin de pouvoir situer et comparer les résultats obtenus lors de ce travail de thèse.

Les complexes de cuivre(I) de formule générale $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{X}]$, $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{X}]$ et $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2][\text{X}]$, où $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ représente un ligand diazoté et $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ un ligand diphosphine, seront présentés tout d'abord pour des raisons historiques. Puis des innovations plus récentes concernant des complexes de cuivre(I) cationiques portant des ligands tripodaux $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ou $\text{P}^{\wedge}\text{P}^{\wedge}\text{P}$ ainsi que des complexes poly-nucléaires, seront abordées. Enfin, les nouveaux complexes de cuivre(I) luminescents émergeants, basés sur des ligands carbène N-hétérocycliques (NHC), seront présentés pour clore ce chapitre.

2. Complexes $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{X}]$.

Les complexes de formule générale $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{X}]$ dont le ligand diazoté $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ est un dérivé de la 1,10-phénanthroline ont été étudiés depuis les années 1970 et le travail pionnier du groupe de McMillin.⁹ Ces complexes sont généralement synthétisés à partir de la source de cuivre(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ ou $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ et deux équivalents de ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ dans un solvant dégazé (dichlorométhane et/ou acétonitrile) (Schéma 1.1).

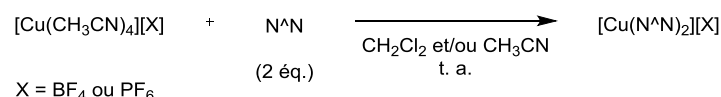


Schéma 1.1. Synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{X}]$.

Dans leurs premières études, McMillin et al. ont observé l'émission en solution du complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ (**1b**) (dmp = 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline) à température ambiante sous irradiation lumineuse et ont démontré que cette émission provenait de la transition électronique MLCT.^{9a} Les auteurs ont aussi mis en évidence une perte de la luminescence en raison de changements structuraux à l'état excité des complexes. Les complexes de cuivre(I) sont tétravalents et présentent une géométrie tétraédrique à l'état fondamental mais adoptent une géométrie plan carré (ou pyramidale à base carrée) à l'état excité correspondant à celle d'un complexe de cuivre(II) puisqu'un électron passe du métal vers le ligand via la transition MLCT. Ce changement de géométrie rend disponible un cinquième site de coordination accessible pour une molécule de solvant, de base ou un anion, et une perte de luminescence peut être observée. En effet, l'espèce pentacoordonnée résultante se désexcite le plus souvent de façon non-radiative.¹⁰ La dynamique ultra-rapide des changements structuraux de l'état excité des complexes a été étudiée par les groupes d'Armaroli et de Meyer.¹¹ L'aplanissement de la géométrie des complexes à l'état excité a été prouvé^{11a,b} et la rapidité de cette distorsion a été évaluée comme inférieure à 100 fs.^{11c}

⁹ a) McMillin, D. R.; Buckner, M. T.; Ahn, B. T. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 943–945. b) Blaskies, M. R.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3519–3522. c) Gamache, R. E.; Rader, R. A.; McMillin, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1141–1146. d) Palmer, C. E. A.; McMillin, D. R.; Kirmaier, C.; Holten, D. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3167–3170. e) Stacy, E. M.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 393–396. f) Everly, R. M.; McMillin, D. R. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9071–9075.

¹⁰ Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; pp 69–115.

¹¹ a) Chen, L. X.; Shaw, G. B.; Novozhilova, I.; Liu, T.; Jennings, G.; Attenkofer, K.; Meyer, G. J.; Coppens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7022–7034. b) Gunaratne, T.; Rodgers, M. A. J.; Felder, D.; Nierengarten, J.-F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Chem. Commun.* **2003**, 3010–3011. c) Shaw, G. B.; Grant, C. D.; Shirota, H.; Castner, E. W.; Meyer, G. J.; Chen, L. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2147–2160.

L'évolution et le « design » des complexes de cuivre(I)-phénanthroline ainsi que leur utilisation en photochimie ont été décrits dans plusieurs revues,¹² nous nous intéresserons ici uniquement à l'influence des différences structurales et électroniques des ligands phénanthroline sur la luminescence des complexes de formule $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{X}]$ (Figure 1.5).

De façon générale, les spectres d'absorption de ces complexes présentent deux bandes d'absorption majoritaires, la première bande intense dans la région des 200-300 nm correspond aux transitions électroniques ligand centrées (LC) $\pi \rightarrow \pi^*$, la seconde bande d'absorption se situe entre 400 et 500 nm et est attribuée à la transition électronique du métal vers le ligand (MLCT). L'émission des complexes se situe dans les longueurs d'onde correspondant au rouge (entre 650 et 750 nm), et présente des temps de vie qui peuvent varier de 100 ns à 1,0 μs selon les ligands phénanthroline mis en jeu. Des rendements quantiques d'émission de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} sont mesurés en solution dans le dichlorométhane pour la plupart des complexes $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{X}]$ (Tableau 1.1).¹³⁻²⁴

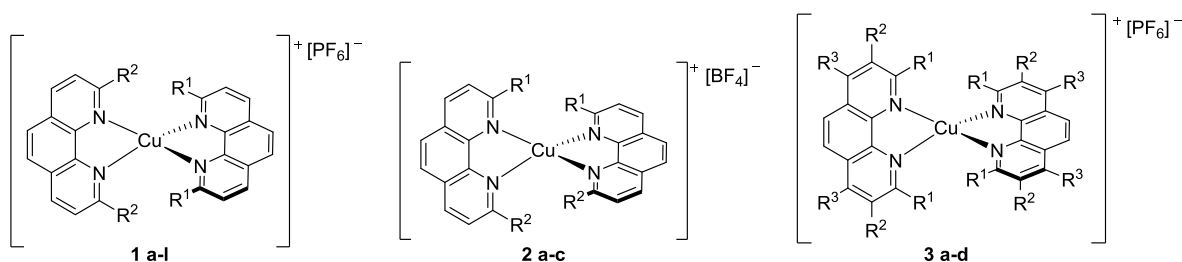


Figure 1.5. Complexes $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{X}]$.

Une géométrie tétraédrique assez rigide des complexes étant nécessaire pour éviter l'aplanissement du complexe à l'état excité et obtenir de meilleures propriétés de luminescence, des ligands 1,10-phénanthroline substitués en positions 2 et 9 par des chaînes

¹² a) Armaroli, N. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 113–124. b) Laviecampot, A.; Cantuel, M.; Leydet, Y.; Jonusauskas, G.; Bassani, D.; Mcclenaghan, N. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2572–2584.

¹³ Ruthkosky, M.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6406–6412.

¹⁴ Ruthkosky, M.; Kelly, C. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 309–322.

¹⁵ Eggleston, M. K.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 172–176.

¹⁶ Felder, D.; Nierengarten, J.-F.; Barigelletti, F.; Ventura, B.; Armaroli, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6291–6299.

¹⁷ Scaltrito, D. V.; Thompson, D. W.; O'Callaghan, J. A.; Meyer, G. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 243–266.

¹⁸ Miller, M. T.; Gantzel, P. K.; Karpishin, T. B. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3414–3422.

¹⁹ Miller, M. T.; Gantzel, P. K.; Karpishin, T. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 39, 1556–1558.

²⁰ McMillin, D. R.; Cunningham, K. L. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4114–4119.

²¹ Gandhi, B. A.; Green, O.; Burstyn, J. N. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3816–3825.

²² Green, O.; Gandhi, B. A.; Burstyn, J. N. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5704–5714.

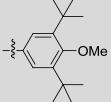
²³ Kalsani, V.; Schmittl, M.; Listorti, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2061–2067.

²⁴ Cunningham, C. T.; Cunningham, K. L. H.; Michalec, J. F.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4388–4392.

alkyles linéaires ou ramifiées, ou encore des groupements aromatiques ont été envisagés (complexes **1a-l** – Figure 1.5).¹³⁻²² Des temps de vie des états excités plus longs ont été mesurés pour les complexes aux ligands 1,10-phénanthroline portant des substituants alkyles plus encombrants, par exemple une augmentation de 85 ns à 3,26 μ s a été notée avec les groupements méthyls (complexe **1b**) et tert-butyls (complexe **1l**) (Tableau 1.1). Le rendement quantique n'est que peu affecté par les substituants sur les ligands 1,10-phénanthroline, seuls les complexes portant des substituants tert-butyls (complexes **1k** et **1l**) présentent les plus grands rendements quantiques en solution (0,01 et 0,06 respectivement). La longueur d'onde d'émission subit un léger déplacement hypsochrome lorsque les ligands phénanthroline portent des substituants 2-tolyls (complexe **1h**) ou trifluorométhyls (complexe **1i**) mais l'émission reste de couleur rouge (entre 665 et 673 nm) (Tableau 1.1).

Afin d'obtenir une géométrie tétraédrique rigide des complexes, les groupes de Karpishin, Nierengarten et Schmittel ont décrit trois complexes portant des ligands 1,10-phénanthroline dissymétriques, c'est-à-dire portant des substituants différents aux positions 2 et 9 (complexes **2a-c**, Figure 1.5).^{17,21,22} Cependant les propriétés photophysiques de ces complexes ne présentent que de faibles différences avec les complexes à ligands symétriques correspondants (Tableau 1.1, complexes **1b** vs. **2a** et **1h** vs. **2b**).

Tableau 1.1. Propriétés photophysiques d'une sélection de complexes [Cu(N^N)₂][X].

Complexe	R ¹	R ²	R ³	Luminescence à 298 K en solution ^a				Réf.
				λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ (x10 ⁻⁴)	τ (ns)	
1a	H	H	-	458	-	-	<20	13,14
1b	Me	Me	-	454	740	2,3	85	13,14
1c	n-Bu	n-Bu	-	457	725	9	150	15
1d	(CH ₂) ₅ OH	(CH ₂) ₅ OH	-	-	724	8	107	16
1e	CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₃	-	449	715	16	260	15
1f	Ph	Ph	-	448	715	9,7	250	13,14
1g	sec-Bu	sec-Bu	-	455	690	45	400	15,17
1h	2-Tolyl	2-Tolyl	-	472	673	15	182	18
1i	CF ₃	CF ₃	-	462	665	~10	165	19
1j	i-Pr	i-Pr	-	445	650	40	365	20
1k	t-Bu	Me	-	440	646	100	730	17
1l	t-Bu	t-Bu	-	425	599	560	3260	21,22
2a	Me	4-MeOPh	-	~ 450	745	4	130	16
2b	2-Tol	2,6-Me ₂ Ph	-	452	673	10	149	18
2c		Mésyl	-	~ 580	660	15	266	23
3a	Me	H	Ph	478	765	1,5	70	13,14
3b	Ph	H	Me	440, 550	720	-	310	24
3c	Ph	Me	Me	467	715	37	480	24
3d	n-Bu	Me	Me	453	670	63	920	24

^a en solution dans CH₂Cl₂.

Des ligands 1,10-phénanthrolines portant des substituants sur les positions 3, 4, 6, 7 et 8 ont aussi été étudiés par les groupes de McMillin et Karpishin afin d'étendre les propriétés d'absorption des complexes dans le visible (complexes **3a-d**, Figure 1.5).^{13,14,24} McMillin et al. ont démontré que les groupements méthyles en positions 4 et 7 ou 3 et 8 sur le ligand phénanthroline pouvait augmenter le rendement quantique et les temps de vie des états excités en solution (Tableau 1.1, complexes **3c** vs. **1f** et **3d** vs. **1c**). Les auteurs ont émis l'hypothèse que ces substituants pourraient empêcher la formation d'exciplexes en solution et donc éviter les pertes de luminescence liées à leur formation.²⁴ Enfin, le groupe de Meyer a montré que l'ajout de substituants phényles en positions 4 et 7 du ligand 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (complexe **3a**) permet de conserver le même Φ et τ que le complexe **1b** avec un déplacement bathochrome de 35 nm de sa longueur d'onde d'émission, permettant d'approcher du proche infra-rouge ($\lambda_{em} = 765$ nm) (Tableau 1.1).

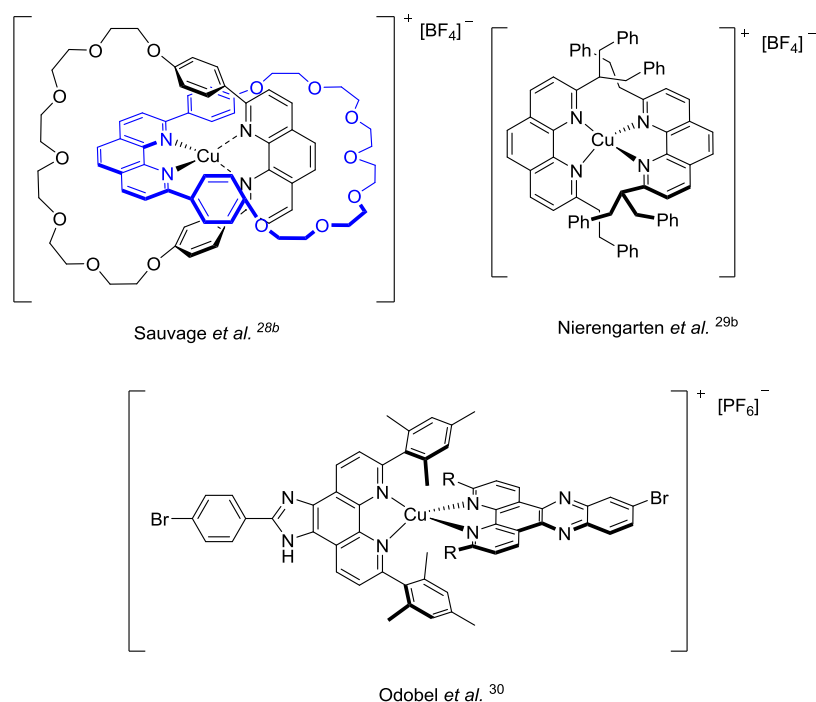


Figure 1.6. Exemples de complexes Cu(I) bis-phénanthroline développés par les groupes de Sauvage, Nierengarten et Odobel.

Malgré de nombreuses études et tentatives pour améliorer les propriétés photophysiques des complexes $[Cu(N^{\wedge}N)_2][X]$, le meilleur rendement quantique de cette famille de complexes de cuivre(I) est de 0,06 pour le complexe **1l** portant des substituants tert-butylys (Tableau 1.1). Cependant, la compréhension des propriétés photophysiques des complexes $[Cu(N^{\wedge}N)_2][X]$ a permis leur application dans différents domaines. Se basant sur la grande affinité du cuivre(I) pour le ligand phénanthroline, Sauvage, Dietrich-Buchenecker

et al. ont développé une stratégie de synthèse sophistiquée menant aux structures élaborées que sont les catenanes,²⁵ les rotaxanes,²⁶ les dendrimères,²⁷ etc. Les complexes de cuivre(I)-catenanes (Figure 1.6) ne présentent qu'une faible émission²⁸ mais leur importance dans l'étude et la compréhension des nanomachines moléculaires a été reconnu avec l'ensemble des travaux de J.-P. Sauvage en 2016 par l'Académie du Prix Nobel. D'autre part, Nierengarten et al. ont développé des ligands 1,10-phénanthroline portant des motifs oligophénylvinylène (OPV) en position 4 et 7 ou des motifs aromatiques très encombrants sur les positions 2 et 9 (Figure 1.6) dans le but d'étudier leurs propriétés d'oxydo-réduction et mettre en évidence un fort potentiel de transfert d'électrons et d'énergie.²⁹ Cette capacité de transfert énergétique et électronique a aussi été explorée pour des applications aux cellules photovoltaïques. En effet, le groupe d'Odobel a synthétisé des complexes $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]$ portant des ligands phénanthroline aux systèmes π étendus très encombrants qui assurent la stabilité des complexes en solution et permettent aussi des interactions π - π entre les ligands des complexes (Figure 1.6).³⁰ Ces interactions π - π favoriseraient l'absorption d'une large gamme de longueurs d'ondes visibles, ce qui, associé à des propriétés de réversibilité rédox et de transfert énergétique, permettrait d'appliquer ces complexes dans les cellules photovoltaïques.^{7c}

²⁵ a) Armaroli, N.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5211–5217. b) Dietrich-Buchecker, C.; Colasson, B.; Fujita, M.; Hori, A.; Geum, N.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5717–5725. c) Frey, J.; Kraus, T.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *Chem. Commun.* **2005**, 5310–5312.

²⁶ a) Armaroli, N.; Balzani, V.; Collin, J.-P.; Gaviña, P.; Sauvage, J.-P.; Ventura, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4397–4408. b) Weber, N.; Hamann, C.; Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6780–6792.

²⁷ a) Armaroli, N.; Boudon, C.; Felder, D.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Marconi, G.; Nicoud, J.-F.; Nierengarten, J.-F.; Vicinelli, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3730–3733. b) Gumienna-Kontecka, E.; Rio, Y.; Bourgogne, C.; Elhabiri, M.; Louis, R.; Albrecht-Gary, A.-M.; Nierengarten, J.-F. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3200–3209.

²⁸ a) Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P.; Weidmann, J.-L.; Armaroli, N.; Flamigni, L.; Ceroni, P.; Balzani, V. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5329–5338. b) Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5095–5098.

²⁹ a) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Eckert, J.-F.; Nierengarten, J.-F. *New J. Chem.* **2003**, 27, 1470–1478. b) Accorsi, G.; Armaroli, N.; Duhayon, C.; Saquet, A.; Delavaux-Nicot, B.; Welter, R.; Moudam, O.; Holler, M.; Nierengarten, J.-F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 201, 164–173.

³⁰ Pellegrin, Y.; Sandroni, M.; Blart, E.; Planchat, A.; Evain, M.; Bera, N. C.; Kayanuma, M.; Sliwa, M.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Daniel, C.; Odobel, F. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11309–11322.

3. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

Les complexes de cuivre(I) de formule générale $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ ont été développés à la même époque que les complexes $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{X}]$.³¹ Les ligands diphosphine sont très modulables et présentent une grande diversité en termes de propriétés électroniques, d'encombrement stérique et d'angles de morsure. Afin d'améliorer les propriétés d'émission des complexes de cuivre(I) cationiques tétracoordonnés, ces ligands diphosphine ont été envisagés comme alternative à un des ligands diazotés. L'émission issue d'une transition électronique de type MLCT a aussi été démontrée expérimentalement et par calculs théoriques pour ces complexes de formule $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.^{9d,32} Tout comme les complexes de cuivre(I) bis-phénanthroline, ces complexes ont tendance à s'aplanir à l'état excité et à passer d'une géométrie tétrahédrique à plan carré (ou pyramidale à base carrée avec une molécule de solvant ou un anion). Cependant l'effet électro-attracteur du ligand diphosphine défavorise la rétro-donation d'électrons du Cu(I) vers le ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, ce qui entraîne une augmentation des rendements quantiques et des temps de vie des états excités ainsi qu'un déplacement hypsochrome des longueurs d'ondes d'émission par rapport aux complexes bis-phénanthroline.

La synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ suit généralement la même procédure que celle menant aux complexes $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{X}]$ mais dans ce cas, l'addition des ligands est faite de manière séquentielle. Le ligand le plus encombrant, le plus souvent le ligand diphosphine, est additionné le premier afin d'éviter la formation des complexes homoleptiques, puis le second ligand est ajouté afin d'obtenir le complexe hétéroleptique désiré (Schéma 1.2).

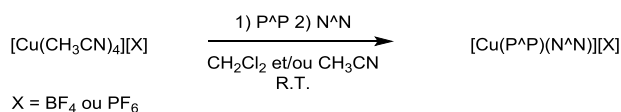


Schéma 1.2. Synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

Afin d'appréhender l'influence de la rigidité du ligand diphosphine sur les propriétés photophysiques, des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ ont été comparés à leurs analogues

³¹ Buckner, M. T.; McMillin, D. R. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1978**, 759–761.

³² a) Rader, R. A.; McMillin, D. R.; Buckner, M. T.; Matthews, T. G.; Casadonte, D. J.; Lengel, R. K.; Whittaker, S. B.; Darmon, L. M.; Lytle, F. E. J. Am. Chem. Soc. **1981**, 103, 5906–5912. b) Yang, L.; Feng, J.-K.; Ren, A.-M.; Zhang, M.; Ma, Y.-G.; Liu, X.-D. Eur. J. Inorg. Chem. **2005**, 1867–1879. c) Cuttall, D. G.; Kuang, S.-M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 6–7. d) Howell, S. L.; Gordon, K. C. J. Phys. Chem. A **2004**, 108, 2536–2544.

portant deux ligands triphénylphosphine à la place du ligand P[^]P. Les différentes familles de complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X] et leurs propriétés photophysiques sont décrites en fonction du ligand diazoté (1,10-phénanthroline (Figure 1.7), 2,2-bipyridine (Figure 1.8) et 2-pyridyl-2-aza-hétérocycles (Figure 1.10)).

3.1. Complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X] à ligands 1,10-phénanthroline.

De manière générale, les complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X], à ligands 1,10-phénanthroline (phen), présentent un spectre d'absorption à deux bandes majoritaires. Une première transition LC est généralement observée entre 250 nm et 350 nm ainsi qu'une transition MLCT entre 350 et 450 nm. L'émission de ces complexes se situe entre 530 nm et 700 nm, couvrant le spectre du visible du vert au rouge. Les rendements quantiques (Φ) en solution dans le dichlorométhane peuvent atteindre 0,70 (complexe **19**, $\lambda_{em} = 558$ nm) et les temps de vie des états excités (τ) sont fortement augmentés par comparaison aux complexes bis-phénanthroline avec un ordre de grandeur autour de la microseconde (Tableau 1.2). Les propriétés photophysiques des complexes [Cu(P[^]P)(phen)][X] dépendent à la fois de la substitution du ligand 1,10-phénanthroline, de la richesse électronique et de la rigidité du ligand diphosphine. Certaines tendances et paramètres influençant les caractéristiques d'émission ont été analysés et des relations structures-propriétés peuvent être établies.^{32b,33-44}

³³ Kuang, S.-M.; Cuttell, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3313–3322.

³⁴ Zhang, Q.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 432–436.

³⁵ Costa, R. D.; Tordera, D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Schönle, J.; Graber, S.; Housecroft, C. E.; Constable, E. C.; Zampese, J. A. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 16108–16118.

³⁶ Palmer, C. E. A.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3837–3840.

³⁷ Saito, K.; Arai, T.; Takahashi, N.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. *Dalton Trans.* **2006**, 37, 4444.

³⁸ Tsubomura, T.; Kimura, K.; Nishikawa, M.; Tsukuda, T. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 7554–7562.

³⁹ Nishikawa, M.; Sawamura, S.; Haraguchi, A.; Morikubo, J.; Takao, K.; Tsubomura, T. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 411–418.

⁴⁰ Czerwieniec, R.; Kowalski, K.; Yersin, H. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9826.

⁴¹ Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J.-F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1313–1316.

⁴² Cheng, G.; So, G. K.-M.; To, W.-P.; Chen, Y.; Kwok, C.-C.; Ma, C.; Guan, X.; Chang, X.; Kwok, W.-M.; Che, C.-M. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 4623–4635.

⁴³ So, G. K.-M.; Cheng, G.; Wang, J.; Chang, X.; Kwok, C.-C.; Zhang, H.; Che, C.-M. *Chem. - Asian J.* **2017**, 12, 1490–1498.

⁴⁴ Washimi, M.; Nishikawa, M.; Shimoda, N.; Satokawa, S.; Tsubomura, T. *Inorg. Chem. Front.* **2017**, 4, 639–649.

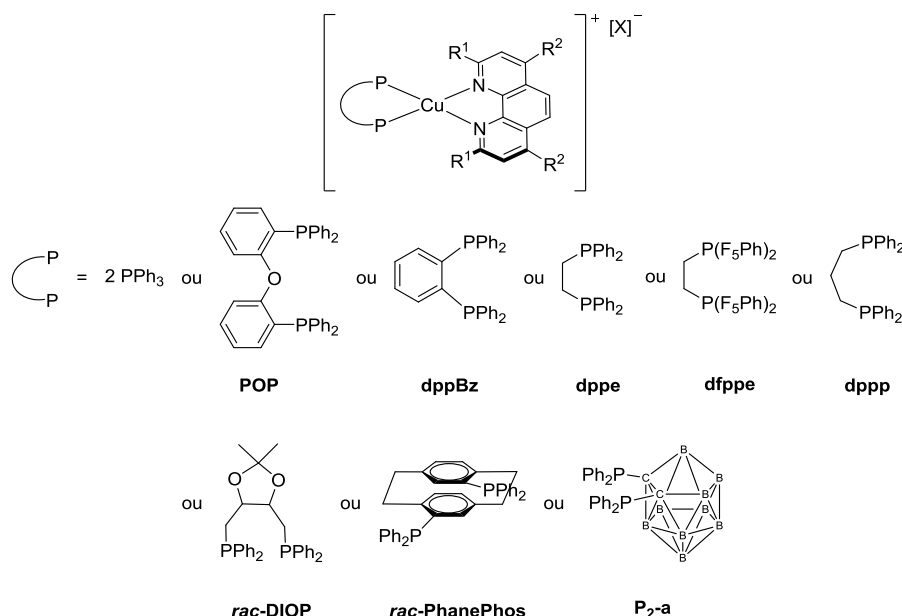


Figure 1.7. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\text{P}})(\text{N}^{\text{N}})][\text{X}]$ à ligands 1,10-phénanthroline.

La présence de substituants sur les positions 2 et 9 du ligand 1,10-phénanthroline entraîne généralement une augmentation du Φ et du τ (Tableau 1.2, complexes **16** et **20** vs. **4** et aussi complexes **17** vs. **5**, Figure 1.7),^{33,41} et selon la nature de ce substituant, les longueurs d'onde d'émission varient de 544 nm à 700 nm en solution (jaune à rouge), et de 504 nm à 615 nm en films fins (vert à orange). En films fins, les émissions subissent généralement un déplacement hypsochrome ainsi qu'une augmentation du τ et du Φ par rapport aux mesures faites en solution (Tableau 1.2). Les complexes portant deux ligands triphénylphosphine présentent des Φ plus bas et des τ plus courts en solution que leur analogues portant des ligands diphosphine plus rigides (Tableau 1.2, complexes **5** vs. **4** et **6**, **17** vs. **9/14/16/18/23** et **21** vs. **20**, Figure 1.7) mais leurs propriétés photophysiques sont comparables en films fins, notamment lorsqu'ils sont comparés aux complexes portant le ligand 2,2-bis(diphénylphosphino)phényl éther (**POP**) (Tableau 1.2, **5** vs. **4**, **17** vs. **16** et **21** vs. **20**, Figure 1.7). Le groupe de McMillin a démontré que les complexes à ligands triphénylphosphine forment des exciplexes en solution dans le méthanol, entraînant une diminution de la luminescence. Remplacer les ligands triphénylphosphine par un ligand **POP** permet d'éviter la formation d'exciplexes et donc d'améliorer les performances d'émission en solution. D'autre part, ces complexes à ligands triphénylphosphine présentent aussi des décoordinations-recombinaisons en solution, qui entraînent la formation du complexe homoleptique $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ (**1b**). En effet, un suivi de l'absorption d'une solution de complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**17**) met en évidence l'apparition d'une bande d'absorption à 450 nm,

caractéristique du complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ (**1b**). La formation de ce complexe homoleptique peut être évitée si un excès de ligand triphénylphosphine est présent dans la solution pendant le suivi spectrométrique.^{32c,36} D'après ces observations, la stabilité et la luminescence des complexes de cette famille dépendent de la rigidité de sa structure, souvent apportée par le ligand diphosphine.^{34,35,37-40,42}

Les complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligand 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (**dppe**) et 1,3-bis(diphénylphosphino)propane (**dppp**) (Figure 1.7, Tableau 1.2, complexes **7-10** et **14,15**) émettent dans la région des 600 nm (orange) avec des Φ relativement bas (de 0,01 à 0,06) et des τ d'environ 1 μs .^{37,38} La rigidité de ces ligands diphosphines ne semble donc pas suffisante pour maintenir la géométrie du complexe à l'état excité mais l'augmentation de l'angle de morsure entre **dppe** et **dppp** apporte une augmentation du Φ et du τ (Tableau 1.2, complexes **14** vs. **9** et **15** vs. **10**). De façon intéressante, des complexes binucléaires sont obtenus avec le ligand 1,4-bis(diphénylphosphino)butane (**dppb**, Figure 1.17), et seront décrits ultérieurement dans ce chapitre (paragraphe 6.). Le ligand **dfppe**, analogue décafluoré du ligand **dppe**, a été envisagé pour la synthèse des complexes de cuivre(I) **11-13**. Par comparaison avec les complexes **7-9** coordonnées au ligand **dppe**, l'absorption et l'émission de ces nouveaux complexes **11-13** présentent un déplacement hypsochrome et leurs τ sont plus longs sous atmosphère d'argon (Tableau 1.2). Les propriétés d'émission de ces complexes à ligands diphosphines fluorées disparaissent par piégeage en présence d'oxygène tandis que les analogues non fluorés (complexes **7-9**) présentent les mêmes propriétés d'émission quelque soit le milieu.⁴⁴

L'impact de la substitution sur les positions 4 et 7 du ligand 1,10-phénanthroline avec des groupements phényles a été étudié, notamment par Tsubomura et al..³⁹ Ce groupe a synthétisé des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ portant des ligands rac-DIOP aux émissions centrées à 570 nm et 560 nm (vert-jaune) (Figure 1.7, Tableau 1.2, complexes **22** et **23**). Cependant, aucune influence de ces groupements n'a pu être déterminée. Les groupements phényles en positions 4 et 7 du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ n'apportent aucune amélioration des propriétés photophysiques quelque soit le ligand diphosphine associé (Tableau 1.2, complexes **10** vs. **9**, **15** vs. **14**, **22** vs. **23** et **24** vs. **25**) excepté dans le cas du complexe **19** au ligand **POP** où une augmentation du Φ est remarquable (Tableau 1.2, complexes **19** vs. **16**).

Grâce à la grande rigidité du ligand 4,12-bis(diphénylphosphino)-[2.2]paracyclophane (rac-PhanePhos, Figure 1.7) le complexe **18** (Tableau 1.2) présente des Φ de 0,14 en solution ($\lambda_{em} = 558$ nm) et 0,80 en poudre ($\lambda_{em} = 530$), prouvant qu'une structure rigide diminue la flexibilité de l'état excité et réduit ainsi les désexcitations non-radiatives. La mesure du τ à basse température (77 K) met en évidence la TADF comme composante de l'émission de ce complexe de cuivre(I) **18**. Ce phénomène de TADF est vu comme un avantage pour les applications en optoélectronique car les composés purement phosphorescents ont des temps de vie très longs (de l'ordre de 100 μ s) pouvant entraîner une saturation dans le matériau (phénomène de persistance). La repopulation de l'état singulet à partir de l'état triplet, permet une diminution du τ d'un facteur 20 à température ambiante (à 77 K, $\tau = 240$ μ s et à 298 K, $\tau = 14$ μ s).⁴⁰

Enfin, Che et al.^{42,43} ont décrit des complexes portant des ligands carborane, très rigides également (**P_{2-a}**, Figure 1.7, Tableau 1.2, complexes **24-28**), et présentant des émissions à l'état solide de 497 nm à 657 nm (jaune à rouge) avec des Φ de 0,042 à 0,39 et des τ de 2 μ s à 15 μ s. Le complexe **28**, comme les autres complexes de cette famille émettant dans les longueurs d'onde correspondantes à la couleur rouge (entre 625 nm et 800 nm) (Tableau 1.2, complexes **4**, **5**, **9** et **10**), présente un faible Φ (0,042) (Tableau 1.2). Cette couleur d'émission semble toujours difficile à obtenir avec de bons rendements quantiques à partir de complexes de cuivre(I) cationiques.

Tableau 1.2. Propriétés photophysiques des complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X] à ligands 1,10-phénanthroline.

Complexe	R ¹	R ²	ligand P [^] P	[X] ⁻	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence en film mince			Réf.
					λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	
4a	H	H	POP	[BF ₄] ⁻	391	700	0,0018	0,19	555 ^c	0,16 ^c	4,6 ^c	33,34
4b				[PF ₆] ⁻	269, 392	648	0,002	-	599 ^d	0,09 ^d	-	35
5a	H	H	2 PPh₃	[BF ₄] ⁻	370	680	0,0007	0,22	-	-	-	33,34
5b				[PF ₆] ⁻	367	-	-	-	543 ^c	0,14 ^c	8,1 ^c	32d,34
6	H	H	dppBz	[PF ₆] ⁻	268, 422	652	0,0007	-	602 ^d	0,02 ^d	-	35
7	H	H	dppe	[PF ₆] ⁻	~420	~590 ^b	-	-	-	-	-	44
8	H	Me	dppe	[PF ₆] ⁻	~410	~610 ^b	-	-	-	-	-	44
9a	Me	H	dppe	[BF ₄] ⁻	400	630	0,01	1,33	-	-	-	32c,33
9b				[PF ₆] ⁻	405	594	0,01	1,33	-	-	-	37
10	Me	Ph	dppe	[PF ₆] ⁻	411	627	0,017	1,2	-	-	-	38
11	H	H	dfppe	[PF ₆] ⁻	~360	590 ^b ; 570 ^{b,e}	-	5,4 (93%) ; 1,3 (7%) ^{b,e} 4,3 (88%) ; 1,3 (12%) ^b	-	-	-	44
12	Me	H	dfppe	[PF ₆] ⁻	~360	490 ^{b,e}	-	160 (88%) ; 22 (12%) ^{b,e} 2,4 (85%) ; 0,5 (15%) ^b	-	-	-	44
13	H	Me	dfppe	[PF ₆] ⁻	~360	570 ^{b,e}	-	75 (67%) ; 24 (33%) ^{b,e} 11 (59%) ; 4,2 (41%) ^b	-	-	-	44

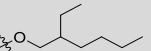
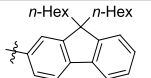
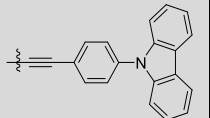
^a en solution dans CH₂Cl₂; ^b à l'état solide; ^c en film de pMMA, 20% en masse; ^d films fins de complexes et sels d'imidazolium 1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate (1:1); ^e sous atmosphère d'argon, pas d'émission en présence de dioxygène.

Tableau 1.2 (suite). Propriétés photophysiques des complexes [Cu(P^P)(N^N)][X] à ligands 1,10-phénanthroline.

Complexe	R ¹	R ²	ligand P^P	[X] ⁻	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence à 77 K en matrice rigide		Luminescence en film mince			Réf.
					λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	λ_{em} (nm)	τ (μs)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	
14	Me	H	dppp	[PF ₆] ⁻	391	600	0,037	5,4	-	-	-	-	-	38
15	Me	Ph	dppp	[PF ₆] ⁻	402	608	0,066	4,4	-	-	-	-	-	37
16	Me	H	POP	[BF ₄] ⁻	383	570	0,15	14,3	-	-	527 ^c	0,49 ^c	13,2 ^c	32c,33,34
17	Me	H	2 PPh ₃	[BF ₄] ⁻	365	560	0,0014	0,33	-	-	509 ^c	0,32 ^c	18,1 ^c	32c,33,34
18	Me	H	rac-PhanePhos	[PF ₆] ⁻	~ 275, 370	558 530 ^b	0,40 0,80 ^b	10 14 ^b	548 ^c 562 ^b	130 240 ^b	535 ^c	0,65 ^c	20 ^c	40
19	Me	Ph	POP	[BF ₄] ⁻	~ 280, 400	558 564 ^b	0,7	0,4	524	16,0	-	-	-	41
20	n-Bu	H	POP	[BF ₄] ⁻	378	544 554 ^b	0,6 -	0,3 1,7 (20%), 10,5 (80%) ^b	510	35,6	519 ^c	0,69 ^c	20,3 ^c	34,41
21	n-Bu	H	2 PPh ₃	[BF ₄] ⁻	366	-	-	-	-	-	504 ^c	0,57 ^c	32,9 ^c	34

^a en solution dans CH₂Cl₂; ^b à l'état solide; ^c en film de pMMA, 20% en masse; ^e en film de pMMA à 77 K : λ_{em} = 567 nm, Φ = 0,60 et τ = 170 μs.

Tableau 1.2 (suite). Propriétés photophysiques des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligands 1,10-phénanthroline.

Complexe	R ¹	R ²	ligand P^P	[X] ⁻	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence à 77 K en matrice rigide		Luminescence en film mince			Ref.
					λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	
22	Me	Ph	rac-DIOP	[PF ₆] ⁻	286, 382	570	0,38	26,1	-	-	-	-	-	39
23	Me	H	rac-DIOP	[PF ₆] ⁻	274, 374	560	0,30	17,7	-	-	-	-	-	39
24	Me	Ph	P ₂ -a	[PF ₆] ⁻	285, 448	602 570 ^b	0,049 0,155 ^b	1,3 5,3 ^b	588 ^j	1271 ^j	570 ^h 562 ⁱ	0,22 ^h 0,60 ⁱ	9,9 ^h 14,6 ⁱ	42
25	Me	H	P ₂ -a	[PF ₆] ⁻	274, 438	592 537 ^b	0,05 0,34 ^b	1,2 8,7 ^b	550 580 ^b	1509 569 ^{b,f}	559 ^h 558 ^g	0,20 ^h 0,30 ^g	-	42
26	Me		P ₂ -a	[PF ₆] ⁻	265, 303, 393	547 497 ^b	0,16 0,39 ^b	5,5 15,3 ^b	500 514 ^b	2440 1146 ^b	535 ^k	0,32 ^k	5,9 ^k	43
27	Me		P ₂ -a	[PF ₆] ⁻	274, 327, 447	602 588 ^b	0,05 0,07 ^b	2,0 5,5 ^b	575 600 ^b	1565 473 ^b	599 ^k	0,18 ^k	3,5 ^k	43
28	Me		P ₂ -a	[PF ₆] ⁻	293, 312, 339, 370, 490	659 657 ^b	0,006 0,042 ^b	1,0 2,1 ^b	630 624 ^b	1135 495 ^b	665 ^k	0,06 ^k	5,9 ^k	43

^a en solution dans CH₂Cl₂; ^b à l'état solide; ^c film de pMMA, 20% en masse; ^d films fins de complexes et sels d'imidazolium 1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate (1:1). ^e film de pMMA à 77 K : λ_{em} = 567 nm, Φ = 0.60 et τ = 170 μ s; ^f à 77 K en poudre : Φ = 0.109; ^g à 77 K en poudre : ϕ = 0.70; ^h en film de pMMA, 5% en masse; ⁱ en film de PYD2 (9,9'-(2,6-pyridinediyl)bis-9H-Carbazole), 5% en masse; ^j en solution dans le 2-MeTHF; ^k en film de pMMA, 10% en masse.

3.2. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligands 2,2'-bipyridine.

Les complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ dont le ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ est un dérivé de la 2,2'-bipyridine (Figure 1.8) présentent des propriétés photophysiques généralement similaires aux complexes dont le ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ est un dérivé de la 1,10-phénanthroline précédemment discutés. Les spectres d'absorption présentent deux bandes d'absorption maximales, une transition LC entre 250 et 350 nm et une transition MLCT entre 350 et 450 nm. Les émissions de ces complexes sont aussi situées entre 535 et 655 nm avec des τ entre 0,1 μs et 15 μs et des Φ souvent plus faibles que ceux de leurs homologues à ligands 1,10-phénanthroline. Les ligands 2,2'-bipyridine sont en effet plus flexibles que les ligands 1,10-phénanthroline, la stabilité de la géométrie des complexes à l'état excité est alors plus faible. Différentes stratégies pour augmenter la rigidité des complexes ont été envisagées en modulant la nature des substituants sur le ligand 2,2'-bipyridine ou la rigidité des ligands diphosphine.

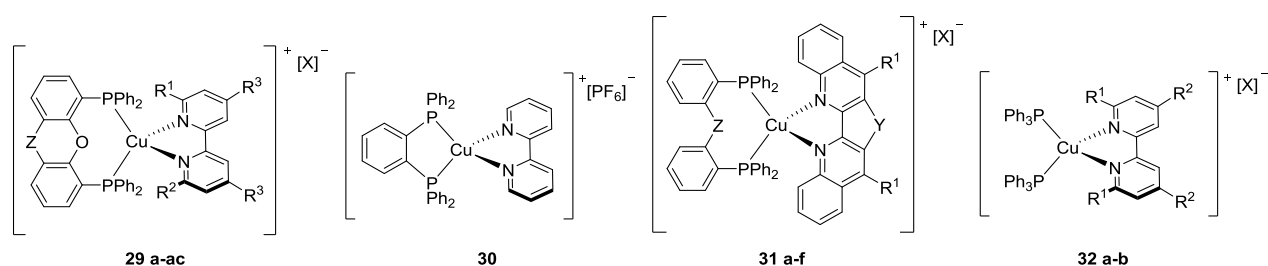


Figure 1.8. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ portant un ligand 2,2-bipyridine.

La substitution du ligand 2,2'-bipyridine sur les positions 6 et 6' a un effet considérable sur les valeurs de Φ et de τ (Tableau 1.3, complexes **29a-l**). L'ajout d'un ou deux groupement(s) méthyl(s) apporte une augmentation du Φ et du τ ainsi qu'une meilleure stabilité du complexe (Tableau 1.3, complexes **29b** et **29c** vs. **29a**).^{33,45,46} L'enrichissement électronique du ligand 2,2'-bipyridine par l'ajout de substituants méthyls sur les positions 4,4' permet aussi d'atteindre de meilleurs Φ (Tableau 1.3, complexe **29d**).⁴⁷

Les complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ portant un ligand 4,5-bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène (**XantPhos**) ont été comparés à leurs analogues à ligand

⁴⁵ Andrés-Tomé, I.; Fyson, J.; Baiao Dias, F.; Monkman, A. P.; Iacobellis, G.; Coppo, P. Dalton Trans. **2012**, 41, 8669–8674.

⁴⁶ Keller, S.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Prescimone, A.; Longo, G.; Pertegás, A.; Sessolo, M.; Bolink, H. J. Dalton Trans. **2014**, 43, 16593–16596.

⁴⁷ Linfoot, C. L.; Leidl, M. J.; Richardson, P.; Rausch, A. F.; Chepelin, O.; White, F. J.; Yersin, H.; Robertson, N. Inorg. Chem. **2014**, 53, 10854–10861.

2,2-bis(diphénylphosphino)phenyl éther (**POP**) mais aucune relation n'a pu être établie entre l'augmentation de rigidité apportée par le ligand **XantPhos** et les propriétés photophysiques des complexes (Tableau 1.3, complexes **29h-m** comparés aux complexes **29a-g**). En effet, ces complexes présentent peu de différences sur les longueurs d'onde d'émission et le τ . Par ailleurs, les Φ peuvent être plus importants avec le ligand **XantPhos** (Tableau 1.3, complexes **29h** vs. **29b** et **29i** vs. **29e**) ou plus faibles (Tableau 1.3, complexes **29j** vs. **29c** et **29k** vs. **29f**) mais il semble difficile de rationaliser ces observations.^{35,45–48} Cependant, comme pour les complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligands 1,10-phénanthroline, ces complexes diphosphine-bipyridine présentent des Φ plus élevés en films minces et à l'état solide qu'en solution, la solvation peut conduire à une augmentation de la déformation de l'état excité comparé à l'état solide. La formation d'exciplexes en solution est également envisageable pour expliquer la diminution des performances de luminescence.

De façon étonnante, la monosubstitution en position 6 de la 2,2'-bipyridine par un groupement éthyl entraîne une augmentation plus importante du Φ que les groupements méthyl ou phényl (Tableau 1.3, complexes **29e** vs. **29b** et **29f** ; **29i** vs. **29h** et **29k**). D'autre part, la monosubstitution en position 6 de la 2,2'-bipyridine entraîne une géométrie originale des complexes portant le ligand **XantPhos**, plus rigide que le ligand **POP**, comme représentée en figure 1.9. En effet, le ligand **XantPhos** se positionne de façon à limiter les contraintes stériques générées par le substituant en position 6 du ligand 2,2'-bipyridine. En présence du substituant phényl (complexes **29k**), le changement de conformation pseudo-bateau du ligand **XantPhos** explique la présence de deux conformères mis en évidence par diffraction des rayons X sur des cristaux du complexe **29k** (Figure 1.9).^{46,48} Lors d'une étude très récente, ce changement de conformation a été étudié avec une série de complexes portant les ligands diphosphine **POP** et **XantPhos** et des ligands 2,2'-bipyridine monosubstitués en position 6 par des groupements 1-naphtyl, 2-naphtyl et pyrènyl (complexes **29n-29s**). Concernant les complexes **29q-29s** à ligand **XantPhos**, le changement de conformation en solution dans l'acétone a pu être mise en évidence par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (^1H -RMN) mais aucune corrélation avec les propriétés photophysiques des complexes n'a pu être établi. Des interactions π - π entre les substituants naphtyl et pyrène des complexes **29n-29p** portant le ligand **POP** ont été observées par diffraction des rayons X mais de nouveau, aucune influence sur les propriétés photophysiques de ces complexes n'a été constatée. Par

⁴⁸ Keller, S.; Pertegás, A.; Longo, G.; Martínez, L.; Cerdá, J.; Junquera-Hernández, J. M.; Prescimone, A.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Ortí, E.; Bolink, H. J. J. Mater. Chem. C **2016**, 4, 3857–3871.

comparaison avec les complexes **29f** ($\lambda_{em} = 576$ nm, $\Phi = 0,052$ et $\tau = 4,0$ μ s) et **29k** ($\lambda_{em} = 563$ nm, $\Phi = 0,037$ et $\tau = 5,8$ μ s), ces complexes **29n-29s** présentent quasiment les mêmes propriétés photophysiques. Le groupement phényl comme les groupements naphtyl et pyrènyl en position 6 du ligand 2,2'-bipyridine sont orthogonaux aux noyaux pyridine, la conjugaison des électrons π est donc impossible. Cette observation peut expliquer l'absence d'influence des systèmes π -étendus sur les propriétés photophysique des complexes **29n-29s**.⁴⁹

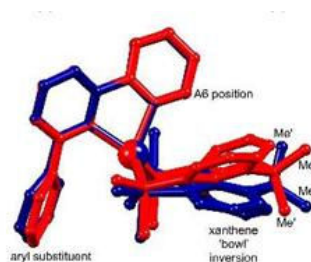


Figure 1.9. Représentations de l'inversion de conformation pseudo-bateau du ligand **XantPhos** chez le complexe **29k** (image issue de la diffraction des rayons X sur des mono-cristaux du complexe **29k**, provenant de la référence⁴⁹).

Très récemment, Bolink, Constable et leurs collaborateurs ont préparé une nouvelle famille de complexes $[Cu(P^{\wedge}P)(N^{\wedge}N)][X]$ portant des ligands 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine substitués en positions 4,4' par des groupements 4-halophényles (Figure 1.8, complexes **29t-29ac**).⁵⁰ Ces complexes émettent dans le jaune et le orange (λ_{em} comprises entre 542 et 590 nm) avec des rendements quantiques allant jusqu'à 0,74 à l'état solide (Tableau 1.3, complexe **29t**). La nature de l'atome d'halogène sur le ligand $N^{\wedge}N$ influence fortement la longueur d'onde d'émission du complexe ainsi que le Φ . Les émissions aux longueurs d'ondes les plus courtes ($\lambda_{em} = 550$ nm et 562 nm) sont observées avec les ligands ne portant pas d'atome d'halogène (Tableau 1.3, complexes **29x** et **29ac**) tandis que les émissions situées vers l'orange ($\lambda_{em} = 590$ nm et 575 nm) sont obtenues avec les complexes portant un atome d'iode (Tableau 1.3. **29w** et **29ab**). D'autre part, contrairement au substituant iodo, un substituant fluoro sur le ligand bipyridine entraîne une augmentation du Φ à l'état solide (Tableau 1.3, complexes **29t** et **29y** vs. **29w** et **29ab**). Les auteurs assument que la diminution du Φ en films minces par rapport aux poudres est due à un possible aplanissement des complexes à l'état excité dans ce milieu relativement fluide où les complexes peuvent être plus flexibles qu'à l'état solide.

⁴⁹ Brunner, F.; Graber, S.; Baumgartner, Y.; Häussinger, D.; Prescimone, A.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Dalton Trans. **2017**, 46, 6379–6391.

⁵⁰ Brunner, F.; Martínez-Sarti, L.; Keller, S.; Pertegás, A.; Prescimone, A.; Constable, E. C.; Bolink, H. J.; Housecroft, C. E. Dalton Trans. **2016**, 45, 15180–15192.

Un seul exemple de complexe $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ portant le ligand $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène a été décrit par Bolink, Constable et al.³⁵ Ce complexe émet à 662 nm (rouge) avec le meilleur rendement quantique observé en solution parmi les complexes diphosphine-bipyridine émettant dans cette région du visible ($\Phi = 0,10$) (Tableau 1.3, complexe **30**).

En marge des ligands 2,2'-bipyridine, les complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ développés par le groupe de Zhang portent des ligands 2,2'-bis-quinoline (Figure 1.9, complexes **31a-f**). Les propriétés photophysiques des complexes **31a-c** et **31d-e**, portant respectivement des ligands triphénylphosphine ou **POP**, ne présentent pas de grandes variations (Tableau 1.3). En revanche, la diminution de la flexibilité du ligand 2,2'-bis-quinoline grâce à l'ajout d'un pont méthylène entraîne un déplacement hypsochrome de 23-24 nm du maximum d'émission et un meilleur Φ en solution comme en films minces (Tableau 1.3, **31c** vs. **31b** et **31f** vs. **31e**).⁵¹ L'augmentation de la rigidité sur le ligand 2,2'-bis-quinoline permet donc d'améliorer les performances d'émission des complexes quelque soit le(s) ligand(s) (di)phosphine associé(s).

Andrés-Tomé et al. ont étudié les propriétés photophysiques en films minces de poly(méthacrylate de méthyle) (pMMA) de complexes portant un ligand **POP** (Figure 1.8, complexes **29a** et **29g**) ou deux ligands triphénylphosphine (Figure 1.8, complexes **32a** et **32b** et Tableau 1.3). Augmenter la rigidité du ligand $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ entraîne un déplacement bathochrome de 30 nm de la longueur d'onde d'émission des complexes et permet dans un cas une augmentation du Φ d'un facteur 10 en films de pMMA (Tableau 1.3, complexes **32a** vs. **29a** et **32b** vs. **29g**).⁴⁵

De manière générale, augmenter la rigidité des ligands diphosphine ou bipyridine / bis-quinoline permet de diminuer l'aplanissement des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à l'état excité et donc d'obtenir de meilleures performances de luminescence, notamment en termes de Φ et de τ . Les Φ d'émission en solution sont toujours nettement inférieures à ceux mesurés à l'état solide ou en films minces. Pour ces complexes à ligands 2,2'-bipyridine, comme pour ceux portant des ligands 1,10-phénanthroline, la solvation affecte beaucoup la rigidité de leur géométrie, permettant un aplanissement à l'état excité, d'éventuelles formations d'exciplexes et conduisant à une perte des propriétés d'émission.

⁵¹ Zhang, Q.; Ding, J.; Cheng, Y.; Wang, L.; Xie, Z.; Jing, X.; Wang, F. Adv. Funct. Mater. **2007**, 17, 2983–2990.

Tableau 1.3. Propriétés photophysiques des complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X] portant des ligands 2,2'-bipyridine.

Complexe	R ¹	R ²	R ³	Z	[X] ⁻	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence à 77 K en matrice rigide		Luminescence en film fin ^c			Réf.
						λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	
29a	H	H	H	H,H	[PF ₆] ⁻	289, 389	651	0,0006	-	-	-	610 ^d	0,02 ^d	-	35
	H	H	H	H,H	[BF ₄] ⁻	287, 385	-	-	-	-	-	559 ^c	0,033 ^c	9,0 ^c	45
29b	Me	H	H	H,H	[PF ₆] ⁻	-	610, 639 567 ^b	0,001 0,095 ^b	- 2,6 ^b	-	-	550 ^c 581 ^d	0,107 ^c 0,052 ^d	6,0 ^c - ^d	46
29c	Me	Me	H	H,H	[PF ₆] ⁻	-	564, 645 535 ^b	- 0,432 ^b	- 10,5 ^b	-	-	529 ^c 557 ^d	0,384 ^c 0,254 ^d	10,9 ^c - ^d	46
	Me	Me	H	H,H	[BF ₄] ⁻	284, 377	-	-	-	-	-	544 ^c	0,003 ^c	11,2 ^c	45
29d	Me	Me	Me	H,H	[BF ₄] ⁻	~ 285, 365	575 ^e 555 ^b	0,06 ^e 0,55 ^b	2,5 ^e 11,0 ^b	535 ^e 575 ^{b,f}	73 ^e 87 ^b	-	-	-	47
29e	Et	H	H	H,H	[PF ₆] ⁻	~ 280, 375	635, 611 557 ^b	0,011 0,24 ^b	0,33 7,2 ^b	-	-	578 ^d	0,084 ^d	-	48
29f	Ph	H	H	H,H	[PF ₆] ⁻	~ 280, 375	643, 620 576 ^b	0,007 0,052 ^b	0,15 4,0 ^b	-	-	599 ^d	0,048 ^d	-	48
29g	H	H	Me	H,H	[BF ₄] ⁻	286, 372	-	-	-	-	-	528 ^c	0,145 ^c	15,7 ^c	45
	H	H	Me	H,H	[BF ₄] ⁻	~ 285, 375	655 ^e 575 ^b	<0,01 ^e 0,09 ^b	0,02 ^e - ^b	605 ^e 595 ^{b, f}	- ^e - ^b	-	-	-	47

^a en solution dans CH₂Cl₂, ^b à l'état solide ^c en films de pMMA 5% en masse; ^d film mince : complexe / liquide ionique (1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate) (1:1). ^e dans EtOH; ^f à 77 K à l'état solide $\Phi = 0,47$. ^g film de pMMA, 20% en masse. ^h film de pMMA, 5% en masse.

Tableau 1.3 (suite). Propriétés photophysiques des complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X] portant des ligands 2,2'-bipyridine.

Complexe	R ¹	R ²	R ³	Z	[X] ⁻	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence en film fin ^c			Réf.
						λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	
29h	Me	H	H	C(CH ₃) ₂	[PF ₆] ⁻	~ 280, 375	635, 605 547 ^b	0,018 0,34 ^b	0,78 9,6 ^b	574 ^d	0,097 ^d	-	48
29i	Et	H	H	C(CH ₃) ₂	[PF ₆] ⁻	~ 280, 375	635, 603 545 ^b	0,019 0,37 ^b	0,83 11 ^b	571 ^d	0,092 ^d	-	48
29j	Me	Me	H	C(CH ₃) ₂	[PF ₆] ⁻	~ 280, 375	635, 606 539 ^b	0,10 0,37 ^b	3,4 11 ^b	555 ^d	0,218 ^d	-	48
	Me	Me	H	C(CH ₃) ₂	[BF ₄] ⁻	282, 375	-	-	-	530 ^c	0,333 ^c	15,1 ^c	45
29k	Ph	H	H	C(CH ₃) ₂	[PF ₆] ⁻	~ 280, 375	644, 620 563 ^b	0,007 0,037 ^b	0,22 5,8 ^b	592 ^d	0,035 ^d	-	48
29l	H	H	H	C(CH ₃) ₂	[BF ₄] ⁻	281, 382	-	-	-	560 ^c	0,001 ^c	9,0 ^c	48
29m	H	H	Me	C(CH ₃) ₂	[BF ₄] ⁻	280, 375	-	-	-	558 ^c	0,11 ^c	10,7 ^c	48

^a en solution dans CH₂Cl₂, ^b à l'état solide, ^c en films de pMMA, ^d film mince : complexe / liquide ionique (1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate) (1:1).

Tableau 1.3 (suite). Propriétés photophysiques des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ portant des ligands 2,2'-bipyridine.

Complexe	R^1	R^2	R^3	Z	$[\text{X}]^-$	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence en film fin ^c			Réf.
						λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	
29n	1-Napthyl	H	H	H,H	$[\text{PF}_6]^-$	295	595 ^b	0,040 ^b	1,9 ^b	-	-	-	49
29o	2-Napthyl	H	H	H,H	$[\text{PF}_6]^-$	295	586 ^b	0,046 ^b	1,7 ^b	-	-	-	49
29p	Pyrènyl	H	H	H,H	$[\text{PF}_6]^-$	350	617 ^b	0,0030 ^b	-	-	-	-	49
29q	1-Napthyl	H	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$[\text{PF}_6]^-$	280	582 ^b	0,056 ^b	2,1 ^b	-	-	-	49
29r	2-Napthyl	H	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$[\text{PF}_6]^-$	280	586 ^b	0,036 ^b	1,9 ^b	-	-	-	49
29s	Pyrènyl	H	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$[\text{PF}_6]^-$	350	576 ^b	0,003 ^b	-	-	-	-	49
29t	Me	Me	4-FPh	H,H	$[\text{PF}_6]^-$	~ 260, 390	578 542 ^b	0,02 0,74 ^b	4,5 11,1 ^b	573 ^d	0,13 ^d	-	50
29u	Me	Me	4-ClPh	H,H	$[\text{PF}_6]^-$	~ 270, 390	583 567 ^b	0,02 0,12 ^b	4,3 4,0 ^b	571 ^d	0,04 ^d	-	50

^a en solution dans CH_2Cl_2 , ^b à l'état solide, ^c en films de pMMA, ^d film mince : complexe / liquide ionique (1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate) (1:1).

Tableau 1.3 (suite). Propriétés photophysiques des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^\wedge\text{P})(\text{N}^\wedge\text{N})][\text{X}]$ portant des ligands 2,2'-bipyridine.

Complexe	R^1	R^2	R^3	Z	$[\text{X}]^-$	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence en film fin ^c			Réf.
						λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	
29v	Me	Me	4-BrPh	H,H	$[\text{PF}_6]^-$	~ 280, 390	577 570 ^b	0,03 0,11 ^b	4,4 4,2 ^b	574 ^d	0,02d	-	50
29w	Me	Me	4-IPh	H,H	$[\text{PF}_6]^-$	~ 290, 390	589 590 ^b	0,01 0,01b	4,1 1,2 ^b	580 ^d	0,01 ^d	-	50
29x	Me	Me	Ph	H,H	$[\text{PF}_6]^-$	~ 260, 390	573 550 ^b	0,02 0,44 ^b	3,0 10,2 ^b	576 ^d	0,08 ^d	-	50
29y	Me	Me	4-FPh	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$[\text{PF}_6]^-$	~ 260, 390	576 555 ^b	0,01 0,25 ^b	2,5 5,8 ^b	565 ^d	0,16 ^d	-	50
29z	Me	Me	4-ClPh	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$[\text{PF}_6]^-$	~ 270, 390	577 569 ^b	0,02 0,18 ^b	2,8 5,2 ^b	572 ^d	0,11 ^d	-	50
29aa	Me	Me	4-BrPh	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$[\text{PF}_6]^-$	~ 280, 390	571 567 ^b	0,02 0,14 ^b	2,7 6,1 ^b	573 ^d	0,10 ^d	-	50
29ab	Me	Me	4-IPh	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$[\text{PF}_6]^-$	~ 280, 390	579 575 ^b	0,02 0,08 ^b	2,6 3,0 ^b	576 ^d	0,06 ^d	-	50
29ac	Me	Me	Ph	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$[\text{PF}_6]^-$	~ 290, 390	570 562 ^b	0,02 0,21 ^b	3,7 5,7 ^b	570	0,10	-	50

^a en solution dans CH_2Cl_2 , ^b à l'état solide ^c en films de pMMA.

Tableau 1.3 (suite). Propriétés photophysiques des complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X] portant des ligands 2,2'-bipyridine.

Complexe	R ¹	R ²	R ³	Z	Y	[X] ⁻	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence en film fin ^c			Réf.
							λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	
30	H	H	-	-	-	[PF ₆] ⁻	294, 416	662	0,0004	-	606 ^d	0,01 ^d	-	35
31a	H	-	-	H,H	H,H	[BF ₄] ⁻	420	646	0,0028	0,78	618 ^g	0,08 ^g	4,4 ^g	51
31b	Ph	-	-	H,H	H,H	[BF ₄] ⁻	425	648	0,0061	1,24	623 ^g	0,10 ^g	5,4 ^g	51
31c	Ph	-	-	H,H	CH ₂	[BF ₄] ⁻	421	625	0,10	6,9	605 ^g	0,56 ^g	31,7 ^g	51
31d	H	-	-	O	H,H	[BF ₄] ⁻	449	655	0,0010	0,30	623 ^g	0,06 ^g	2,9 ^g	51
31e	Ph	-	-	O	H,H	[BF ₄] ⁻	456	655	0,0022	0,53	628 ^g	0,10 ^g	4,9 ^g	51
31f	Ph	-	-	O	CH ₂	[BF ₄] ⁻	458	631	0.0076	0.75	617 ^g	0.43 ^g	20,6 ^g	51
32a	H	H	-	-	-	[BF ₄] ⁻	270, 357	-	-	-	550 ^h	0.004 ^h	10,0 ^h	45
32b	H	Me	-	-	-	[BF ₄] ⁻	264, 354	-	-	-	537 ^h	0.002 ^h	10,7 ^h	45

^a en solution dans CH₂Cl₂, ^b à l'état solide ^c en films de pMMA; ^d film mince : complexe / liquide ionique (1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate) (1:1). ^e en solution dans EtOH; ^f à 77 K à l'état solide $\Phi = 0,47$. ^g film de pMMA, 20% en masse. ^h film de pMMA, 5% en masse.

3.3. Complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X] à ligands 2-pyridyl-aza-hétérocycle.

Des ligands dérivés de 2-pyridyl-pyrazole ou 2-pyridyl-tétrazole ont aussi été évalués dans le développement de complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X] luminescents et ont généralement été associés à des ligands diphosphine **POP**, **XantPhos** ou deux molécules de triphénylphosphine (Figure 1.10).⁵²⁻⁵⁸

Comme pour les deux précédentes familles de complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X], les spectres d'absorption de ces complexes présentent une première bande d'absorption vers 250-350 nm correspondant à une transition LC et une seconde bande entre 350 et 450 nm correspondant à la transition électronique MLCT (Tableau 1.4). L'émission de ces complexes peut varier de 450 à 590 nm, balayant une gamme de couleur du bleu à l'orange avec des Φ allant jusqu'à 0,87 à l'état solide et en films minces. (Tableau 1.4). Les τ observés chez ces complexes sont de l'ordre de 10 μ s, exceptés pour les complexes **42** et **45** qui présentent des ligands de type quinoline-pyrazole et quinoline-tétrazole et dont les τ respectifs sont de 175 μ s et 243 μ s. Ces derniers résultats peuvent être expliqués par une délocalisation des électrons π plus importante à l'état excité grâce à ces ligands (Tableau 1.4).⁵⁶

⁵² Chen, X.-L.; Yu, R.; Zhang, Q.-K.; Zhou, L.-J.; Wu, X.-Y.; Zhang, Q.; Lu, C.-Z. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 3910–3920.

⁵³ Femoni, C.; Muzzioli, S.; Palazzi, A.; Stagni, S.; Zacchini, S.; Monti, F.; Accorsi, G.; Bolognesi, M.; Armaroli, N.; Massi, M.; Valenti, G.; Marcaccio, M. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 997–1010.

⁵⁴ Bergmann, L.; Friedrichs, J.; Mydlak, M.; Baumann, T.; Nieger, M.; Bräse, S. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6501–6503.

⁵⁵ Weber, M. D.; Garino, C.; Volpi, G.; Casamassa, E.; Milanese, M.; Barolo, C.; Costa, R. D. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 8984–8993.

⁵⁶ Wada, A.; Zhang, Q.; Yasuda, T.; Takasu, I.; Enomoto, S.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5340–5342.

⁵⁷ McCormick, T.; Jia, W.-L.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 147–155.

⁵⁸ Liang, D.; Chen, X.-L.; Liao, J.-Z.; Hu, J.-Y.; Jia, J.-H.; Lu, C.-Z. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 7467–7475.

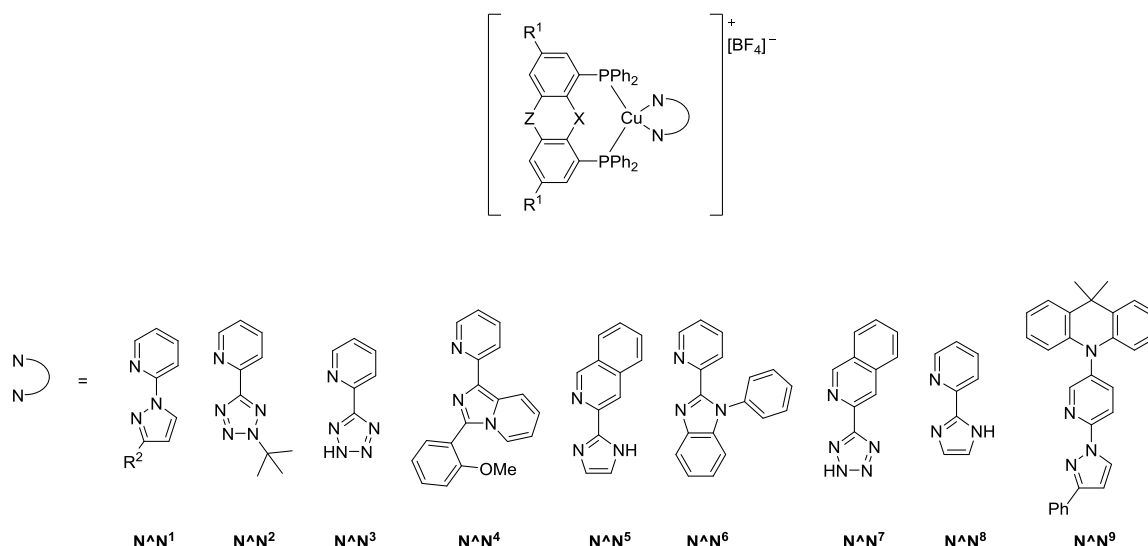


Figure 1.10. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\text{P}})(\text{N}^{\text{N}})][\text{X}]$ portant un ligand de type 2-pyridyl-aza-hétérocycle.

Dans le cas de ces complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\text{P}})(\text{N}^{\text{N}})][\text{X}]$, la flexibilité du ligand diphosphine a un effet non négligeable sur les propriétés photophysiques et notamment le rendement quantique. De façon étonnante, augmenter la rigidité du ligand P^{P} entraîne une diminution du Φ , comme constaté avec les complexes **36**, **37** et **40** portant le ligand 2-pyridyl-tétrazole $\text{N}^{\text{N}}3$ et les complexes **47** et **48** à ligand $\text{N}^{\text{N}}9$ (Figure 1.10).⁵⁴ L'ajout de substituants méthyls en 3,3' sur le ligand **POP** entraîne un déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'émission du complexe et une diminution du Φ d'un facteur 5 et du τ d'un facteur 3 (Tableau 1.4, complexes **35** vs. **40**). Enfin, le ligand 2-pyridyl-pyrazole portant un groupement diméthylacridine (Figure 1.10, ligand $\text{N}^{\text{N}}9$) a été envisagé afin de favoriser les transferts de charges au sein du complexe. Les complexes **47** et **48** résultant de l'association de ce ligand $\text{N}^{\text{N}}9$ avec les ligands **POP** ou **XantPhos** émettent entre 501 et 516 nm (vert) et présentent de bonnes performances en films minces (Φ supérieurs à 0,70 – Tableau 1.4). Les mesures des émissions et τ à basse température (77 K) des complexes **47** et **48** ont prouvé la présence de la TADF dans les processus d'émission de ces complexes (Tableau 1.4).⁵⁸

Tableau 1.4. Propriétés photophysiques des complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X] portant un ligand de type 2-pyridyl-aza-hétérocycle.

Complexe	Ligand N [^] N	R ¹	R ²	X	Z	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence à 77 K en matrice rigide ^a		Luminescence in thin film			Réf.
						λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	
33	N [^] N ¹	H	H	O	H,H	247, 277, 347	590 490 ^b	0,021 0,56 ^b	1,6 20,4 ^b	-	-	-	-	-	52
34	N [^] N ²	H	-	O	H, H	~ 275, 360	582	< 0,001	-	530	260	515	0,17	0,8 (10%), 6,3 (90%)	53
35	N [^] N ³	Me	-	O	H,H	265, 274, 362	569 ^b	0,04 ^b	5,2 ^b	-	-	-	-	-	54
36	N [^] N ³	H	-	O	C(CH ₃) ₂	274, 353	559 ^b	0,06 ^b	5,9 ^b	-	-	-	-	-	54
37	N [^] N ³	H	-	H,H	H,H	260, 348	522 ^b	0,46 ^b	13,5 ^b	-	-	-	-	-	54
38	N [^] N ¹	H	Me	O	H,H	252, 282, 346	536 465 ^b	0,45 0,87 ^b	11,9 12,2 ^b	-	-	-	-	-	52
39	N [^] N ¹	H	CF ₃	O	H,H	244, 274, 355	540 492 ^b	0,30 0,75 ^b	13,3 22,8 ^b	-	-	-	-	-	52
40	N [^] N ³	H	-	O	H,H	265, 281, 347	518 ^b	0,21 ^b	15,3 ^b	-	-	-	-	-	54
41	N [^] N ⁴	H	-	O	H,H	290, 375 ^e	450 ^e 450 ^b	0,36 ^b	7,93 ^b	445 ^e	-	450 ⁱ	-	-	55

^a en solution dans CH₂Cl₂; ^b à l'état solide; ^c en solution dans CHCl₃; ^d film de PYD2 (9,9'-(2,6-pyridinediyl)bis-9H-Carbazole), 10% en masse; ^e en solution dans CH₃CN; ^f film de pMMA, 20% en masse; ^g film de mCP (1,3-bis(9H-carbazol-9-yl)benzène), 20% en masse. ^h en solution dans le diméthylformamide; ⁱ film fin d'une solution de complexe 41.

Tableau 1.4 (suite). Propriétés photophysiques des complexes [Cu(P^P)(N^N)][X] portant un ligand de type 2-pyridyl-aza-hétérocycle.

Complexe	Ligand N^N	R ¹	R ²	X	Z	Luminescence à 298 K				Luminescence à 77 K en matrice rigide ^a		Luminescence en film mince			Réf.
						λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	τ (μ s)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μ s)	
42	N^N ⁵	H	-	O	H,H	347, 393 ^c	-	-	-	-	-	549 ^d	0,27 ^d	174,7 ^d	⁵⁶
43	N^N ⁶	H	-	O	H,H	232, 246, 318, 422	-	-	-	586 597 ^c	291, 106 503, 136 ^c	545 ^f	<0,01 ^f	-	⁵⁷
44	N^N ⁶	H		H,H	H,H	236, 248, 324, 372	-	-	-	553 561 ^c	296, 115 353 ^c	536 ^f	0,13 ^f	-	⁵⁷
45	N^N ⁷	H	-	O	H,H	332, 387 ^c	-	-	-	-	-	544 ^d	0,36 ^d	243,0 ^d	⁵⁶
46	N^N ⁸	H	-	O	H,H	300, 352 ^c	-	-	-	-	-	530 ^d	0,25 ^d	15,5 ^d	⁵⁶
47	N^N ⁹	H	-	O	H,H	~ 300, 525	518 493 ^b	0,16 0,609 ^b	4,6 145 ^b	501 ^b	593 ^b	482 ^d	0,699 ^d	51,7 ^d	⁵⁸
48	N^N ⁹	H	-	O	C(CH ₃) ₂	~ 280, 525	518 475 ^b	0,19 0,407 ^b	7,2 51 ^b	516 ^b	496 ^b	492 ^g	0,746 ^g	48,9 ^g	⁵⁸

^a en solution dans CH₂Cl₂; ^b à l'état solide; ^c en solution dans CHCl₃; ^d film de PYD2 (9,9'-(2,6-pyridinediyl)bis-9H-Carbazole), 10% en masse; ^e en solution dans CH₃CN; ^f film de PMMA, 20% en masse; ^g film de mCP (1,3-bis(9H-carbazol-9-yl)benzene), 20% en masse.

4. Complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2][\text{X}]$.

A ce jour, les propriétés de luminescence des complexes de cuivre(I) portant deux ligands diphosphine $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ n'ont été explorés que dans une seule étude publiée par le groupe de Nierengarten.⁵⁹ Différentes combinaisons de ligands diphosphine ont été envisagées et six complexes ont été obtenus à partir de la source de cuivre $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (Schéma 1.3). Tous les complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2][\text{BF}_4]$ **49-54** ont montré des propriétés d'émission avec des λ_{em} centrées entre 494 nm et 556 nm (vert) à l'exception de ceux portant un ligand bis(diphénylphosphino)méthane (**dppm**). Les rendements quantiques d'émission varient entre 0,01 et 0,2 avec des τ de 2,5 ns à 2,5 μs (Tableau 1.5).

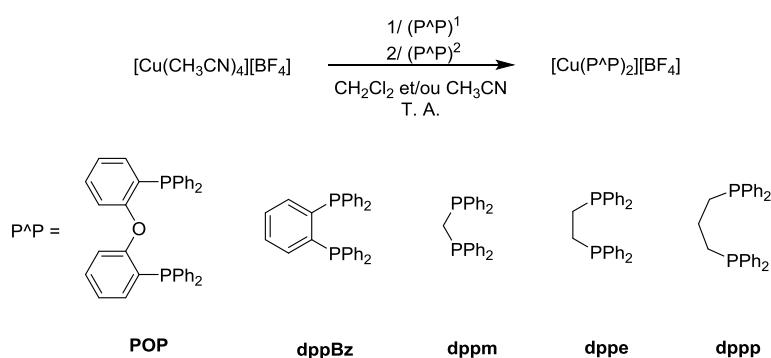


Schéma 1.3. Synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2][\text{BF}_4]$.

Tableau 1.5. Propriétés photophysiques des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2][\text{BF}_4]$.

Complexe	$(\text{P}^{\wedge}\text{P})^1$	$(\text{P}^{\wedge}\text{P})^2$	Luminescence à 298 K ^a				Réf.
			$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	λ_{em} (nm)	Φ ($\times 10^{-4}$)	τ (ns)	
49	POP	dppBz	~ 280	494	200	2440	⁵⁹
50	dppm	dppm	-	-	-	-	⁵⁹
51	dppBz	dppBz	~ 275	556	1	244	⁵⁹
52	POP	dppm	-	-	-	-	⁵⁹
53	dppBz	dppe	-	546	2	231	⁵⁹
54	dppBz	dppp	-	544	8	2,5-5,8	⁵⁹

^a en solution dans CH_2Cl_2 dégazé; ^b à l'état solide, $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm.

⁵⁹ Moudam, O.; Kaeser, A.; Delavaux-Nicot, B.; Duhayon, C.; Holler, M.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Séguy, I.; Navarro, J.; Destruel, P.; Nierengarten, J.-F. Chem. Commun. **2007**, 3077–3079.

5. Complexes de cuivre(I) cationiques portant des ligands tripodaux P³ ou N³.

Afin d'éviter des changements de géométrie importants à l'état excité, comme rencontrés avec les complexes portant deux ligands bidentants [Cu(N²)₂][X] ou [Cu(P²)(N²)][X], une autre stratégie a été adoptée en coordonnant des ligands tridentants P³ ou N³ au cuivre(I).

Le complexe de cuivre(I) développé par Fu et al. est un complexe dinucléaire portant deux ligands tripodaux 1,1,1-tris(diphénylphosphinométhyl)éthane coordonnés sur chaque atome de cuivre et un ligand 4,4'-bipyridine coordonné aux deux centres métalliques (complexe **55**, Figure 1.11). Le spectre d'absorption de ce complexe présente deux bandes majoritaires correspondant à une transition électronique LC (270 nm) et une MLCT (365 nm). L'émission, provenant de la transition MLCT, est centrée à 555 nm à l'état solide, avec un τ de 13,6 μ s, et subit un déplacement bathochrome ainsi qu'un allongement du τ à basse température (77 K, $\lambda_{em} = 580$ nm et $\tau = 592$ μ s). Un phénomène de TADF est probablement impliqué dans la luminescence de ce complexe même si les auteurs n'en font pas mention.⁶⁰

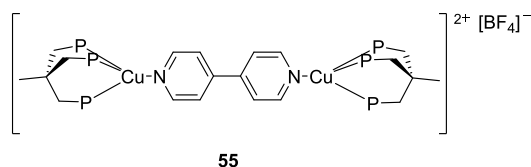


Figure 1.11. Structure du complexe de cuivre(I) **55**.

Les premiers exemples de complexes de cuivre(I) portant un ligand N³ ont été décrits par Housecroft et al. en 2015.⁶¹ L'association de 2,2':6',2''-terpyridines avec un ligand **POP** a permis l'obtention de complexes à deux modes de coordination, à quatre ou cinq hétéroatomes (complexes **56a-e**, Figure 1.12). Avec l'appui des clichés de diffraction des rayons X, la coordination des cinq hétéroatomes (trois atomes d'azotes du ligand N³ et deux atomes de phosphore du ligand P²) a été démontrée par les auteurs. Il est à noter que ce complexe est à 20 électrons, ce qui peut expliquer les faibles performances de luminescence. En effet, ces complexes présentent des émissions centrées entre 535 nm (vert) et 589 nm (jaune) à l'état solide avec des Φ d'environ 0,01 (Tableau 1.6). La

⁶⁰ Fu, Z.-C.; Yin, Q.; Yao, Z.-F.; Li, C.; Fu, W.-F. J. Coord. Chem. **2015**, 68, 3282–3294.

⁶¹ Murray, N. S.; Keller, S.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Prescimone, A. Dalton Trans. **2015**, 44, 7626–7633.

pentacoordination du cuivre(I) favoriserait la stabilisation de la géométrie pyramidale à base carrée de l'état excité du complexe qui présente alors un centre métallique au degré d'oxydation +II et favoriserait ainsi les désexcitations non-radiatives, phénomène bien connu avec les complexes de cuivre(II).

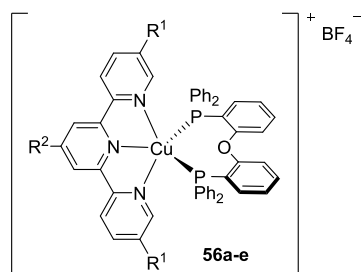


Figure 1.12. Structure des complexes **56a-e**.

Tableau 1.6. Propriétés photophysiques des complexes **56a-e**.

Complexe		Luminescence à 298 K en solution ^a / à l'état solide ^b				Réf.
		λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	
56a	$R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{H}$	$\sim 280, 400^a$	582^b	$0,008^b$	$1,12^b$	⁶¹
56b	$R^1 = \text{Me}$ $R^2 = \text{H}$	$\sim 280, 400^a$	573^b	$0,006^b$	$1,07^b$	⁶¹
56c	$R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{p-tolyl}$	$\sim 280, 400^a$	535^b	$0,01^b$	$1,88^b$	⁶¹
56d	$R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{p-(n-PrO)Ph}$	$\sim 280, 400^a$	589^b	$0,007^b$	$1,18^b$	⁶¹
56e	$R^1 = \text{Me}$ $R^2 = \text{p-(n-BuO)Ph}$	$\sim 280, 400^a$	542^b	$0,008^b$	$1,10^b$	⁶¹

^a en solution dans CH_2Cl_2 ; ^b $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

Plus récemment, Yersin, Sundmeyer et leurs collaborateurs ont publié une étude sur l'effet du contre-ion sur les propriétés de luminescence avec des complexes de cuivre(I) portant un ligand tridentate tris(2-pyridyl)méthane et un ligand triphénylphosphine (Figure 1.13, Tableau 1.7).⁶² La longueur d'onde d'émission de ces complexes **57a-c** à l'état solide, située entre 449 et 466 nm (bleu), n'est que peu affectée par les différents contre-ions. Cependant le rendement quantique varie respectivement de 0,07 à 0,43 avec les anions $[\text{BPh}_4]^-$ et $[\text{PF}_6]^-$. Et le τ , de 5,4 μs à 7,5 μs avec les ions $[\text{BPh}_4]^-$ et $[\text{BF}_4]^-$ respectivement, est

⁶² Gneuß, T.; Leitz, M. J.; Finger, L. H.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. Dalton Trans. **2015**, 44, 20045–20055.

de 14 μs avec le contre-ion $[\text{PF}_6]^-$ (Tableau 1.7). La diffraction des rayons X sur des monocristaux des complexes **57a-c** montre de fortes interactions entre le complexe et son contre-ion qui entraînent différentes orientations du ligand triphénylphosphine selon l'anion. Ces différences de géométries peuvent expliquer les différences de Φ et de τ . En films minces, les propriétés d'émission des trois complexes sont strictement identiques quelque soit le contre ion, indiquant clairement une dissociation des paires d'ions que dans ce milieu. Enfin, les mesures des propriétés photophysiques à basse température (77 K) démontrent une contribution de la TADF dans l'émission des complexes **57a-c** (Tableau 1.7).

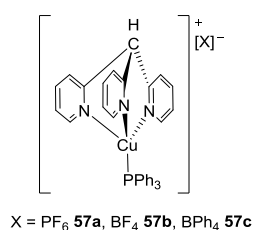


Figure 1.13. Structure des complexes **57a-c**.

Tableau 1.7. Propriétés photophysiques des complexes **57a-c**.

Complexe	[X] ⁻	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence à 77 K (matrice rigide)		Luminescence en film fin ^c			Réf.
		λ_{abs} ^a (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	λ_{em} (nm)	τ (μs)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	
57a	$[\text{PF}_6]^-$	229, 248, 260	466 ^b	0,43 ^b	14 ^b	478 ^b	26 ^b	470	0,07	-	62
57b	$[\text{BF}_4]^-$	229, 248, 260	449 ^b	0,19 ^b	7,5 ^b	462 ^b	19 ^b	470	0,07	-	62
57c	$[\text{BPh}_4]^-$	229, 248, 260	452 ^b	0,07 ^b	5,4 ^b	462 ^b	25 ^b	470	0,07	-	62

^a en solution dans CH_2Cl_2 ; ^b à l'état solide, $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$; ^c film fin de pMMA <1% en masse.

6. Complexes de cuivre(I) cationiques polynucléaires.

Les exemples de complexes de cuivre(I) luminescents suivants sont des complexes polynucléaires contenant deux ou trois centres métalliques coordonnés à des ligands sophistiqués dont le but est de maintenir une rigidité de structure pour une optimisation des propriétés de luminescence. Il est à noter que, parmi toutes les études qui vont suivre, aucune n'a jamais fait état d'interaction entre les atomes de cuivre(I) qui pourraient apporter ou expliquer d'éventuelles propriétés particulières de ces complexes polynucléaires par rapport aux complexes mononucléaires.

En 2014, le groupe de De Cola a synthétisé deux complexes à partir des ligands P[^]P tétrakis(diphénylphosphanyl)cyclobutane ou tétrakis(di-2-méthoxyphénylphosphanyl)cyclobutane et des ligands N[^]N 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine ou 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (complexes **58** et **59**, Schéma 1.4).⁶³ L'addition du ligand N[^]N au chlorure de cuivre(I), suivie de l'ajout du ligand tetraphosphine et du sel de thallium hexafluorophosphate, permet d'obtenir les complexes **58** et **59** en deux heures. Seul le complexe **59** présente une émission centrée à 554 nm (vert) dans l'acétonitrile avec un Φ de 0,39 et un τ de 13,8 μ s et présente des propriétés de TADF (à 77 K, λ_{em} = 560 nm et τ = 634 μ s).

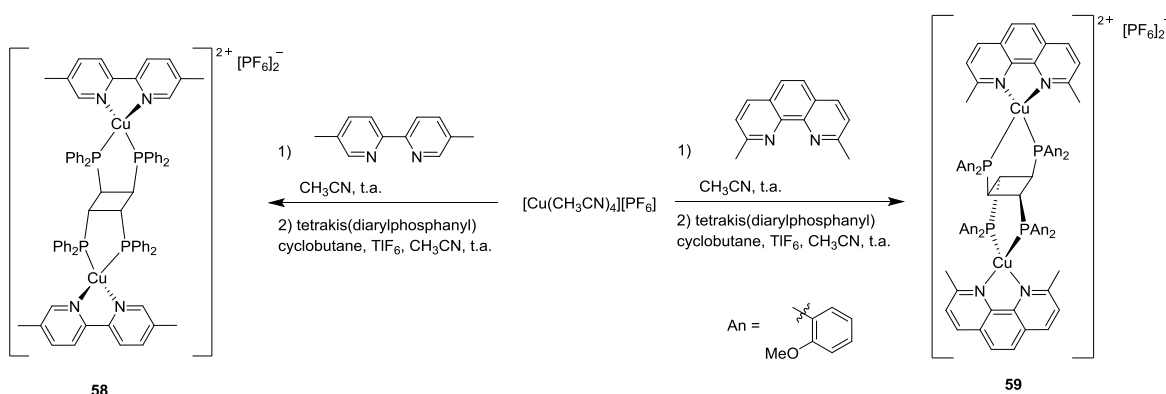


Schéma 1.4. Synthèse des complexes **58** et **59**.

Wang et al. ont développé en 2005 des ligands aux motifs 2-(2'-pyridyl)benzimidazole, émissifs dans le bleu à l'état solide comme en solution dans le dichlorométhane. Ces ligands ont été associés à différents métaux comme le platine(II)⁶⁴ et le

⁶³ Bizzarri, C.; Strabler, C.; Prock, J.; Trettenbrein, B.; Ruggenthaler, M.; Yang, C.-H.; Polo, F.; Iordache, A.; Brüggeller, P.; Cola, L. D. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10944–10951.

⁶⁴ Liu, Q.-D.; Jia, W.-L.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1332–1343.

cuivre(I).⁶⁵ Quel que soit le métal, l'émission des complexes résulte bien d'une désexcitation radiative suite au transfert de charge de type MLCT et la fluorescence du ligand seul n'est pas observée. Trois complexes dinucléaires et un complexe trinucéaire ont été obtenus à partir de la source de cuivre(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (complexes **60-63**, Figure 1.14) et présentent tous des émissions situées entre 556 nm et 570 nm (jaune) avec des Φ compris entre 0,1 et 0,2 en films minces (Tableau 1.8).⁶⁵ Si une comparaison est faite avec le complexe **45** ($\lambda_{\text{em}} = 561$ nm, $\tau = 593$ μs à l'état solide et $\lambda_{\text{em}} = 536$ nm, $\Phi = 0,13$ en film mince) dont les complexes **60-63** sont les analogues polynucléaires, quasiment aucune variation de longueur d'onde d'émission, de Φ et de τ n'est remarquable. Il semble donc qu'il n'y ait aucune interaction entre les différents centres métalliques.

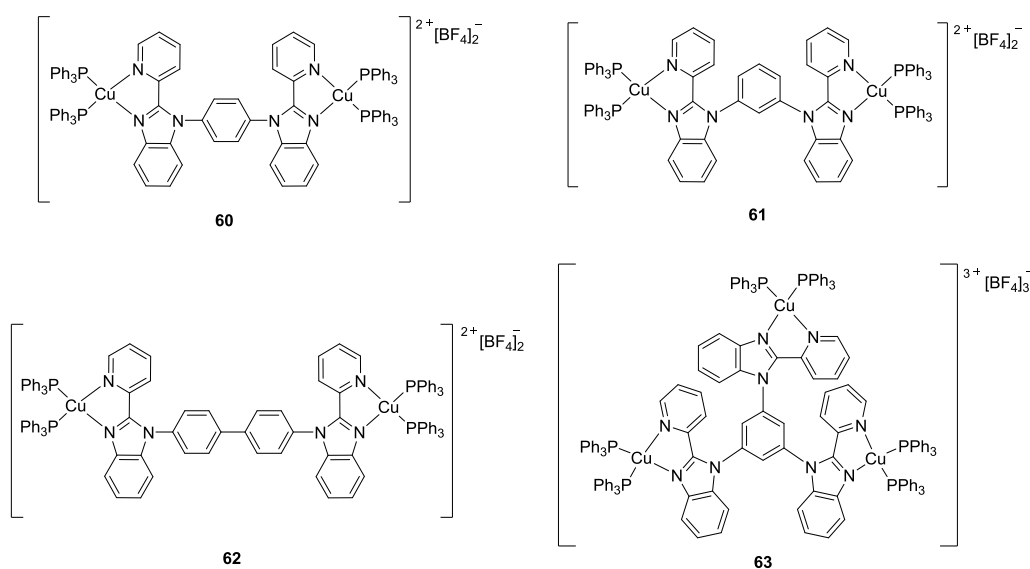


Figure 1.14. Structure des complexes polynucléaires **60-63**.

⁶⁵ Jia, W. L.; McCormick, T.; Tao, Y.; Lu, J.-P.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5706–5712.

Tableau 1.8. Propriétés photophysiques des complexes **60-63**.

Complexe	Luminescence à 298 K ^a	Luminescence à 77 K (matrice rigide) ^{a,c}		Luminescence en film mince ^c			Réf.
	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	τ (μs)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	
60	240, 264, 320, 380	557 ^a 556 ^c	211 ^a 196 ^c	546	0,11	-	65
61	234, 264, 320, 386	561 ^a 556 ^c	99, 279 ^a 112, 349 ^c	535	0,17	-	65
62	232, 262, 312, 388	561 ^a 563 ^c	74, 220 ^a 118 ^c	550	0,15	-	65
63	232, 266, 322, 380	558 ^a 570 ^c	241 ^a 263,4 ^c	547	0,12	-	65

^a en solution dans CH₂Cl₂; ^b à l'état solide; ^c film fin de pMMA, 20% en masse.

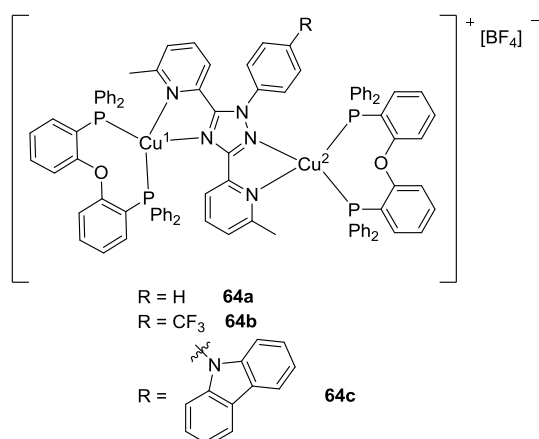


Figure 1.15. Structure des complexes **64a-c**.

Très récemment, des complexes dinucléaires ont été synthétisés par Lu et al. à partir des ligands rigides **POP** et un ligand azoté tétracoordonnant (Figure 1.15).⁶⁶ Ces complexes **64a-c** présentent des émissions à l'état solide centrées entre 503 et 519 nm (vert) avec des Φ compris entre 0,29 et 0,79 et des τ de 5,5 μs à 16 μs (Tableau 1.9). Le substituant trifluorométhyl électro-attracteur sur le ligand azoté entraîne un déplacement bathochrome de 10 nm de la longueur d'onde d'émission du complexe (complexes **64b** vs. **64a**) ainsi qu'une diminution du Φ de 14 points et une augmentation du τ de 11 μs . Le groupement électro-donneur carbazole entraîne lui un déplacement hypsochrome de l'émission de 6 nm ainsi

⁶⁶ Lin, L.; Chen, D.-H.; Yu, R.; Chen, X.-L.; Zhu, W.-J.; Liang, D.; Chang, J.-F.; Zhang, Q.; Lu, C.-Z. J. Mater. Chem. C **2017**, 4495-4504.

qu'une augmentation du Φ de 36 points et un τ identique au complexe **64a** (complexes **64c** vs. **64a**). Ces complexes **64a-c** ont été synthétisés pour une application en OLEDs et le groupement carbazole a été envisagé comme substituant du ligand azoté pour ces propriétés de transports de charges. D'autre part, l'émission de ces complexes a été étudiée à basse température et l'augmentation des τ ainsi que le déplacement bathochrome des longueurs d'onde d'émission prouvent que la TADF est impliquée dans l'émission des complexes à température ambiante, un avantage pour les matériaux luminescents comme il en a déjà été fait mention. Enfin, ces complexes **64a-c** présentent de façon originale deux atomes de cuivre(I) non équivalents et les études par calculs théoriques montrent qu'un seul atome de cuivre(I) (Cu^I , Figure 1.15) est impliqué dans les transferts de charges de type MLCT. Comme aucun complexe mononucléaire équivalent n'a été étudié par les auteurs, aucun comparatif ne peut être fait pour connaître l'apport du second centre métallique.

Tableau 1.9. Propriétés photophysiques des complexes **64a-c**.

Complexe	Luminescence à 298 K ^a			Luminescence à 77 K (matrice rigide) ^a			Luminescence en film mince		Réf.
	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	λ_{em}^b (nm)	Φ	
64a	509	0,43	5,5	523	0,67	158	514	0,20 ^b ; 0,45 ^c	⁶⁶
64b	519	0,29	16	546	0,54	356	506	0,16 ^b ; 0,37 ^c	⁶⁶
64c	503	0,79	5,5	516	0,82	209	512	0,26 ^b ; 0,59 ^c	⁶⁶

^a à l'état solide ; ^b en films fins de pMMA, 20% en masse ; ^c en films fins de PYD2 (9,9'-(2,6-pyridinediyl)bis-9H-Carbazole), 20% en masse.

Un complexe polynucléaire où les atomes de cuivre(I) sont coordonnés à un polymère azoté a été synthétisé par Friend et al. à partir du précurseur $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$, de la diphosphine **POP** et du polymère au motif 4,4'-diimine-2,2'-bipyridine (métallopolymère **65**, Figure 1.16). Ce métallopolymère présente une émission centrée à 780 nm (rouge) en solution dans le diméthylformamide ($\lambda_{\text{abs}} = 350, 400 \text{ nm}$) et 600 nm (orange) à l'état solide. Aucun détail concernant le rendement quantique et le temps de vie des états excités permettant de

connaître les performances lumineuses de ce métallo polymère n'a été publié.⁶⁷

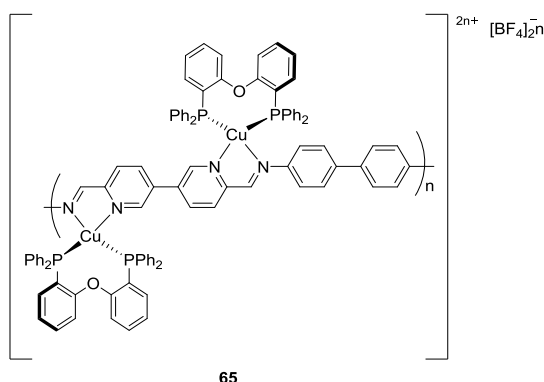


Figure 1.16. Structure du métallo polymère **65**.

Enfin, les groupes d'Armaroli,⁵³ Chen⁶⁸ et Tsubomura^{37,38} ont utilisé des ligands bis(diphénylphosphino)alcane comme ligands pontants, associés à des ligands N^N de type 2-pyridyl-tétrazole, 2-pyridyl-pyrazole ou encore 1,10-phénanthroline afin d'obtenir les complexes de cuivre(I) bimétalliques **66a-b**, **67a-c** et **68a-c** (Figure 1.17). Les complexes **66a-b** présentent une faible émission en solution, mais en film fin de poly(méthylmétacrylate) (pMMA) les propriétés d'émission sont nettement améliorées, notamment celles du complexe **66b** qui présente alors un Φ de 0,35 et un τ de 12,7 μ s (Tableau 1.10).⁵³

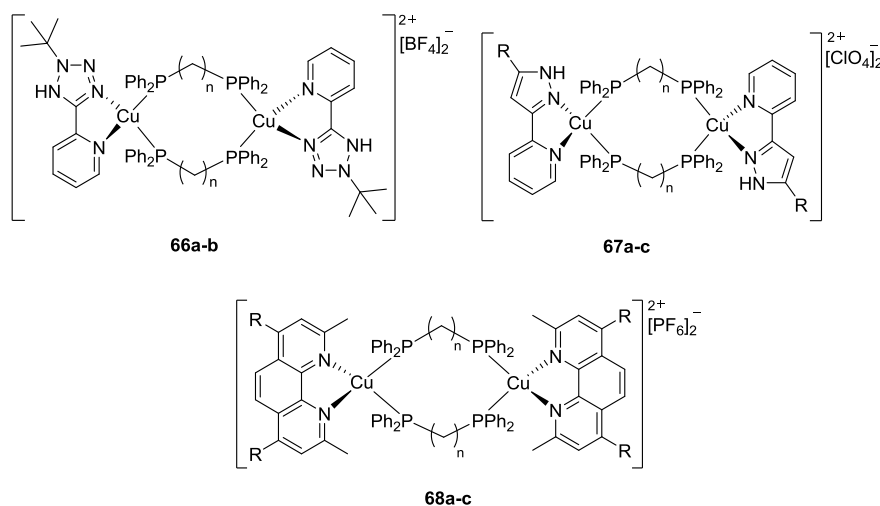


Figure 1.17. Structures des complexes **66a-b**, **67a-c** et **68a-c**.

Concernant les complexes **67a-c**, l'ajout de substituants sur le motif pyrole n'entraîne

⁶⁷ Asil, D.; Foster, J. A.; Patra, A.; de Hatten, X.; del Barrio, J.; Scherman, O. A.; Nitschke, J. R.; Friend, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8388–8391.

⁶⁸ Chen, J.-L.; Guo, Z.-H.; Yu, H.-G.; He, L.-H.; Liu, S.-J.; Wen, H.-R.; Wang, J.-Y. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 696–705.

quasiment aucune modification de la longueur d'onde d'émission mais peuvent avoir un fort impact sur les Φ et τ . En effet, avec un groupement tert-butyl, les Φ et τ diminuent de façon drastique ($\Phi = 0,058$ et $\tau = 18,9 \mu\text{s}$), tandis qu'avec un substituant trifluorométhyl, le Φ augmente à 0,845 et le τ diminue de 10 μs (complexes **67b** et **67c** vs. **67a**, Tableau 1.10).⁶⁸ Les propriétés d'émission sont nettement impactées par le solvant, les Φ et τ sont nettement plus faibles en solution qu'à l'état solide, évoquant de nouveau la plus grande flexibilité des complexes en solution ainsi que l'éventuelle formation d'exciplexes qui entraînent une diminution des performances d'émission en solution. Les complexes dinucléaires semblent donc souffrir aussi des problèmes de distorsion à l'état excité qui se produisent plus aisément en solution. Tsubomura et al. ont aussi étudié les effets d'un ajout de substituants phényles sur le ligand phénanthroline et de la longueur de la chaîne alcane liant les deux centres métalliques mais peu de modifications des propriétés d'émission ont été observées (Tableau 1.10, complexes **68a**, **68b** et **68c**).^{37,38}

Tableau 1.10. Propriétés photophysiques des complexes **66a-b**, **67a-c** et **68a-c**.

Com- plexe	R	n	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence à 77 K (matrice rigide)		Luminescence en film mince			Réf.
			λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	λ_{em} (nm)	τ (μs)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	
66a	-	2	~ 275, 375	-	-	-	528	240	515 ^c	0,06 ^c	0,8 (17%), 5,5 (83%) ^c	53
66b	-	1	~ 275, 375	578	<0,001	-	510	150	495 ^c	0,35 ^c	2,8 (16%), 12,7 (84%) ^c	53
67a	H	4	279, 344	549 500 ^b	0,0144 0,742 ^b	6,7 47,9 ^b	-	-	-	-	-	68
67b	t-Bu	4	282, 347	536 505 ^b	0,0009 0,058 ^b	5,2 18,9 ^b	-	-	-	-	-	68
67c	CF ₃	4	270, 340	533 494 ^b	0,0869 0,845 ^b	21,5 36,3 ^b	-	-	-	-	-	68
68a	H	1	382	590	0,10	10,8	-	-	-	-	-	38
68b	Ph	1	388	585	0,16	10,0	-	-	-	-	-	38
68c	H	4	382	590	0,10	10,8	-	-	-	-	-	37

^a en solution dans CH₂Cl₂; ^b à l'état solide; ^c en films fins de pMMA.

7. Complexes cationiques de cuivre(I) portant des ligands P^N.

Comme il a été discuté avec les nombreux exemples précédents, les combinaisons de ligands sont variées mais généralement basées sur deux ligands azotés bidentants ou bien un ligand diazoté et un ligand diphosphine. Trois groupes ont cependant voulu tester le potentiel de ligands dissymétriques possédant deux sites différents de coordination, un atome d'azote et un atome de phosphore, les ligands P^N.

Cheng, Lu et leurs collaborateurs ont synthétisé deux complexes de cuivre(I) portant un ligand 8-diphénylphosphanylquinoline et un ligand POP (complexes **69a-b**, Figure 1.18).⁶⁹ Les émissions de ces complexes en solution, respectivement centrées à 642 et 608 nm (orange-rouge), présentent de faibles Φ en solution (0,0013 et 0,012) et des τ respectifs de 0,13 μ s et 0,70 μ s. Comme souvent, l'émission des complexes **69a** et **69b** en film mince subit un déplacement hypsochrome de 50 à 80 nm et une augmentation de Φ allant jusqu'à 28 points et de τ d'un facteur 150 à 1000 (Tableau 1.11).

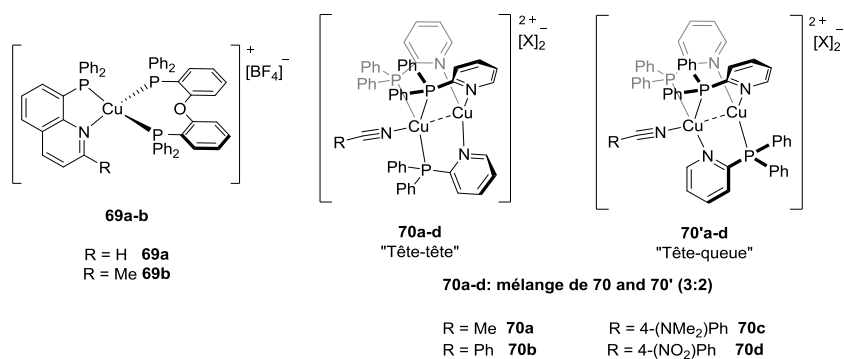


Figure 1.18. Structures des complexes **69a-b** et **70a-d**.

Nierengarten, Armaroli et al. ont aussi développé un ligand P^N diphenyl-2-pyridylphosphine et ont obtenu les complexes dinucléaires **70a-d** à partir de la source de cuivre(I) [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] et du nitrile approprié (Figure 1.18).⁷⁰ Les complexes **70a-d** sont toujours obtenus en mélange de deux formes appelées « tête-tête » et « tête-queue » en ratio 3 : 2. Les complexes **70a** et **70b** présentent une forte émission dans le bleu (λ_{em} = 465 nm et 492 nm) avec des Φ respectifs de 0,81 et 0,20 à l'état solide, (Tableau 1.11). Remplacer le ligand acétonitrile par un benzonitrile entraîne un déplacement hypsochrome de la longueur d'onde d'émission mais aussi une diminution de 61 points du rendement quantique de

⁶⁹ Qin, L.; Zhang, Q.; Sun, W.; Wang, J.; Lu, C.; Cheng, Y.; Wang, L. Dalton Trans. **2009**, 43, 9388–9391.

⁷⁰ Cid, J.-J.; Mohanraj, J.; Mohankumar, M.; Holler, M.; Monti, F.; Accorsi, G.; Karmazin-Brelot, L.; Nierengarten, I.; Malicka, J. M.; Cocchi, M.; Delavaux-Nicot, B.; Armaroli, N.; Nierengarten, J.-F. Polyhedron **2014**, 82, 158–172.

luminescence. D'autre part, les complexes **70c** et **70d** portant respectivement un ligand p-diméthylaminobenzonitrile et p-nitrobenzonitrile ne sont pas émissifs à l'état solide (Tableau 1.11). Les auteurs émettent l'hypothèse d'interactions entre les ligands aryl-nitriles des complexes qui pourraient expliquer la perte de luminescence à l'état solide. Cependant, tous les complexes **70a-d** présentent les mêmes propriétés en films minces en termes de λ_{em} (environ 485 nm), de τ (entre 4,3 et 6,7 μ s) et avec des Φ compris entre 0,14 et 0,35 (Tableau 1.11).

Enfin, Fu et al. ont développé un ligand P^N, 2-[N-(diphénylphosphino)méthylamino-7-méthyl-1,8-naphthyridine)], qui permet, selon les conditions de réaction, d'obtenir deux complexes dinucléaires **71**, **72** ou un complexe mononucléaire **73** (Figure 1.19).⁷¹ Ces complexes présentent des maxima d'émissions compris entre 390 et 423 nm (bleu) avec des Φ allant jusqu'à 0,22 en solution (Tableau 1.11). Les émissions de ces complexes à l'état solide subissent un déplacement bathochrome (λ_{em} comprises entre 450 et 540 nm) ainsi qu'une augmentation des τ d'un facteur 100 à 270. Le complexe **71** est le seul complexe polynucléaire au sein duquel il est fait mention d'une interaction Cu(I)-Cu(I) mais aucune relation n'a pu être établie avec les propriétés photophysiques.

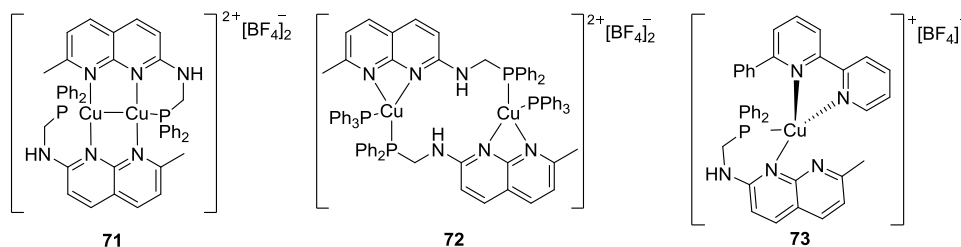


Figure 1.19. Structures des complexes **71-73**.

⁷¹ Zhang, J.-F.; Fu, W.-F.; Gan, X.; Chen, J.-H. Dalton Trans. **2008**, 23, 3093–3100.

Tableau 1.11. Propriétés photophysiques des complexes **69-73**.

Complexe	R	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence en films fins			Réf.
		$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs) ^d	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	
69a	H	274, 360	642	0,0013	0,13	560 ^d	0,09 ^d	131 ^d	69
69b	Me	282, 350	608	0,012	0,70	555 ^d	0,29 ^d	108 ^d	69
70a	Me	330- 380 ^c	490 492 ^b	0,028 0,81 ^b	11,7 (71%), 1,5 (29%) 19,1 ^b	483 ^c	0,35 ^c	5,8 (39%) ^c	70
70b	Ph	330- 380 ^c	490 465 ^b	0,032 0,20 ^b	7,5 (63%), 2,0 (37%) 7,3 ^b	482 ^c	0,27 ^c	4,4 (26%) ^c	70
70c	4-(NMe ₂)Ph	330- 380 ^c	489	0,012	7,0 (23%), 1,0 (77%)	483 ^c	0,20 ^c	6,7 (28%) ^c	70
70d	4-(NO ₂)Ph	330- 380 ^c	488	0,035	5,7 (100%)	488 ^c	0,14 ^c	4,3 (25%) ^c	70
71	-	273, 355, 375	423 525 ^b	0,077 - ^b	5,1 1341 ^b	-	-	-	71
72	-	270, 350	425 540 ^b	0,217 - ^b	4,9 609 ^b	-	-	-	71
73	-	270, 308, 355	390 450 ^b	0,014 - ^b	2,9 - ^b	-	-	-	71

^a en solution dans CH₂Cl₂; ^b à l'état solide ; ^c aucun solvant indiqué; ^d en film fin de pMMA, 20% en masse; ^e en film fin de pMMA, 1% en masse.

8. Complexes de cuivre(I) portant des ligands carbène N-hétérocyclique (NHC).

Le seul type de ligand présentant un atome de carbone coordonnant utilisé pour la synthèse de complexes de cuivre(I) cationiques luminescent est le NHC. Deux types de ligands NHC ont été étudiés. Les ligands bidentates 2-pyridyl- ou 2-quinolyl-NHC (NHC^N) ont été utilisés par le groupe de Wang et associés au ligand **POP** (complexes **74** et **75**, Figure 1.20).⁷² Le NHC monodentate de motif 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazole-2-ylidène (**IPr**) a permis au groupe de Thompson et à notre équipe d'obtenir des complexes de cuivre(I) tricoordonnés, portant un ligand N^N (Complexes **76-79**, Figure 1.20).^{73,74}

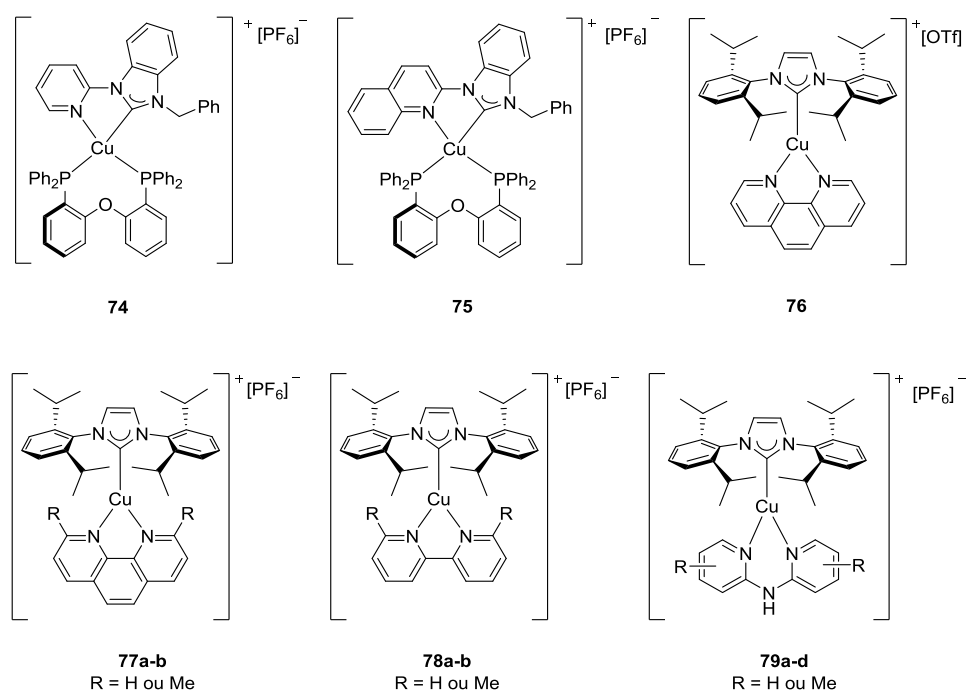


Figure 1.20. Structures des complexes de cuivre(I) NHC **74-79**.

Les complexes tétracoordonnés portant un ligand 2-pyridyl-NHC ou 2-quinolyl-NHC et un ligand diphosphine **POP** ont été synthétisés par Wang et al. en deux étapes. Le complexe d'argent [Ag(NHC^N)] est tout d'abord obtenu à partir d'oxyde d'argent et du sel d'imidazolium approprié. Ensuite, ce précurseur est engagé dans une transmétallation avec du cuivre(0), suivie de l'ajout du ligand **POP** afin d'obtenir les complexes [Cu(NHC^N)(POP)][PF₆] **74** et **75** (Schéma 1.5).⁷²

⁷² Wang, Z.; Zheng, C.; Wang, W.; Xu, C.; Ji, B.; Zhang, X. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 2157–2164.

⁷³ Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Whited, M. T.; Thompson, M. E. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6696–6698.

⁷⁴ Marion, R.; Sguerra, F.; Di Meo, F.; Sauvageot, E.; Lohier, J.-F.; Daniellou, R.; Renaud, J.-L.; Linares, M.; Hamel, M.; Gaillard, S. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9181–9191.

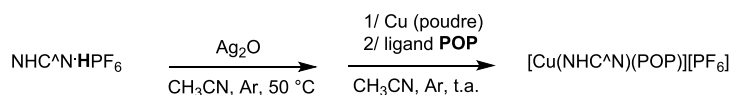


Schéma 1.5. Synthèse des complexes **74** et **75**.

Le complexe **76** développé par Thompson et al. a été obtenu à partir du précurseur $[\text{CuCl}(\text{IPr})]$ et du ligand 1,10-phénanthroline en présence de triflate d'argent (Schéma 1.6, i).⁷³ Les complexes **77a-b**, **78a-b** et **79a-d** développés dans notre groupe ont été synthétisés à partir du même précurseur $[\text{CuCl}(\text{IPr})]$ et du dérivé approprié de la 1,10-phénanthroline, de la 2,2'-bipyridine ou de la 2,2'-dipyridylamine, sans sel d'argent (Schéma 1.6, ii).⁷⁴

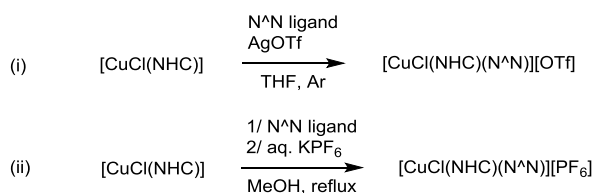


Schéma 1.6. Synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **76-79**.

Comme dans le cas des complexes de cuivre(I) tétracoordonnés, les complexes tricoordonnés **74-79** présentent des spectres d'absorption majoritairement constitués de deux bandes d'absorption correspondant à une transition LC (entre 200 et 300 nm) et une transition MLCT (entre 300 et 350 nm) (Tableau 1.12).

Les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC}^{\wedge}\text{N})(\text{POP})][\text{PF}_6]$ **74** et **75** présentent des émissions centrées à 520 nm (vert) et 570 nm (jaune) avec de bons Φ (0,35 et 0,56) à l'état solide (Tableau 1.12). L'émission du complexe **75** à ligand 2-quinolyl-NHC, présente un déplacement bathochrome de 50 nm par rapport à l'émission de son analogue à ligand 2-pyridyl-NHC **74**, ainsi qu'un plus faible Φ (0,35) et un τ plus court (32 μs) (Tableau 1.12). L'augmentation de la taille du système d'électrons π du ligand $\text{NHC}^{\wedge}\text{N}$ entraîne donc un déplacement bathochrome de l'émission mais aussi une diminution du Φ et du τ . Les mesures de l'émission et des τ à basse température (77 K) mettent en évidence l'implication de la TADF dans le mécanisme d'émission de ces complexes.

Le complexe **76** émet vers 655 nm (rouge) avec un Φ de 0,03 et un τ de 1,2 μs à l'état solide (Tableau 1.12). Des propriétés similaires ont été observées avec les complexes **77a-b** et **78a-b** portant des ligands 1,10-phénanthroline et 2,2'-bipyridine. Cependant, les complexes **79a-d** à ligands 2,2'-dipyridylamine présentent une émission dans le bleu avec de forts Φ (jusqu'à 0,86) et des τ de 17 à 48 μs . Le ligand 2,2'-dipyridylamine est un chélate à 6

chaînon, alors que les ligands 2,2'-bipyridine et 1,10-phénanthroline sont des chélateurs à 5 chaînons, paramètre qui semble influencer non seulement la longueur d'onde mais aussi le rendement quantique d'émission des complexes de cuivre(I) NHC.

Tableau 1.12. Propriétés photophysiques des complexes de cuivre(I) NHC.

Complexe	R	Luminescence à 298 K ^a				Luminescence à 77 K		Réf.
		λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (μs)	λ_{em} (nm)	τ (μs)	
74	-	335-400 ^a	520 ^b	0,56 ^b	79,84 ^b	553 ^b	160,7 (74,8%), 258,8 (25,2%) ^b	72
75	-	350-450 ^a	570 ^b	0,35 ^b	31,97 (79%), 252,2 (21%) ^b	612 ^b	69,24 (24,3%), 156,6 (55,5%), 342,1 (20,2%) ^b	72
76	-	280, 332 ^a	655	<0,001 0,026 ^b	0,08 1,2 ^b	630 ^d	1,8 (24%), 4,6 (76%) ^d	73
79a	H	260, 315 ^c	463 ^b	0,22 ^b	13,0 ^b	-	-	74
79b	3-Me	251, 303 ^c	453 ^b	0,86 ^b	44,0 ^b	-	-	74
79c	4-Me	260, 316 ^c	455 ^b	0,05 ^b	17,0 ^b	-	-	74
79d	5-Me	255, 315 ^c	454 ^b	0,43 ^b	33,0 ^b	-	-	74

^a en solution dans CH₂Cl₂; ^b à l'état solide ^c en solution dans CHCl₃; ^d en solution dans 2-MeTHF gelé.

9. Conclusion

Les propriétés d'émission des complexes de cuivre(I) cationiques luminescents reposent sur deux principaux paramètres structuraux : la rigidité et l'encombrement des ligands. Ils permettent d'éviter des changements de géométrie à l'état excité et la formation d'exciplexes en solution qui favorisent les désexcitations non-radiatives. Les propriétés électroniques des ligands sont ensuite à prendre en compte afin d'obtenir des couleurs d'émissions variées. Une grande variété de complexes basés sur des ligands azotés et phosphorés a été synthétisée depuis les années 1970. Ils ouvrent un accès à une large gamme de couleurs, couvrant tout le spectre du visible. Les complexes de cuivre(I) présentent majoritairement des émissions centrées entre 500 nm et 570 nm, dans le vert et le jaune, avec de bons rendements quantiques allant jusqu'à 80% à l'état solide. Seuls 7 complexes de cuivre(I) parmi ceux décrits dans la littérature (complexes **38**, **41**, **48**, **57**, **70a**, **73** et **79**) émettent dans le bleu (entre 450 nm et 490 nm). Au contraire, les complexes émettant dans le rouge (entre 630 nm et 700 nm) sont nombreux, notamment dans les familles de complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ portant des ligands phénanthroline ou bipyridine (Figures 1.7 et 1.8), mais présentent de faibles rendements quantiques en solution (Tableaux 1.2 et 1.3). Quoiqu'il en soit, les faibles rendements quantiques en solution ne sont pas toujours rédhibitoires pour des applications aux matériaux optoélectroniques car, comme il a été montré dans ce chapitre, les propriétés d'émission sont souvent améliorées en termes de Φ et τ , lorsque les complexes sont à l'état solide ou dans un milieu figé comme les films minces.

*Chapitre 2 : Synthèse
et étude de
complexes de
cuivre(I) à ligands
2,2'-bis-pyridyl
pontés*

1. Synthèse et étude de complexes de cuivre(I) à ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés associés à des NHCs.

1.1. Introduction

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, en 2014, notre groupe a synthétisé des complexes de cuivre(I) cationiques tricoordonnés portant un ligand NHC et des ligands 2,2'-dipyridylamine (dpa) (Figure 2.1).¹ Ces complexes présentent de très intéressantes propriétés de luminescence avec des maxima d'émission situés entre 455 et 463 nm (bleu), des rendements quantiques (Φ) de 0,05 à 0,86 et des temps de vie des états excités (τ) de l'ordre de 10 à 50 μ s.

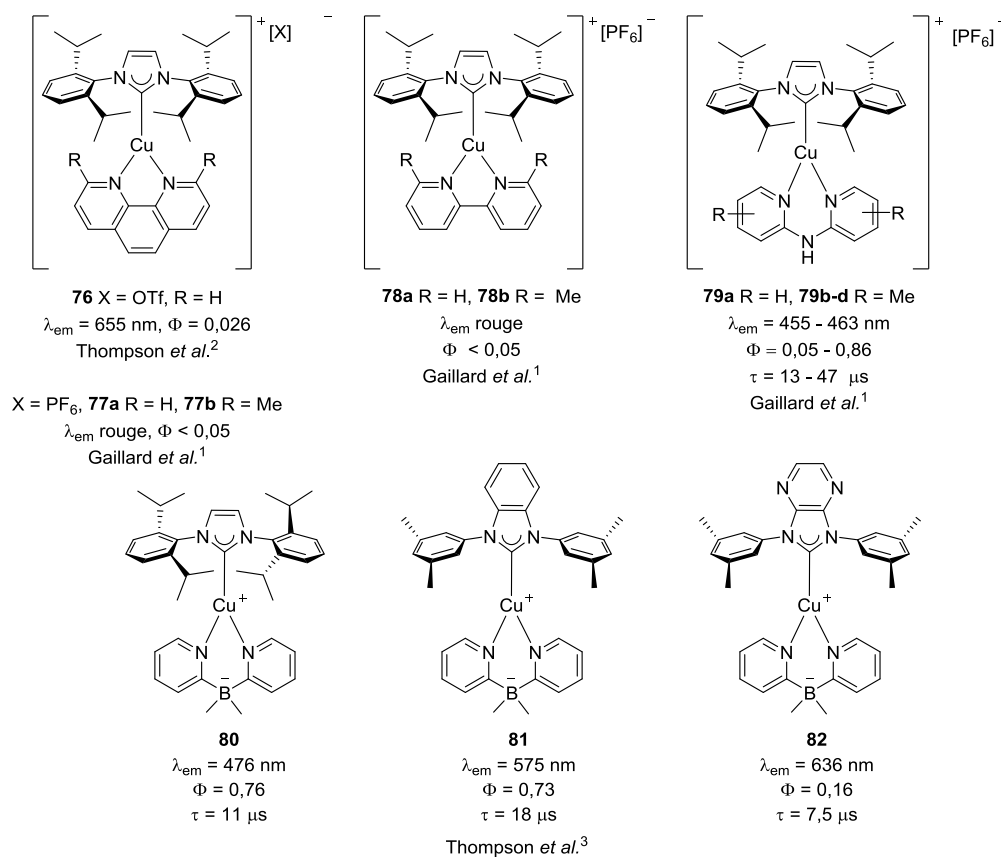


Figure 2.1. Complexes de cuivre(I)(NHC) tricoordonnés luminescents.

A la même période, le groupe de Thompspon a publié les complexes de cuivre(I) neutres **80-82** (Figure 2.1) portant eux aussi un ligand NHC et un ligand dipyridyldiméthylborate,

¹ Marion, R.; Sguerra, F.; Di Meo, F.; Sauvageot, E.; Lohier, J.-F.; Daniellou, R.; Renaud, J.-L.; Linares, M.; Hamel, M.; Gaillard, S. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9181–9191.

chélate à six chaînons comme la dpa, et qui présentent de fortes émissions dans le bleu et le vert avec des Φ de 0,16 à 0,76 et des τ de l'ordre de 10 à 20 μ s.²

Etant données les propriétés d'émission de ces complexes, les chélates à six chaînons de type bis-pyridyl semblent particulièrement intéressants en comparaison des ligands 1,10-phénanthroline et 2,2'-bipyridine dont les complexes Cu(I)-NHC correspondants ne présentent que de très faibles Φ (inférieurs à 0,05) (Figure 2.1).^{1,3} La synthèse et l'étude de nouveaux complexes [Cu(NHC)(N^N)]⁺[X]⁻ ont été envisagées pour comprendre, modifier et améliorer leurs propriétés photophysiques. La variation des effets électroniques sur les deux ligands, NHC et N^N, a été envisagée pour étudier leur influence sur l'émission. Afin d'anticiper les éventuels problèmes de solubilité de ces complexes cationiques dans les monomères apolaires utilisés pour la mise en œuvre des scintillateurs plastiques, différents anions ont également été envisagés. L'influence des anions sur les propriétés d'émission sera également étudiée car ils peuvent aussi influencer les propriétés photophysiques.⁴ Une étude structurale, par analyse des clichés de diffraction des rayons X (DRX), et des calculs théoriques (TD-)DFT seront confrontés aux mesures photophysiques des complexes [Cu(NHC)(N^N)]⁺[X]⁻ afin d'établir des relations structure-propriétés d'émission.

1.2. Synthèse des complexes de cuivre(I) [Cu(NHC)(N^N)]⁺[X]⁻.

L'étude par calculs théoriques des complexes [Cu(NHC)(dpa)]⁺[PF₆]⁻ (Figure 2.1) publiée par le groupe en 2014 avait permis de mettre en évidence la localisation des orbitales moléculaires HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) et LUMO (orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie).¹ Les orbitales 3d du cuivre(I) et les orbitales 2pz des atomes d'azote coordonnant du ligand dpa contribuent de manière majoritaire aux HOMO des complexes, tandis que les LUMO sont localisées sur les pyridines du ligand dpa. Il est à noter que le ligand NHC ne présente, lui, aucune contribution notable aux HOMO et LUMO (Figure 2.2).

² a) Leitl, M. J.; Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. J. *Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16032–16038.

³ Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Whited, M. T.; Thompson, M. E. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6696–6698.

⁴ a) Gneuß, T.; Leitl, M. J.; Finger, L. H.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 20045–20055. b) Sorsche, D.; Rommel, S. A.; Rau, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1503–1513. c) Engesser, T. A.; Friedmann, C.; Martens, A.; Kratzert, D.; Malinowski, P. J.; Krossing, I. *Chem. - Eur. J.* **2016**, 22, 15085–15094. d) Wei, S.; Wei, X.-G.; Su, X.; You, J.; Ren, Y. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 5965–5971. e) Ricciardi, L.; Mastropietro, T. F.; Ghedini, M.; La Deda, M.; Szerb, E. I. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 307–313. f) Ma, D.; Duan, L.; Wei, Y.; Qiu, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 15903–15912. g) Ma, D.; Duan, L.; Qiu, Y. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 8521–8528.

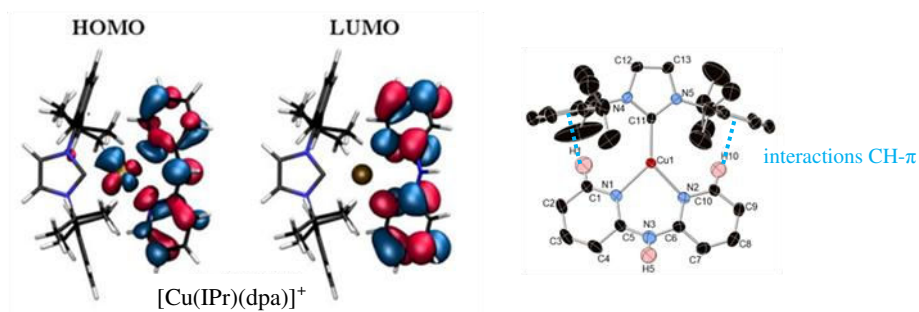


Figure 2.2. Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (gauche) et cliché obtenu par DRX sur un monocristal du complexe $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{dpa})]^+$ (droite).¹

La variation des propriétés électroniques des ligands dpa grâce à des substituants électro-donneurs et/ou électro-attracteurs semblait en première approche être le meilleur moyen de moduler les propriétés d'émission des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$. Des ligands 2,2'-dipyridylamine (dpa) portant différents substituants électro-donneurs (méthyls, méthoxys) ou électro-attracteurs (trifluorométhyls) ont été utilisés afin d'étudier l'effet des variations des propriétés électroniques du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ sur les propriétés d'émission des complexes (ligands **a-j**, Figure 2.3). Des ligands dpa N-alkylés par des chaînes aliphatiques ont également été envisagés afin d'anticiper d'éventuels problèmes de solubilité dans les monomères apolaires utilisés pour la mise en œuvre de scintillateurs plastiques (**k** et **l**). Des analogues carbonés et phosphorés de la dpa, ont aussi été envisagés afin de comparer l'influence des propriétés électroniques et des angles de morsures des ligands bis-pyridyl pontés par différents atomes centraux. Le dipyridylméthane (**m**), son équivalent gem-diméthylé, le 2,2-dipyridylpropane (**n**), ainsi que la version oxydée, 2,2'-dipyridylcétone (**o**), ont été considérés comme analogues carbonés. Enfin, des ligands pontés par un atome de phosphore, la bis(2-pyridyl)phenylphosphine (**p**), et son analogue P-oxydé (**q**) ont aussi été envisagés (Figure 2.3).

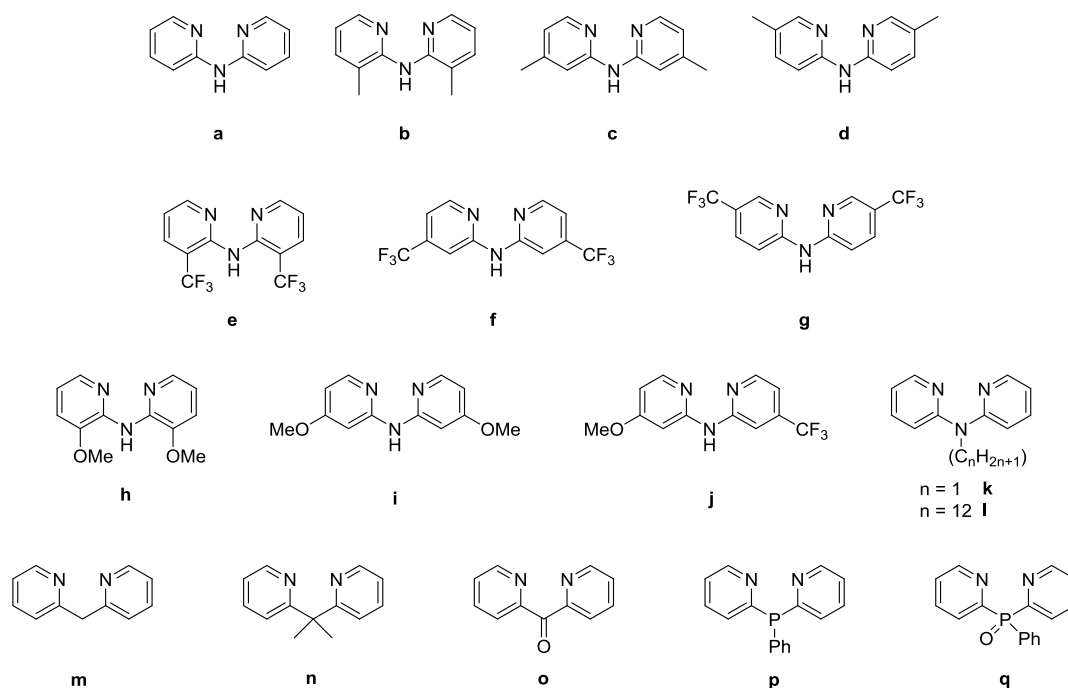


Figure 2.3. Ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés envisagés pour la synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

De nouveaux ligands NHC avec des propriétés électroniques différentes ont aussi été préparés pour étudier également leur influence sur la luminescence des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$. Comme il a été démontré dans les précédents travaux du groupe, le choix du ligand NHC est crucial pour l'obtention des complexes ainsi que leur stabilité et leurs propriétés d'émission. En effet, une interaction $\text{CH}-\pi$ stabilisante, entre les deux atomes d'hydrogènes en α des atomes d'azote des pyridines du ligand dpa et les noyaux aromatiques du ligand NHC 1,3-bis(2,6-di-iso-propylphényl)imidazol-2-ylidène (**IPr**), a été observée sur les complexes $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{dpa})][\text{PF}_6]$ (Figure 2.2).¹ Les ligands NHC envisagés sont donc tous basés sur le motif **IPr** et des substituants électro-donneurs ou électro-attracteurs ont été ajoutés sur les positions 4 et 5 de l'imidazolylidène ou sur les noyaux aromatiques (Figure 2.4).

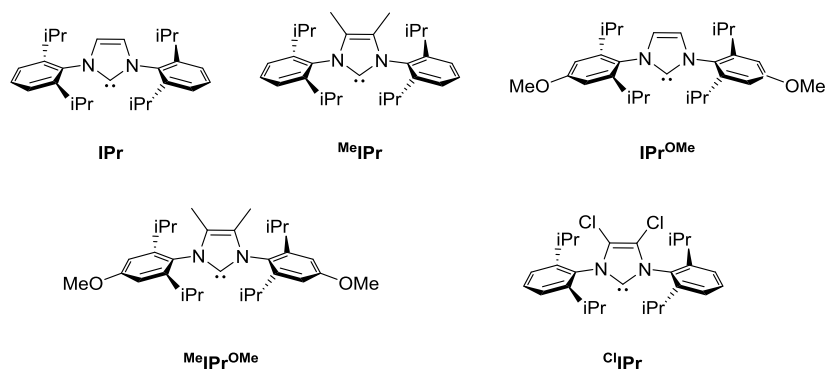


Figure 2.4. Ligands NHC envisagés pour la synthèse de complexes $[\text{CuCl}(\text{NHC})]$ et $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

Enfin, les complexes de cuivre(I) cationiques étant peu solubles en milieu apolaire, différents anions ont été envisagés afin d'augmenter la solubilité des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ dans les monomères utilisés pour la mise en œuvre de scintillateurs. Les anions hexafluorophosphate ($[\text{PF}_6]^-$), tétrafluoroborate ($[\text{BF}_4]^-$), des anions de type tétraarylbore et le bis(trifluorométhyl)sulfonimide ($[\text{NTf}_2]^-$) ont été envisagés (Figure 2.5).

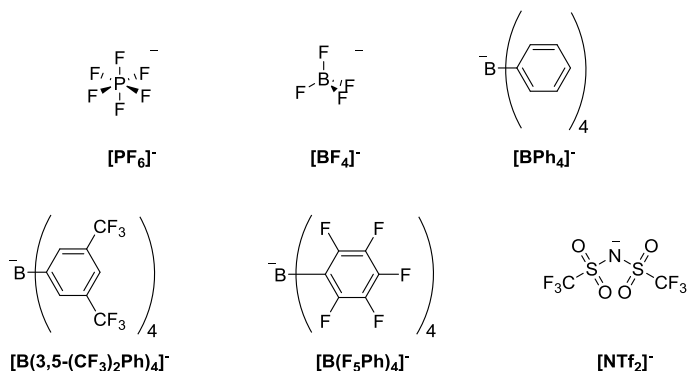


Figure 2.5. Structures des anions envisagés pour la synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

1.2.1. Synthèse des ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés et des sels d'imidazoliums, précurseurs des ligands NHC.

1.2.1.1. Synthèse des ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés.

Les ligands **a** à **j** ont été synthétisés selon un couplage de Buckwald-Hartwig pallado-catalysé en présence de 1,3-bis(diphénylphosphino)propane (**dppp**), mettant en jeu des 2-aminopyridines et 2-bromopyridines substituées, avec des rendements de 31 à 99%

(Schéma 2.1 et Tableau 2.1).⁵ La diphosphine rac-BINAP a aussi été utilisée pour la synthèse des ligands **e**, **h** et **i** mais aucune amélioration de rendement n'a été observée.

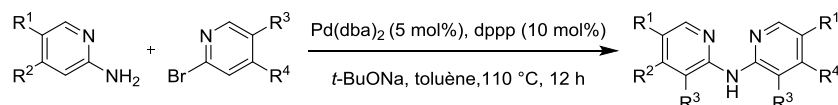


Schéma 2.1. Synthèse des ligands 2,2'-dipyridylamine **b-j**.

Tableau 2.1. Rendements de synthèse des ligands **b-j**.

Ligand	Rendements isolés (%)	Ligand	Rendements isolés (%)
(b)	60	(g)	59
(c)	72	(h)	32
(d)	83	(i)	31
(e)	27	(j)	86
(f)	99		

La N-méthyl-2,2'-dipyridylamine (**k**) et la N-dodécyl-2,2'-dipyridylamine (**l**) ont été obtenues avec des rendements respectifs de 91% et 83% par alkylation de la 2,2'-dipyridylamine (**a**) avec l'halogénoalcane approprié en milieu basique dans le diméthylsulfoxyde (Schéma 2.2).⁶

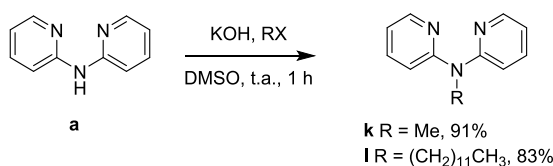


Schéma 2.2. Synthèse des ligands **k** et **l**.

Une réaction de substitution nucléophile aromatique à partir de l' α -picoline (**83**) et de la 2-fluoropyridine (**2**) en présence de n-butyl lithium à -78 °C permet de synthétiser le ligand **m** avec un rendement de 96% (Schéma 2.3).⁷ Le ligand **n** est ensuite obtenu par une double

⁵ Gaillard, S.; Elmkaddem, M. K.; Fischmeister, C.; Thomas, C. M.; Renaud, J.-L. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3471–3474.

⁶ Swarts, A. J.; Mapolie, S. F. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 9892–9900.

⁷ Dyker, G.; Muth, O. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4319–4322.

méthylation de **m** en présence de *n*-butyl lithium et d'iodométhane, avec un rendement de 50% (Schéma 2.3).⁸

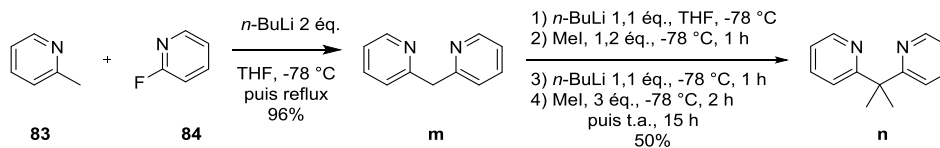


Schéma 2.3. Synthèse des ligands **m** et **n**.

La 2,2'-dipyridylcétone (**o**) est obtenue par oxydation du 2,2'-dipyridylméthane (**m**) en présence de chlorure de fer(III) hexahydraté et d'hydroperoxyde de tert-butyl dans la pyridine à 85 °C pendant 24 h avec un rendement de 37% (Schéma 2.4).⁹

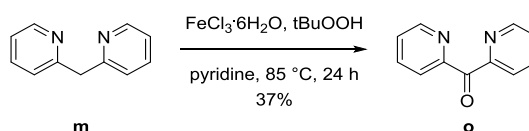


Schéma 2.4. Synthèse du ligand **o**.

Le ligand **p** est issu de l'arylation de la dichlorophénylphosphine avec la 2-bromopyridine (**85**) avec un rendement de 72%. Le ligand **p** est ensuite oxydé en présence d'eau oxygénée dans le méthanol à 50 °C pendant 8 h pour fournir le ligand **q** avec un rendement de 50 % (Schéma 2.5).¹⁰

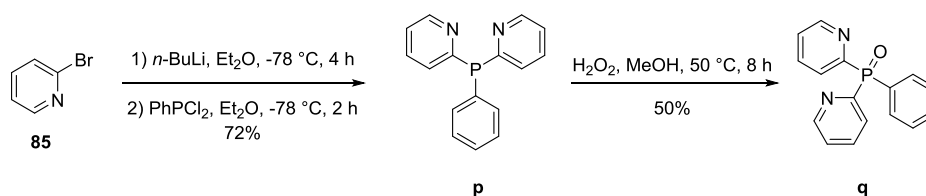


Schéma 2.5. Synthèse des ligands **p** et **q**.

⁸ Vedernikov, N.; Miftakhov, R.; Borisoglebski, S. V.; Caulton, K. G.; Solomonov, B. N. Chem. Heterocycl. Compd. **2002**, 38, 406–416.

⁹ Nakanishi, M.; Bolm, C. Adv. Synth. Catal. **2007**, 349, 861–864.

¹⁰ adaptation d'une procédure issue de : Larpent, C.; Patin, H. Tetrahedron **1988**, 44, 6107–6118.

1.2.1.2. Synthèse des sels d'imidazoliums précurseurs des ligands NHC.

Pour obtenir les ligands **IPr^{OMe}** et **MeIPr^{OMe}** (Figure 2.3), la première étape de synthèse consiste à préparer la 4-méthoxy-2,6-di-iso-propylaniline (**88**) grâce à une para-iodation de la 2,6-di-iso-propylaniline (**86**) en présence de chlorure d'iode (ICl) dans le méthanol et suivie par un couplage d'Ullman avec le méthanol catalysé par un complexe de cuivre en milieu basique (Schéma 2.6).¹¹ La 4-méthoxy-2,6-di-iso-propylaniline (**88**) a pu être isolée avec un rendement global de 95% sur ces deux étapes.

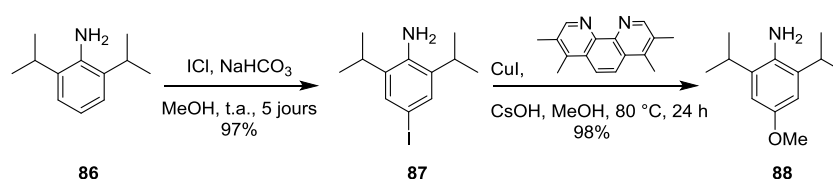


Schéma 2.6. Synthèse de la 2,6-di-iso-propyl-4-méthoxyaniline (**88**).

Tous les sels d'imidazoliums ont été synthétisés en deux étapes selon les procédures décrites dans la littérature (Schéma 2.7).¹² La première étape consiste à condenser un dérivé 1,2-dicarbonylé, le glyoxal (**89**) ou la butan-2,3-dione (**90**) et l'aniline appropriée (**86** ou **88**) pour obtenir les diimines **91-94** avec des rendements de 60% à 79%. Les diimines sont ensuite mises en réaction avec du paraformaldéhyde en milieu acide pour obtenir les sels d'imidazoliums correspondants avec des rendements variant de 58% à 77%. Le sel d'imidazolium **ClIPr·HCl** a été obtenu grâce à une procédure décrite par Arduengo et al.¹³ Le carbène libre est généré in situ en présence de base (NaH, t-BuOK), et les atomes d'hydrogène en positions 4 et 5 du cycle imidazolium sont substitués par des atomes de chlore. Le sel d'imidazolium **ClIPr·HCl** est ensuite régénéré par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique dans le dioxane et isolé avec un rendement de 67%.

¹¹ Lane, T. K.; D'Souza, B. R.; Louie, J. J. *Org. Chem.* **2012**, 77, 7555–7563.

¹² a) Nolan, S. P. Synthesis of 1, 3 distributed imidazolium salts; Google Patents, 2006. b) Gaillard, S.; Bantreil, X.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Dalton Trans.* **2009**, 35, 6967–6971.

¹³ Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R. *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523–14534.

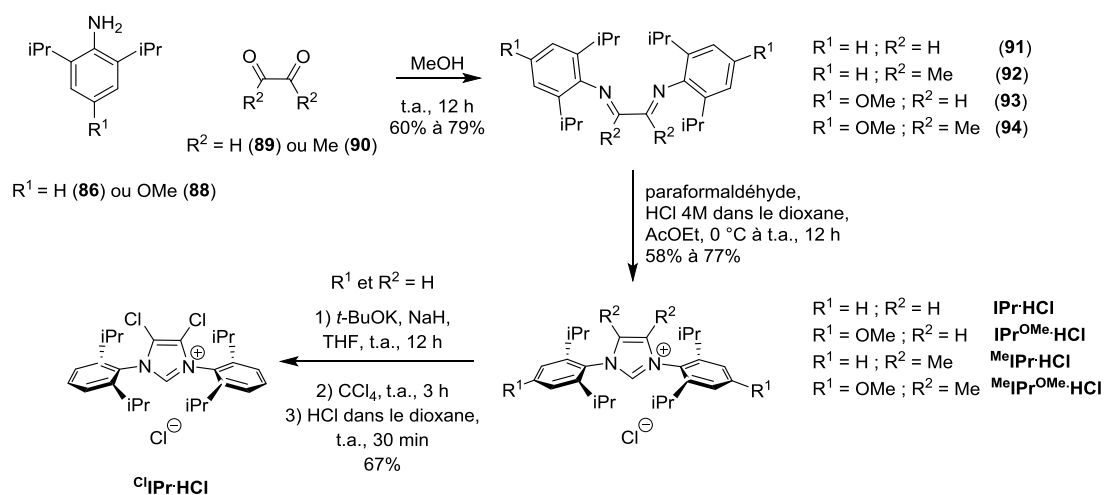


Schéma 2.7. Synthèse des sels d'imidazoliums.

1.2.2. Synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^+\text{N})][\text{X}]$.

La synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^+\text{N})][\text{X}]$ nécessite dans un premier temps de préparer les complexes précurseurs $[\text{CuCl}(\text{NHC})]$ (**95-99**) ou $[\text{CuOH}(\text{IPr})]$ (**100**).

Les précurseurs $[\text{CuCl}(\text{NHC})]$ (**95-99**) ont été préparés à partir des sels d'imidazoliums NHC^+HCl en présence d'un excès d'oxyde de cuivre(I) (Cu_2O) au reflux du toluène pendant 24 h, les rendements de synthèse sont présentés dans le tableau 2.2.¹⁴

Tableau 2.2. Synthèse et rendements pour les précurseurs $[\text{CuCl}(\text{NHC})]$ **95-99**.

$\text{NHC}^+\text{HCl} \xrightarrow[\text{toluène, reflux, 24 h}]{\text{Cu}_2\text{O 0,65 éq.}} [\text{CuCl}(\text{NHC})]$	
1 éq.	
Complexes	Rendements isolés (%)
$[\text{CuCl}(\text{IPr})]$ (95)	80
$[\text{CuCl}(\text{MeIPr})]$ (96)	94
$[\text{CuCl}(\text{IPr}^{\text{OMe}})]$ (97)	82
$[\text{CuCl}(\text{MeIPr}^{\text{OMe}})]$ (98)	70
$[\text{CuCl}(\text{ClIPr})]$ (99)	40

¹⁴ Citadelle, C. A.; Nouy, E. L.; Bisaro, F.; Slawin, A. M. Z.; Cazin, C. S. J. Dalton Trans. **2010**, 39, 4489–4491.

Le précurseur [CuOH(**IPr**)] (**100**) est obtenu à partir du complexe [CuCl(**IPr**)] (**95**) en présence d'hydroxyde de césium (CsOH·H₂O) dans le THF à température ambiante pendant 12 heures et isolé avec un rendement de 71% (Schéma 2.8).¹⁵

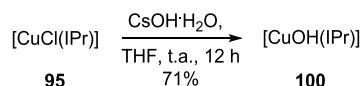


Schéma 2.8. Synthèse du complexe [CuOH(**IPr**)] (**100**).

Pour la synthèse des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X], deux méthodes ont été mises au point par notre groupe à partir des complexes [CuCl(NHC)] ou [CuOH(NHC)].¹ La méthode A permet l'obtention des complexes en une étape, en présence du précurseur [CuCl(NHC)] et du ligand N[^]N, au reflux de l'éthanol suivie d'une métathèse d'anion (Schéma 2.9, Tableau 2.3). Lorsque la coordination des ligands N[^]N n'est pas assez efficace pour obtenir une conversion totale du précurseur [CuCl(**IPr**)] (**95**) en complexe [Cu(NHC)(N[^]N)][X], une seconde méthode de synthèse est adoptée. La méthode B fait intervenir le précurseur [CuOH(**IPr**)] (**100**). Le complexe **100** mis en présence du ligand bis-pyridyl et d'un équivalent d'acide tétrafluoroborique (HBF₄·OEt₂) dans le toluène à température ambiante permet de générer l'espèce [Cu(**IPr**)] [BF₄] et une molécule d'eau qui n'entre plus en compétition pour la coordination avec les ligands N[^]N comme peut le faire l'ion chlorure du précurseur [CuCl(**IPr**)] (**95**). Comme la nature de l'anion peut modifier les propriétés photophysiques,⁴ BF₄⁻ est remplacé par métathèse d'anion (Schéma 2.9). Tous les ligands N[^]N à l'exception du ligand **1** ont été utilisés pour la synthèse des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X] **79a-79q**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b**. La méthode de synthèse de chaque complexe et les rendements sont présentés dans le tableau 2.3.

¹⁵ Fortman, G. C.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2010**, 29, 3966–3972.

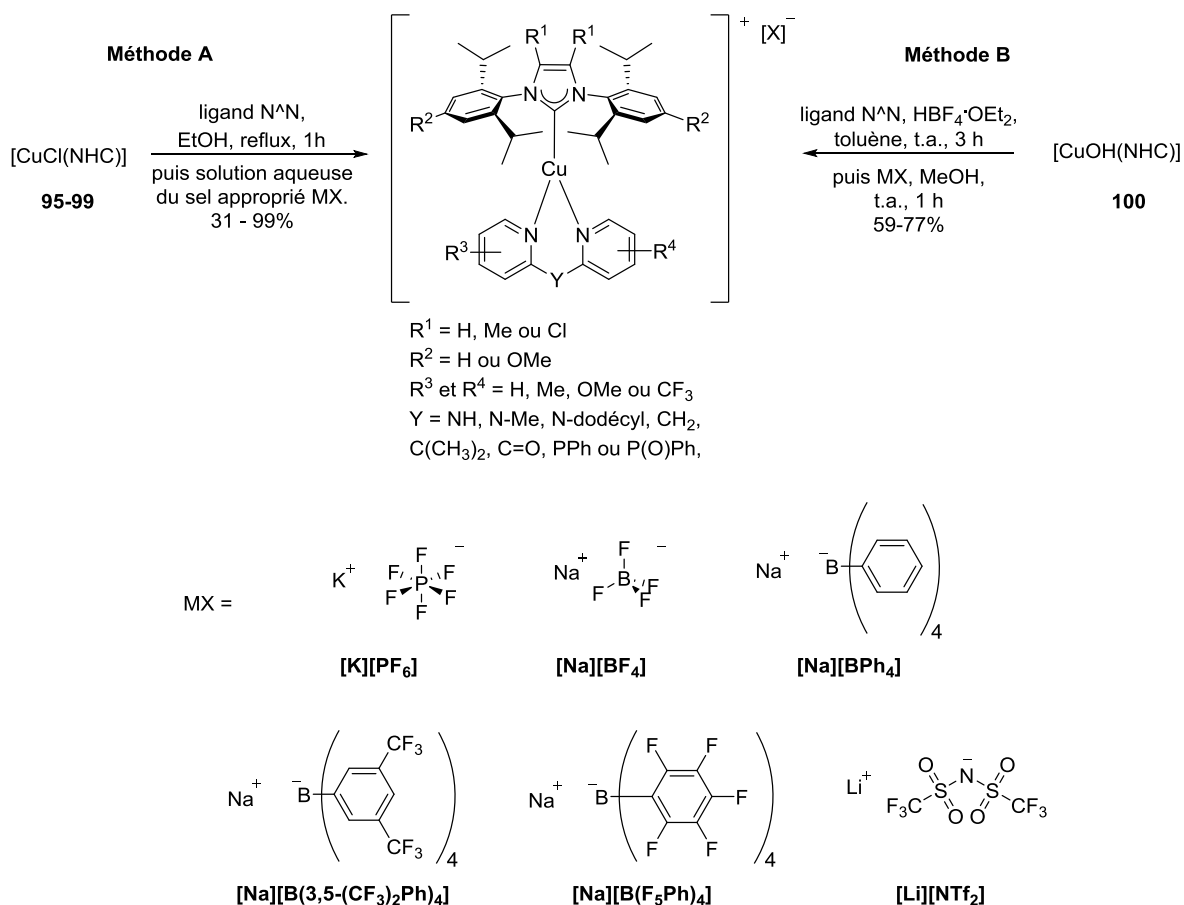


Schéma 2.9. Synthèse des complexes de cuivre(I) $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a-79q**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b**.

La méthode de synthèse A ne permet pas une conversion totale du précurseur $[\text{CuCl}(\text{IPr})]$ (**95**) en complexes **779e-79g** et **79n-79q**. Un mélange de complexe et de précurseur est obtenu en fin de synthèse. Une recristallisation par diffusion lente de pentane dans une solution saturée de dichlorométhane a permis d'isoler purs les complexes **79f** et **79q** avec des rendements respectifs de 17% et 31% mais pas les complexes **79e**, **79g** et **79n-79p**. Avec la méthode B, les complexes **79f**, **79g**, **79n**, **79o** et **79p** ont été obtenus avec des rendements respectifs de 70, 77, 59, 47 et 72% (Tableau 2.3). Malheureusement, le complexe **79e** n'a pas pu être isolé pur quelle que soit la méthode de synthèse utilisée et les tentatives de recristallisation. Enfin, le rendement de synthèse du complexe **79q** n'a pas pu être amélioré avec la méthode B car il était toujours présent en mélange avec un autre complexe et du ligand **q**. Cependant, le complexe a pu être isolé par cristallisation et séparation à la pince des cristaux de complexe **79q** (jaunes) et des cristaux des autres espèces (blancs).

Tableau 2.3. Synthèses des complexes [Cu(NHC)(N^NN)][X] **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b**.

Complexes	Rdts isolés (%)	Méthode	Complexes	Rdts isolés (%)	Méthode
[Cu(IPr)(a)][PF ₆] (79a)	87	A	[Cu(IPr)(m)][PF ₆] (79m)	96	A
[Cu(^{Me} IPr)(a)][PF ₆] (101a)	90	A	[Cu(IPr)(n)][PF ₆] (79n)	0 ^b /59	A/B
[Cu(IPr ^{OMe})(a)][PF ₆] (102a)	86	A	[Cu(IPr)(o)][PF ₆] (79o)	0 ^b /47	A/B
[Cu(^{Me} IPr ^{OMe})(a)][PF ₆] (103a)	56 ^a	A	[Cu(IPr)(p)][PF ₆] (79p)	72	A/B
[Cu(^{Cl} IPr)(L1)][PF ₆] (104a)	82	A	[Cu(IPr)(q)][PF ₆] (79q)	31 [*]	A
[Cu(IPr)(b)][PF ₆] (79b)	92	A	[Cu(IPr)(a)][BF ₄] (105a)	80	A
[Cu(IPr)(c)][PF ₆] (79c)	93	A	[Cu(IPr)(L1)][BPh ₄] (106a)	94	A
[Cu(IPr)(d)][PF ₆] (79d)	95	A	[Cu(IPr)(a)][B(3,5-(CF ₃) ₂ Ph) ₄] (107a)	78	A
[Cu(IPr)(e)][PF ₆] (79e)	0 ^b /0 ^b	A/B	[Cu(IPr)(a)][B(F ₅ Ph) ₄] (108a)	76	A
[Cu(IPr)(f)][PF ₆] (79f)	17 ^a /77	A/B	[Cu(IPr)(a)][NTf ₂] (109a)	99	A
[Cu(IPr)(g)][PF ₆] (79g)	0 ^b /70	B	[Cu(IPr)(b)][BF ₄] (105b)	76	A
[Cu(IPr)(h)][PF ₆] (79h)	75	A	[Cu(IPr)(b)][BPh ₄] (106b)	93	A
[Cu(IPr)(i)][PF ₆] (79i)	95	A	[Cu(IPr)(b)][B(3,5-(CF ₃) ₂ Ph) ₄] (107b)	73	A
[Cu(IPr)(j)][PF ₆] (79j)	92	A	[Cu(IPr)(b)][B(F ₅ Ph) ₄] (108b)	88	A
[Cu(IPr)(k)][PF ₆] (79k)	79	A	[Cu(IPr)(b)][NTf ₂] (109b)	88	A

Méthode de synthèse A : à partir du précurseur [CuCl(NHC)] (**95-99**) ; Méthode de synthèse B : à partir du précurseur [CuOH(NHC)] (**100**) ; ^a recristallisation nécessaire à l'obtention du complexe pur ; ^b mélange de complexe attendu et de précurseur [CuCl(IPr)] (**95**) ou d'un autre complexe, non séparables par recristallisation.

Les complexes **105a-109a** et **105b-109b** portant différents contre-ions ont tous été synthétisés à partir du précurseur [CuCl(IPr)] (**92**) et des ligands **a**, ligand 2,2'-dipyridylamine de référence, ou **b**, dont le complexe **79b** présente le meilleur rendement quantique (cf. référence¹ et paragraphe 1.4.), et ont été obtenus avec des rendements de 73 à 99% (Tableau 2.3). Seule l'étape finale de métathèse d'anion varie avec l'ajout d'une solution aqueuse du sel adéquat (Schéma 2.9).

Les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a-79q**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** ont été obtenus avec des rendements modérés à excellents (31-99%). Ces complexes ont fait l'objet d'une étude structurale par analyse des clichés de DRX, ainsi que d'une étude théorique par calculs (TD-)DFT et de mesures photophysiques. Le complexe **79a** présentant les ligands non substitués **IPr** et dpa (**a**) et le contre-ion $[\text{PF}_6]^-$ sera utilisé comme référence puisqu'il présente les ligands aux motifs les plus « simples », communs de tous les complexes **79a-79q**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b**. L'influence des modifications des ligands NHC et $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, ainsi que l'effet des différents contre-ions sur les propriétés d'émission des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ pourra être ainsi mieux appréciée.

1.3. Etude structurale des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

Des analyses par DRX ont été effectuées sur des monocristaux obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée des complexes de cuivre(I) **79a**, **101a-104a**, **79b**, **79d**, **79g-79q**, **105a**, **106a**, **108a**, **109a**, **106b**, **107b** et **109b** dans le dichlorométhane ou le chloroforme. Les représentations par ellipsoïdes (50% de probabilité de présence) sont présentées dans les figures 2.4, 2.6-2.9, et en partie expérimentale (partie 7). Ces complexes sont tricoordonnés et présentent une géométrie en Y.¹⁶ Tous les ligands $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ se coordonnent par les atomes d'azotes des pyridines, excepté le ligand **q** dans **79q**, dont une seule pyridine est coordonnée au centre métallique, le deuxième site de coordination est occupé par l'atome d'oxygène (Figure 2.6). Ce mode de coordination pouvait être prévisible aux vues de la structure des complexes décrits par Cheng et al. qui présentent ce même type de coordination $\text{N}^{\wedge}\text{O}$.¹⁷ Toutefois, il est intéressant de souligner que le ligand **p** se coordonne via les pyridines, aucune coordination de l'atome de phosphore n'a été observée (**79p**, Figure 2.6).

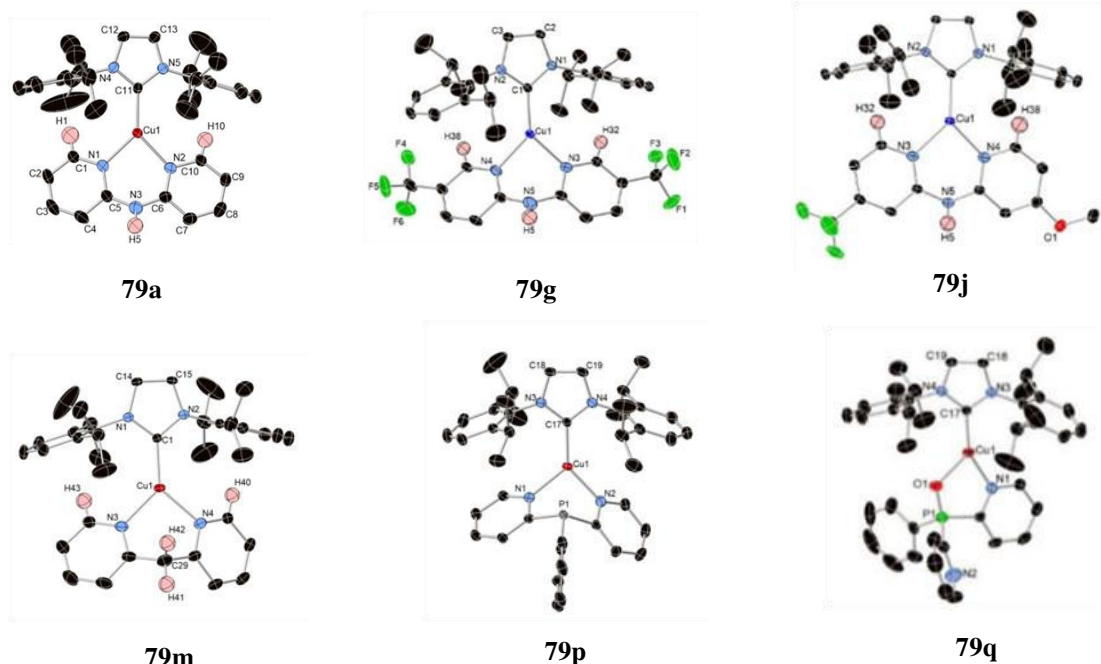


Figure 2.6. Représentation par ellipsoïdes (50% de probabilité de présence) des complexes **79a**, **79g**, **79j**, **79m**, **79p** et **79q**.

Une sélection de mesures d'angles et de longueurs de liaisons est présentée dans le tableau 2.4 avec notamment une notion structurale un peu particulière, l'angle entre plans θ .

¹⁶ Davis, T. L.; Watts, J. L.; Brown, K. J.; Hewage, J. S.; Treleven, A. R.; Lindeman, S. V.; Gardinier, J. R. Dalton Trans. **2015**, 44, 15408–15412.

¹⁷ Sun, W.; Zhang, Q.; Qin, L.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Lu, C.; Wang, L. Eur. J. Inorg. Chem. **2010**, 4009–4017.

Cet angle θ représente l'angle formé entre le plan de l'imidazole du ligand NHC et le plan incorporant les liaisons aromatiques C=N des pyridines (Figure 2.7). Les mesures d'angles θ présentées dans ce manuscrit sont des approximations calculées avec le logiciel Mercury (Tableau 2.4).

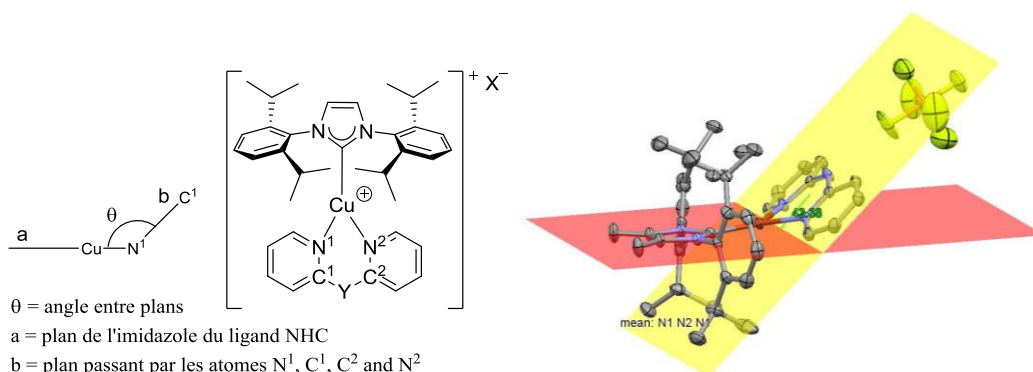


Figure 2.7. Représentation de l'angle entre plans θ (gauche) et exemple d'une mesure sur le complexe **101a** (droite).

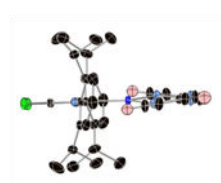
Comme observées dans les complexes publiés en 2014,¹ des interactions CH- π entre les atomes d'hydrogène en positions 6 et 6' des noyaux pyridines et les noyaux aromatiques des ligands NHC ont été observées dans la plupart des structures des complexes et apportent une certaine stabilité à l'architecture des complexes (CH $\cdots$ C_g, Tableau 2.4). En effet, le ligand NHC est connu pour sa forte σ -donation et ne peut se décoordonner du cuivre(I) sans la présence d'un autre métal dans le milieu. Cependant le ligand N[^]N se coordonne au centre métallique par deux liaisons datives qui peuvent être labiles, notamment en solution. Ainsi les interactions CH- π entre les deux ligands renforcent la coordination du ligand N[^]N. Toutefois, ces interactions CH- π ne sont pas toujours essentielles à la stabilité des complexes à l'état solide. En effet, elles disparaissent au sein des complexes **79k** et **79p** présentant des angles θ entre les ligands NHC et N[^]N respectifs de 68,8 ° et 60,1 °. Tous les autres complexes **79a-79j**, **79m**, **79n** et **101a-104a** présentent des interactions CH- π , avec des distances CH $\cdots$ C_g comprises entre 2,32 et 2,84 Å, et des angles θ inférieurs à 60 °. Une valeur de l'angle θ de 60 ° semble donc être la limite géométrique pour l'existence des interactions CH- π .

Tableau 2.4. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) mesurés dans les structures obtenues par DRX sur les complexes **79a-q** et **101a-104a**.

Complexes	Cu-C _{carbène} (Å)	Cu...N _{NAN} (Å)	N...Cu...N (°)	C...Y...C (°)	θ (°)	CH...C _g (Å)
[Cu(IPr)(a)][PF ₆] (79a)	1,918(4)	2,040(4) 2,065(4)	90,12(19)	133,4(5)	20,1	2,56 2,42
[Cu(^{Me} IPr)(a)][PF ₆] (101a)	1,909(4)	2,0477(13)	90,29(8)	132,7(2)	42,1	2,61
[Cu(IPr ^{OMe})(a)][PF ₆] (102a)	1,905(2)	2,027(2) 2,052(2)	91,16(8)	132,0(2)	27,9	2,38 2,57
[Cu(^{Me} IPr ^{OMe})(a)][PF ₆] (103a)	1,9023(17)	2,0316(15) 2,0620(16)	89,48(6)	129,6(2)	57,2	2,79
[Cu(^{Cl} IPr)(a)][PF ₆] (104a)	1,927(2)	2,0499(14)	90,47(8)	133,5(2)	5,8	2,32
[Cu(IPr)(b)][PF ₆] (79b)	1,9208(18)	2,065(4) 2,0577(18)	89,62(7)	133,0(4)	20,1	2,97 2,59
[Cu(IPr)(d)][PF ₆] (79d)	1,902(2)	2,0590(17) 2,037(2)	91,04(9)	129,0(5)	45,2	2,75 2,83
[Cu(IPr)(g)][PF ₆] (79g)	1,9049(18)	2,0345(17) 2,0566(17)	90,15(6)	129,30(18)	45,8	2,65
[Cu(IPr)(h)][PF ₆] (79h)	1,911(2)	2,048(2) 2,035(2)	91,09(7)	132,61(19)	38,6	2,84 2,53
[Cu(IPr)(i)][PF ₆] (79i)	1,911(3)	2,045(3) 2,051(3)	90,31(11)	133,6(3)	15,9	2,39 2,63
[Cu(IPr)(j)][PF ₆] (79j)	1,9160(15)	2,0327(15) 2,0717(14)	90,27(6)	132,18(14)	13,2	2,34 2,55
[Cu(IPr)(k)][PF ₆] (79k)	1,911(4)	2,056(4) 2,067(4)	93,68(15)	123,6(3)	66,8	aucune
[Cu(IPr)(m)][PF ₆] (79m)	1,906(2)	2,058(2) 2,063(2)	93,72(9)	114,7(9)	24,0	2,58 2,62
[Cu(IPr)(n)][PF ₆] (79n-a)	1,8985(16)	1,9859(14) 2,0495(14)	90,90(6)	110,0(6)	29,9	2,66 2,61
[Cu(IPr)(L14)][PF ₆] (79n-b)	1,8767(16)	2,0415(14) 2,0455(14)	89,97(6)	110,6(7)	-	aucune
[Cu(IPr)(p)][PF ₆] (79p)	1,8935(17)	2,0169(15) 2,0617(14)	97,47(6)	99,9(6)	60,1	aucune
[Cu(IPr)(q)][PF ₆] (79q)	1,875(2)	1,989(2) (C...N) 2,140(2) (C...O)	86,07(8) (N...Cu...O)	-	-	-

Tableau 2.4 (suite). Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) mesurés dans les structures obtenues par DRX sur les complexes **105a**, **106a**, **108a**, **109a**, **106b**, **107b** et **109b**.

Complexes	Cu-C _{carbène} (Å)	Cu...N _{N^N} (Å)	N...Cu...N (°)	C...Y...C (°)	θ (°)	CH...C _g (Å)
[Cu(IPr)(a)][BF ₄] (105a)	1,927(3)	2,050(3) 2,054(2)	90,8(1)	134,8(3)	14,3	2,359 2,391
[Cu(IPr)(a)][BPh ₄] (106a)	1,891(1)	2,029(1) 2,033(1)	89,62(5)	128,9(1)	52,1	2,826 2,725
[Cu(IPr)(a)][B(F ₅ Ph) ₄] (108a)	1,901(2)	2,033(2) 2,043(2)	90,87(5)	131,4(1)	39,8	2,759 2,459
[Cu(IPr)(a)][NTf ₂] (109a)	1,905(2)	2,054(2) 2,029(2)	88,90(8)	130,3(2)	41,2	2,518 2,656
[Cu(IPr)(b)][BPh ₄] (106b)	1,907(2)	2,042(2) 2,043(2)	90,29(8)	134,5(2)	31,4	2,627 2,441
[Cu(IPr)(b)][B(3,5-(CF ₃) ₂ Ph) ₄] (107b)	1,894(2)	2,034(2) 2,018(2)	90,58(9)	132,0(2)	45,0	3,458 2,904
[Cu(IPr)(b)][NTf ₂] (109b)	1,917(3)	2,046(3) 2,059(3)	90,8(1)	134,0(3)	17,9	2,384 2,348



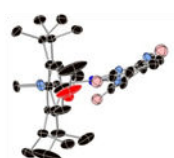
104a

Cu-C_{carbène} 1,927(2)
θ 5,8 °



79a

Cu-C_{carbène} 1,918(4)
θ 20,1 °



102a

Cu-C_{carbène} 1,905(2)
θ 27,9 °



101a

Cu-C_{carbène} 1,909(4)
θ 42,1 °



103a

Cu-C_{carbène} 1,9023(17)
θ 57,2 °

Figure 2.8. Représentation en ellipsoïdes des complexes **79a**, **101a-104a** (vue latérale).

Si une comparaison est faite entre les complexes **79a**, **101a-104a**, la longueur de la liaison Cu-C_{carbène} varie entre 1,905(2) et 1,927(2) Å selon les substituants présents sur le ligand NHC (Tableau 2.4). Les variations de la longueur de la liaison Cu-C_{carbène} peuvent être corrélées à la richesse électronique du ligand NHC. En effet, l'ajout de substituants électro-donneurs ou électro-attracteurs enrichit ou appauvrit en électrons le ligand NHC et augmente ou diminue son caractère σ-donneur.¹⁸ Plus le ligand NHC est riche en électrons, plus la liaison Cu-C_{carbène} est courte, Cu-C_{carbène} (**103a**) < Cu-C_{carbène} (**101a**) ≈ Cu-C_{carbène} (**102a**) < Cu-C_{carbène} (**79a**) < Cu-C_{carbène} (**104a**), et plus la liaison Cu-C_{carbène} est courte plus l'angle entre plans θ est important, θ (**103a**) > θ (**101a**) > θ (**102a**) > θ (**79a**) > θ (**104a**) (Tableau 2.4,

¹⁸ Nelson, D. J.; Collado, A.; Manzini, S.; Meiries, S.; Slawin, A. M. Z.; Cordes, D. B.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2014**, 33, 2048–2058.

Figure 2.8). Une explication possible pour cette variation de l'angle θ , entre 5,8 ° et 57,2 °, proviendrait de l'effet combiné du raccourcissement de la liaison Cu-C_{carbène}, dû à l'augmentation de la donation σ du NHC, et des interactions CH- π entre les atomes d'hydrogène du ligand dpa et les substituants aromatiques du ligand NHC. Ces deux paramètres provoquent une gêne stérique qui entraîne le basculement du ligand N^N et la perte d'un élément de symétrie au sein des complexes **79a**, **101a-104a** (Figure 2.8).

Par contre, aucune relation entre la longueur de la liaison Cu-C_{carbène} et l'angle θ n'a pu être établie pour les complexes **79b-79k** portant des ligands dpa substitués. Toutefois, la longueur de la liaison Cu-C_{carbène} est bien plus courte au sein des complexes **79m**, **79n** et **79p** portant des ligands dipyridyls carbonés et phosphoré (1,906(2), 1,8985(16), 1,8935(17) Å respectivement) par comparaison au complexe **79a** (1,918(4) Å). Ces complexes présentent des angles θ plus importants que le complexe **79a** (24,0, 29,9 et 60,1 ° vs. 20,1 °) (Tableau 2.4).

Les longueurs des liaisons Cu-C_{carbène} des complexes **79a**, **79b** et **105a/b-109a/b** aux différents contre-ions varient entre 1,891(1) et 1,927(3) Å (Tableau 2.4). Les complexes **79a**, **102a** et **79b** à contre-ion [PF₆]⁻ ou [BF₄]⁻ présentent les liaisons Cu-C_{carbène} les plus longues (respectivement 1,918(4), 1,927(3) et 1,9208(18) Å) et les angles θ les plus faibles (respectivement 20,1, 14,3 et 20,1 °). La liaison Cu-C_{carbène} du complexe **109b**, portant le ligand **b** et associé au contre-ion [NTf₂]⁻, est du même ordre (1,917(3) Å) et ce complexe présente aussi un faible angle θ de 17,9 °. Par contre, la liaison Cu-C_{carbène} du complexe **109a** portant le ligand **a** et associé au même contre-ion [NTf₂]⁻ est plus courte (1,905(2) Å) et présente un angle θ de 41,2 °. D'autre part, si une comparaison est faite entre les complexes **106a** et **79a** et les complexes **103b** et **79b**, la présence du contre-ion [BPh₄]⁻ semble entraîner une diminution de la longueur de la liaison Cu-C_{carbène} (1,891(1) vs. 1,918(4) et 1,907(2) vs. 1,9208(18) Å) et une augmentation de l'angle θ (52,1 ° vs. 20,1 ° et 31,4 ° vs. 20,1 °) (Tableau 2.4). De nouveau la diminution de la liaison Cu-C_{carbène} peut être corrélée à l'augmentation de l'angle θ entre les plans des ligands NHC et N^N. La longueur de liaison Cu-C_{carbène}, et par conséquent l'angle θ semblent être impactés par les différents contre-ions associés aux complexes. Ces variations peuvent être expliquées par les interactions cation/anion au sein des complexes qui ont pu être observées grâce à l'analyse des clichés de DRX. Au sein des complexes **79a**, **79d**, **105a** à contre-ion [PF₆]⁻ ou [BF₄]⁻, une interaction N-H...F a pu être observée entre l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote central et un atome de fluor de l'anion avec des distances respectives H...F de 2,240, 2,147 et 2,605 Å

(Figure 2.9, Tableau 2.5). Par contre, au sein du complexe **79b**, les groupements méthyl en positions 3 et 3' des pyridines génèrent un encombrement stérique tel que l'interaction cation/anion a été observée entre un atome d'hydrogène d'un des groupements méthyl et un atome de fluor de l'ion PF_6^- (Figure 2.9, Tableau 2.5).

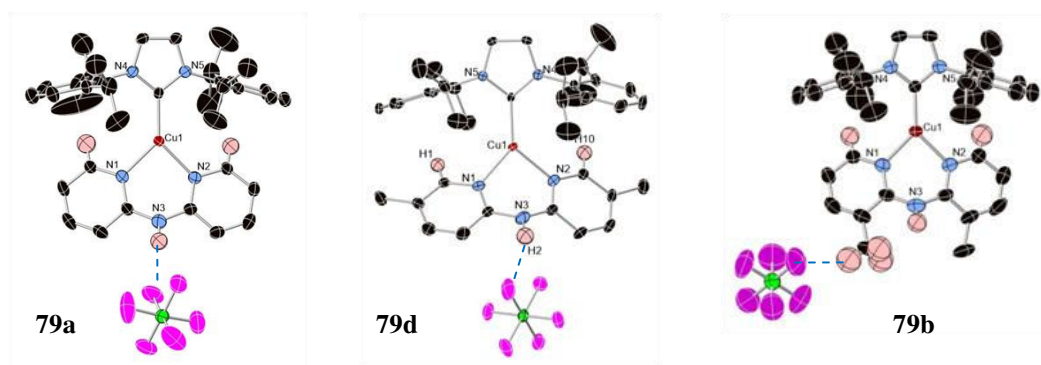


Figure 2.9. Représentations par ellipsoïdes (50% de probabilité de présence) des complexes **79a**, **79d** et **79b** mettant en évidence les interactions faibles $\text{H}\cdots\text{F}$.

Tableau 2.5. Interactions cation/anion au sein des complexes **79a**, **79b**, **79d**, **105a**, **106a**, **108a**, **109a**, **106b**, **107b** et **109b**.

Complexe	Interactions cation/anion	Distance $\text{H}\cdots\text{X}$ (Å)
[Cu(IPr)(a)][PF ₆] (79a)	N-H $\cdots$ F _{PF6}	2,240
[Cu(IPr)(a)][BF ₄] (105a)	N-H $\cdots$ F _{BF4}	2,605
[Cu(IPr)(a)][BPh ₄] (106a)	N-H $\cdots$ Cg d'un Ph du BPh ₄	2,617
[Cu(IPr)(a)][B(F ₅ Ph) ₄] (108a)	N-H $\cdots$ F	2,298
	N-H $\cdots$ F'	2,317
[Cu(IPr)(a)][NTf ₂] (109a)	N-H $\cdots$ N _{NTf2}	2,562
[Cu(IPr)(d)][PF ₆] (79d)	N-H $\cdots$ F _{PF6}	2,147
[Cu(IPr)(b)][PF ₆] (79b)	C-H $\cdots$ F _{PF6}	2,656
[Cu(IPr)(b)][BPh ₄] (106b)	C-H $\cdots$ Cg d'un Ph du BPh ₄	2,598
[Cu(IPr)(b)][B(3,5-(CF ₃) ₂ Ph) ₄] (107b)	C(CH ₃)-H $\cdots$ F	2,457
	C(CH ₃)-H $\cdots$ F'	2,622
	N-H $\cdots$ N _{NTf2}	2,678
[Cu(IPr)(b)][NTf ₂] (109b)	C(CH ₃)-H $\cdots$ N _{NTf2}	2,555
	C'(CH ₃ ')-H' $\cdots$ N _{NTf2}	2,704

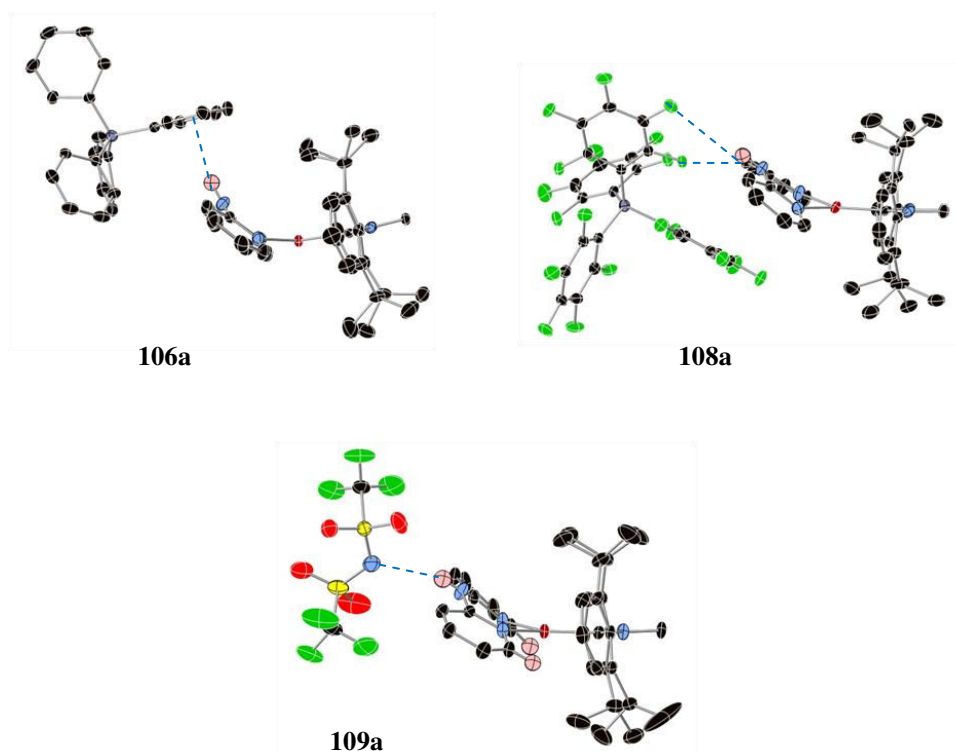


Figure 2.10. Représentations par ellipsoïdes (50% de probabilité de présence) des complexes **106a**, **108a** et **109a** mettant en évidence les interactions cation/anion.

Les complexes **106a**, **108a** et **109a**, portant le ligand dpa (**a**), présentent des interactions cation/anion impliquant l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote central du ligand N[^]N quel que soit le contre-ion (Figure 2.10, Tableau 2.5). Ces interactions cation/anion ne perturbe donc pas la symétrie C₂ du complexe. A contrario, les complexes **106b** et **107b** présentent, comme le complexe **79b**, une interaction cation/anion impliquant un ou deux atomes d'hydrogène porté(s) par un groupement méthyl du ligand **b** (Figure 2.11, Tableau 2.5). Ces interactions entraînent la perte de la symétrie C₂ des complexes **79b**, **106b** et **107b**. Par contre, au sein du complexe **109b** au contre-ion [NTf₂]⁻, les interactions cation/anion sont trois liaisons hydrogènes entre l'atome d'azote de l'anion et trois atomes d'hydrogène portés par l'atome d'azote central et les deux groupements méthyl du ligand N[^]N. La symétrie C₂ du complexe **109b** n'est, cette fois, pas perturbée par l'interaction cation/anion (Figure 2.11, Tableau 2.5).

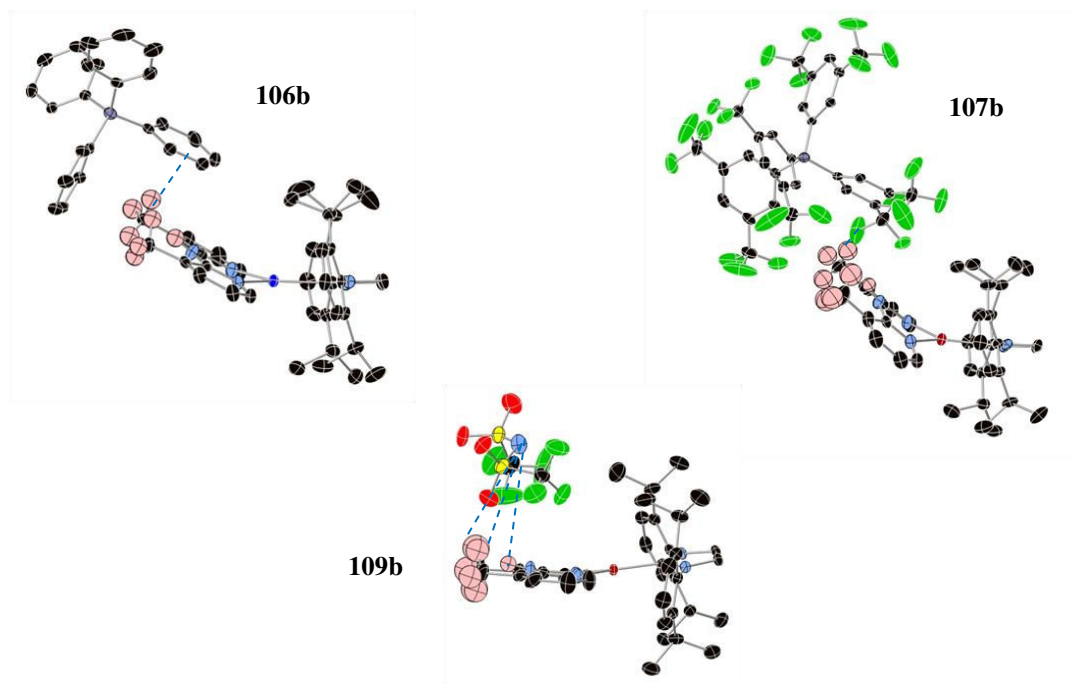


Figure 2.11. Représentations par ellipsoïdes (50% de probabilité de présence) des complexes **106b**, **107b** et **109b** mettant en évidence les interactions cation/anion.

Ainsi, les interactions cations/anion entraînent des variations de l'angle θ entre les ligands NHC et N[^]N, ce qui mène à la perte d'un élément de symétrie d'ordre 2 (Figure 2.12, plan P1). De plus, dans certains cas (complexes **79b**, **106b** et **107b**), l'interaction cation/anion entraîne une dissymétrie au sein du complexe par la perte d'un second élément de symétrie C2 (Figure 2.12, plan P2). L'effet de ces interactions cation/anion sur les propriétés photophysiques des complexes **79a**, **79b**, **105a-109a** et **105b-109b** sera abordé dans le paragraphe 1.5.4.

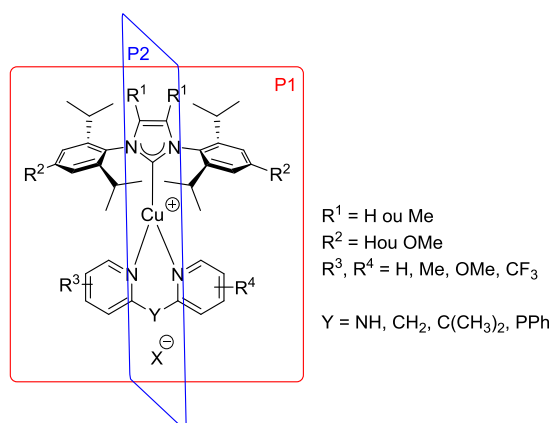


Figure 2.12. Représentation schématique des plans de symétrie au sein des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** qui disparaissent lors de variations de l'angle θ (P1) et/ou d'interactions cation/anion générant une dissymétrie.

Les longueurs des liaisons Cu(I)-N_{N^N} sont en moyenne de 2,05 Å pour tous les complexes de formule [Cu(NHC)(N[^]N)][X], quel que soit le ligand NHC, les substituants ou l'atome central du ligand N[^]N ou les anions associés. Les angles C^{...}Y^{...}C formés par l'atome central et les atomes de carbone adjacents du ligand N[^]N ont été mesurés entre 128,9(1) et 134,8(3) °, dans le cas des complexes portant des ligands dpa (**79a-79k**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b**) (Tableau 2.4). Ces valeurs élevées indiquent que l'atome d'azote central des ligands N[^]N **a-k** est quasiment plan, et donc une forte participation du doublet non-liant de cet atome dans la conjugaison des électrons π des pyridines. Les angles C^{...}Y^{...}C mesurés au sein des complexes **79m**, **79n** et **79p**, portant des ligands bis-pyridyl C-pontés ou P-ponté, ont des valeurs plus faibles, respectivement 114,7(9), 110,0(6) et 99,9(6) °, indiquant une géométrie tétraédrique pour l'atome de carbone central et pyramidale pour l'atome de phosphore. La différence de géométrie et la différence de rayon atomique (0,56 Å pour l'atome d'azote, 0,67 Å pour l'atome de carbone et 0,98 Å pour l'atome de phosphore) des différents atomes centraux ont pour conséquence de faire varier l'angle de morsure du ligand N[^]N (N_{N^N}...Cu...N_{N^N}, Tableau 2.4). Cet angle de morsure est d'environ 90 ° au sein des complexes portant des ligands N[^]N dérivés de la dpa (**79a-79k**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b**), et augmente respectivement à 93,72(9) ° et 97,47(6) ° dans le cas des complexes **79m**, au ligand C-ponté, et **79p** au ligand bis(2-pyridyl)phénylphosphine (**p**). Il est à noter que l'effet Thorpe-Ingold dû à la présence des deux groupements méthyl portés par l'atome de carbone central induit une faible diminution d'angle de morsure entre les complexes **79n** et **79m** (respectivement 90,90(6) ° et 93,72(9) °) (Tableau 2.4).¹⁹

De manière étonnante, le complexe **79p** présente deux conformations à l'état cristallin, dans les mêmes proportions dans la maille (Figure 2.13). La structure du premier conformère (a) est identique à celle des complexes **79a-79p**, tandis qu'au sein du second conformère (b) le ligand N[^]N a effectué une rotation par rapport à l'axe de la liaison Cu-C_{carbène}. L'angle dièdre entre les plans de l'imidazolylidène du ligand NHC et le plan contenant les atomes d'azote du ligand N[^]N, que l'on définit comme un angle de torsion, est de 71,92(19) °. Le groupe de Thompson avait déterminé par calculs DFT que leur ligand diméthyldipyridylborate pouvait adopter cette conformation, ce qui avait une forte influence sur les propriétés d'émission de leurs complexes.² L'impact de ces deux géométries du complexe **79n** sur ses propriétés photophysiques sera abordé dans la suite du manuscrit (paragraphe 1.5.). Il est à noter que l'analyse par RMN du proton de **79n** en

¹⁹ Beesley, R. M.; Ingold, C. K.; Thorpe, J. F. J. Chem. Soc. Trans. **1915**, 107, 1080–1106.

solution dans CDCl_3 à 298 K montre un unique composé symétrique. Ceci indique qu'en solution le ligand **n** doit tourner et se positionne préférentiellement dans la conformation **79n-I** (Figure 2.13).

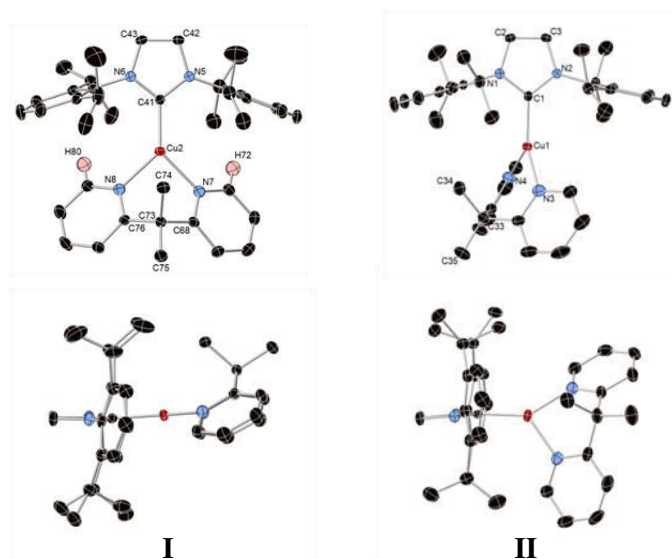


Figure 2.13. Représentation par ellipsoïdes (50% de probabilité de présence) des deux conformères **79n-I** (gauche) et **79n-II** (droite) (vue de face (haut) et de profil (bas)).

En conclusion sur cette étude descriptive des structures des complexes $[\text{C}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})[\text{X}]]$, la longueur de la liaison $\text{Cu}-\text{C}_{\text{carbène}}$ peut être influencée par la présence de substituants sur le ligand NHC, ainsi que par la variation de l'atome central du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ et les interactions avec les différents contre-ions. Une diminution de la longueur de la liaison $\text{Cu}-\text{C}_{\text{carbène}}$ entraîne une augmentation de l'angle θ entre les ligands NHC et $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ impliquant la perte d'un élément de symétrie. Un angle θ supérieur à 60° entraîne la perte des interactions $\text{CH}-\pi$ entre ces ligands, sans toutefois amoindrir la stabilité des complexes à l'état solide. La variation de l'atome central entraîne également la modification de l'angle de morsure du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$. Enfin, des interactions cation/anion générant une dissymétrie peuvent aussi impacter la symétrie C_2 des complexes. Les mesures des propriétés photophysiques et les études théoriques par calculs (TD-)DFT des complexes **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b**, présentées dans le paragraphe suivant, mettront en évidence l'importance de ces différents paramètres structuraux sur les propriétés de luminescence des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

1.4. Etude photophysique et théorique des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X].

Les complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X] **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** présentent tous des propriétés d'émission à l'état solide sous une lampe UV (365 nm) à l'exception du complexe **79o**. Afin d'étudier les propriétés photophysiques de ces complexes, les spectres d'absorption en solution et d'émission à l'état solide (poudre) ont été mesurés, ainsi que les rendements quantiques (Φ) et les temps de vie des états excités (τ) (Tableau 2.6). Le complexe **79a** [Cu(**IPr**)(**a**)]PF₆, en raison de la structure « simple » de ces ligands, est considéré comme notre complexe de référence dans cette étude et sera utilisé dans toutes les comparaisons. Les mesures photophysiques expérimentales ont été associées à l'étude structurale (paragraphe 1.3.) et aux calculs théoriques (TD-)DFT afin d'établir des relations structure-propriétés photophysiques dans cette famille de complexes.

Les calculs (TD-)DFT ont été effectués en collaboration avec le Dr. F. Di Meo et le Dr. M. Linares de l'université de Linköping (Suède). Deux fonctionnelles ont été utilisées pour les études par TD-DFT, ω B97XD et PBE0. Ces fonctionnelles ont été choisies pour leur capacité à tenir compte des interactions à longue distance, telles que les interactions CH- π observées au sein de nos complexes, ainsi que leur capacité à décrire de façon cohérente les transitions de type ligand-centré (LC) ou les transferts de charges du métal vers les ligands (MLCT).²⁰ Les résultats obtenus avec les deux différentes fonctionnelles seront comparés et leur accord avec les mesures expérimentales sera discuté. Un calcul des fréquences de vibrations est effectué afin de s'assurer que les géométries optimisées se trouvent bien au minimum global de la surface de potentiel. Des mesures de distances et d'angles sur les géométries optimisées permettent d'obtenir des valeurs très proches et respectent les mêmes tendances que celles obtenues par DRX sur les monocristaux des complexes (partie expérimentale, partie 9). Il est à noter que les calculs (TD-)DFT ont été effectués sur les complexes sans tenir compte des contre-ions, ce qui peut expliquer les légères différences de géométrie. De ce fait, les complexes **105a/b-109a/b** aux différents contre-ions n'ont pas été étudiés par calculs théoriques.

²⁰ a) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Phys. Chem. Chem. Phys. **2008**, 10 (44), 6615–6620. b) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. J. Chem. Phys. **2008**, 128 (8), 084106. c) Di Meo, F.; Sancho Garcia, J. C.; Dangles, O.; Trouillas, P. J. Chem. Theory Comput. **2012**, 8 (6), 2034–2043. d) Minenkov, Y.; Singstad, Å.; Occhipinti, G.; Jensen, V. R. Dalton Trans. **2012**, 41 (18), 5526–5541. e) Moral, M.; Muccioli, L.; Son, W.-J.; Olivier, Y.; Sancho-García, J. C. J. Chem. Theory Comput. **2015**, 11 (1), 168–177.

Tableau 2.6. Propriété photophysiques des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][PF₆] **79a-79q** et **101a-104a**.

Complexe	Absorption à 298 K ^a	Emission à l'état solide à 298 K ^c				
	λ_{max} (nm) (ϵ (10 ⁴ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹))	λ_{em} (nm)	Φ_{em} $\pm 0,05$	τ (μs)	k_r (10 ⁴ s ⁻¹)	k_{nr} (10 ⁴ s ⁻¹)
[Cu(IPr)(a)][PF ₆] (79a)	260 (2,30), 316 (1,36) ^b	463	0,22	13	1,7	6,0
[Cu(^{Me} IPr)(a)][PF ₆] (101a)	253 (2,37), 306 (1,42)	475	0,48	24	2,0	2,2
[Cu(IPr ^{MeO})(a)][PF ₆] (102a)	231 (1,66), 253 (1,90), 308 (1,19)	481	0,31	29	1,1	2,4
[Cu(^{Me} IPr ^{MeO})(a)][PF ₆] (103a)	232 (1,70), 254 (1,91), 307 (1,28)	479	0,64	30	2,1	1,2
[Cu(^{Cl} IPr)(a)][PF ₆] (104a)	231 (0,94), 254 (1,71), 272 (1,15), 311 (1,90)	467	0,17	10	1,7	8,3
[Cu(IPr)(b)][PF ₆] (79b)	251 (2,36), 303 (1,55)	453	0,86	44	1,1	0,2
[Cu(IPr)(c)][PF ₆] (79c)	260 (2,30), 316 (1,36) ^b	455	0,05	17	0,3	5,6
[Cu(IPr)(d)][PF ₆] (79d)	255 (2,70), 315 (1,39)	454	0,43	33	1,0	1,4
[Cu(IPr)(f)][PF ₆] (79f)	256 (1,65), 318 (1,08)	521	< 0,05	5	-	-
[Cu(IPr)(g)][PF ₆] (79g)	266 (1,77), 313 (1,49)	505	0,55	32	1,7	1,4
[Cu(IPr)(h)][PF ₆] (79h)	251 (1,90), 306 (1,26)	450	-	-	-	-
[Cu(IPr)(i)][PF ₆] (79i)	253 (1,96), 298 (1,40)	417	< 0,05	20	-	-
[Cu(IPr)(j)][PF ₆] (79j)	232 (2,02), 253 (2,59), 320 (0,78)	521	0,20	7	2,9	11,4
[Cu(IPr)(k)][PF ₆] (79k)	230 (0,65), 255 (1,56), 306 (0,88)	473	0,36	25	1,4	2,6
[Cu(IPr)(m)][PF ₆] (79m)	266 (1,35), 309 (0,27)	473	0,15	6	2,5	14,2
[Cu(IPr)(n)][PF ₆] (79n)	265 (1,30), 305 (0,30)	474	0,73	14	5,2	1,9
[Cu(IPr)(p)][PF ₆] (79p)	244 (1,77), 279 (1,46), 330 (0,44)	503	0,86	13	6,6	1,1
[Cu(IPr)(q)][PF ₆] (79q)	232 (1,55), 268 (1,68), 297 (0,82), 348 (0,31)	≈ 520	< 0,05	< 1	-	-

^a en solution dans CH₂Cl₂, concentration 10⁻⁴ mol.L⁻¹; ^b en solution dans CHCl₃, concentration 10⁻⁴ mol.L⁻¹; ^c en poudre, λ_{exc} = 315 nm.

Tableau 2.6 (suite). Propriétés photophysiques des complexes **79a**, **79b**, **105a-109a** et **105b-109b** aux différents contre-ions.

Complexes	Absorption à 298 K ^a	Emission à l'état solide à 298 K ^c				
	λ_{max} (nm) (ϵ ($10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$))	λ_{em} (nm)	Φ_{em} $\pm 0,05$	τ (μs)	k_r (10^4 s^{-1})	k_{nr} (10^4 s^{-1})
[Cu(IPr)(a)][PF ₆] (79a)	260 (2,30), 316 (1,36) ^b	463	0,22	13	1,7	6,0
[Cu(IPr)(a)][BF ₄] (105a)	254 (3,62), 307 (1,95)	453	0,33	30	1,1	2,6
[Cu(IPr)(a)][BPh ₄] (106a)	246 (5,06), 304 (2,05)	470	0,33	24	1,4	3,2
[Cu(IPr)(a)][B(3,5-(CF ₃) ₂ Ph) ₄] (107a)	246 (6,07), 304 (2,46)	461	0,26	22	1,2	3,4
[Cu(IPr)(a)][B(F ₅ Ph) ₄] (108a)	252 (4,37), 304 (1,98)	459	0,35	26	1,3	2,5
[Cu(IPr)(a)][NTf ₂] (109a)	253 (4,13), 306 (2,25)	465	0,69	31	2,2	1,0
[Cu(IPr)(b)][PF ₆] (79b)	259 (2,19), 310 (1,44) ^b	453	0,86	44	1,9	0,3
[Cu(IPr)(b)][BF ₄] (105b)	251 (2,96), 303 (1,80)	463	0,65	33	2,0	1,1
[Cu(IPr)(b)][BPh ₄] (106b)	246 (4,35), 303 (1,94)	465	0,64	32	2,0	1,1
[Cu(IPr)(b)][B(3,5-(CF ₃) ₂ Ph) ₄] (107b)	250 (5,95), 302 (1,70)	467	0,65	44	1,5	0,8
[Cu(IPr)(b)][B(F ₅ Ph) ₄] (108b)	252 (10,01), 297 (2,40)	466	0,37	30	1,2	2,1
[Cu(IPr)(b)][NTf ₂] (109b)	252 (2,75), 302 (1,68)	458	0,57	33	1,7	1,3

^a en solution dans CH₂Cl₂ (concentration = $1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) ; ^b en solution dans CHCl₃, concentration $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; ^c en poudre, $\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$.

1.4.1. Absorption des complexes [Cu(NHC)(N^NN)][X].

Les spectres d'absorption des complexes [Cu(NHC)(N^NN)][X] **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** ont été mesurés en solution dans le dichlorométhane ou le chloroforme par spectroscopie UV-visible entre 200 et 600 nm (Figures 2.10, 2.12, 2.15 et 2.22). Deux bandes d'absorption caractéristiques ont été observées. La première bande correspond à une transition électronique ligand centrée (LC) $\pi-\pi^*$, se situe entre 230 et 270 nm et peut présenter deux maxima d'absorption locaux. La seconde bande d'absorption, située entre 298 nm et 320 nm, est assignée à la transition $d-\pi^*$ du transfert de charge du métal au ligand (MLCT), et est généralement moins intense. L'attribution des bandes d'absorption peut être supportée par les calculs théoriques TD-DFT. Les orbitales moléculaires HOMO et LUMO ainsi que les énergies d'excitation verticale $S_0 \rightarrow S_n$ ont été calculées avec la fonctionnelle ω B97XD dans le cas des complexes **79a⁺-79k₊** et **101a⁺-104a⁺**, et avec la fonctionnelle PBE0 pour les complexes **79a⁺**, **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺**. Quelle que soit la fonctionnelle utilisée et pour tous les complexes **79a⁺-79p⁺** et **101a⁺-104a⁺**, la HOMO est localisée sur les orbitales 3d de l'ion cuivre(I) et les orbitales 2pz des atomes d'azotes coordonnants du ligand N^NN, tandis que la LUMO est localisée sur les noyaux pyridine du ligand 2,2'-bis-pyridyl uniquement (Figure 2.11, 2.13 et 2.17). Le ligand NHC n'intervient pas de façon majoritaire ni dans la HOMO, ni dans la LUMO.

Selon les variations des propriétés électroniques des ligands ou en fonction du contre-ion, les spectres d'absorption des complexes [Cu(NHC)(N^NN)][X] peuvent présenter des différences qui sont discutées dans les sous-sections suivantes.

1.4.1.1. Influence des différents ligands NHC sur l'absorption des complexes [Cu(NHC)(N^NN)][X].

Les spectres d'absorption des complexes **79a**, **101a-104a** ne montrent que de faibles différences. Les longueurs d'onde maximales d'absorption varient entre 253 et 260 nm pour le maximum global des transitions LC $\pi-\pi^*$ et entre 306 et 316 nm pour le MLCT $d-\pi^*$ (Tableau 2.6). D'autre part l'intensité des bandes d'absorption varie aussi faiblement et l'intensité relative du MLCT par rapport à la transition LC reste constante (rapport d'intensités LC/MLCT d'environ 1,5) (Figure 2.14).

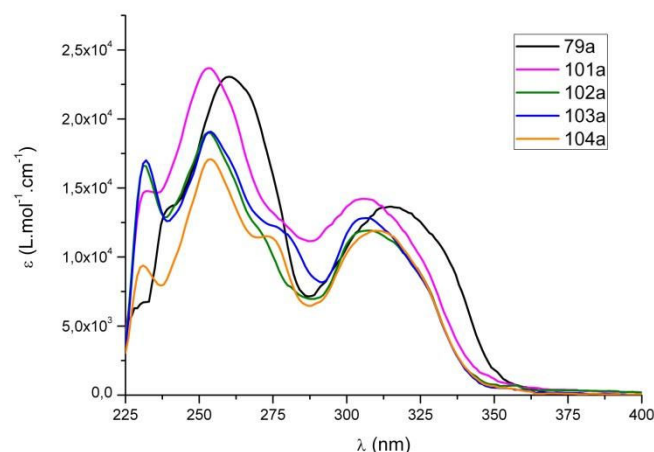


Figure 2.14. Spectres d'absorption des complexes **79a**, **101a-104a** en solution dans le dichlorométhane (**101a-104a**) ou le chloroforme (**79a**) (concentration = 1.10^{-4} mol/L).

Ces observations expérimentales peuvent être corrélées aux calculs TD-DFT des énergies de transitions verticales adiabatiques $S_0 \rightarrow S_1$ ainsi qu'aux représentations des Orbitales Naturelle de Transition (ONT), représentant les orbitales moléculaires impliquées dans la transition étudiée, calculées avec la fonctionnelle ω B97XD (Tableau 2.7 et Figure 2.15).

Tableau 2.7. Energies de transitions verticales, longueurs d'onde d'absorption théoriques, principales orbitales moléculaires mises en jeu dans les transitions verticales adiabatiques $S_0 \rightarrow S_1$ et écarts énergétiques HOMO-LUMO théoriques calculés pour les complexes **79a**, **101a-104a** (ω B97XD/6,31+g(d,p)/SDD).

Complexes	Transition $S_0 \rightarrow S_1$				ΔE^{HL}
	E (eV)	λ_{abs} (nm)	principales OM mises en jeu	Type	
[Cu(IPr)(a)] ⁺ (79a ⁺)	4,26	291	H $\rightarrow$ L+1 (34%)	MLCT	8,40
[Cu(^{Me} IPr)(a)] ⁺ (101a ⁺)	4,26	290	H-1 $\rightarrow$ L+1 (70%)	MLCT	8,30
[Cu(IPr ^{OMe})(a)] ⁺ (102a ⁺)	4,26	291	H $\rightarrow$ L+1 (37%)	MLCT	8,40
[Cu(^{Me} IPr ^{OMe})(a)] ⁺ (103a ⁺)	4,25	291	H $\rightarrow$ L (64%)	MLCT	8,30
[Cu(^{Cl} IPr)(a)] ⁺ (104a ⁺)	4,23	292	H-1 $\rightarrow$ L+1 (49%)	MLCT	8,40

OM = Orbitales Moléculaires ; H = HOMO ; L = LUMO ; MLCT = transfert de charge du métal au ligand dpa.

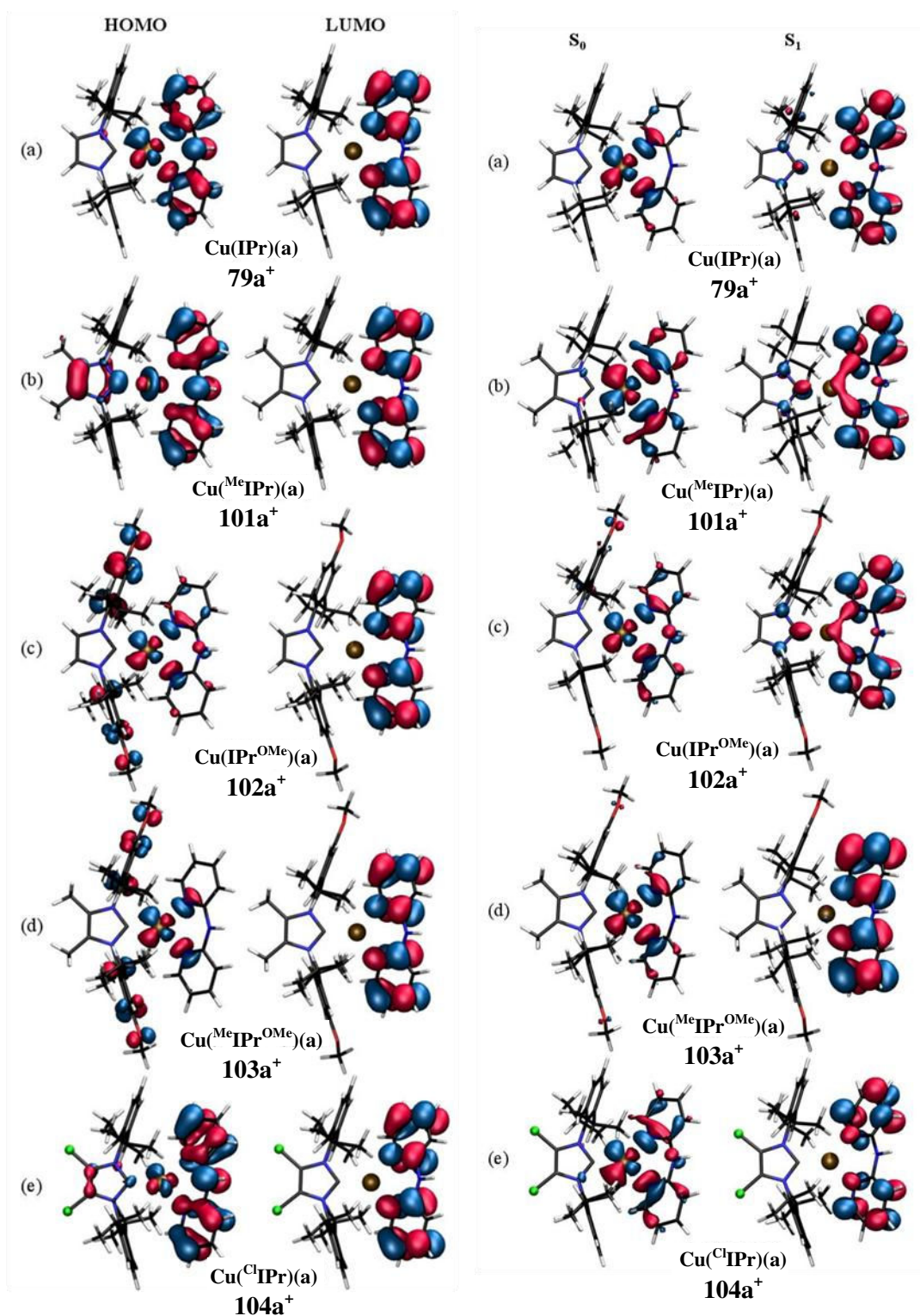


Figure 2.15. Représentations des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (gauche) et distributions des ONTs pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ (droite) des complexes 79a^+ , 101a^+ - 104a^+ ($\omega\text{B97XD}/6,31+\text{g(d,p)}/\text{SDD}$).

Les énergies théoriques de transitions $S_0 \rightarrow S_1$ des complexes 79a^+ , 101a^+ - 104a^+ sont quasiment identiques et comprises entre 4,23 et 4,26 eV, correspondant à une longueur d'absorption d'environ 290 nm. Ces valeurs sont plus faibles d'environ 20 nm par rapport aux

mesures expérimentales mais toutefois attribuables à la transition MLCT. En effet, les distributions des ONT pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ mettent en évidence le MLCT avec un transfert électronique des orbitales HOMO ou HOMO-1 vers les orbitales LUMO ou LUMO+1 (Figure 2.15 et Tableau 2.7). Il est à noter que les orbitales moléculaires HOMO et HOMO-1 ou LUMO et LUMO+1 sont généralement dégénérées. Par exemple, dans le cas du complexe **79a**⁺, la HOMO et la HOMO-1 sont dégénérées en termes d'espace et d'énergie ($\Delta E = 0,01$ eV) tandis que la LUMO et la LUMO+1 sont quasi-dégénérées ($\Delta E = 0,11$ eV). Cette dégénérescence rend possible l'approximation de la transition $S_0 \rightarrow S_1$, attribuée au MLCT, par une transition HOMO $\rightarrow$ LUMO. Le ligand NHC n'intervient pas dans la LUMO qui reste localisée sur le ligand dpa. Cependant, la contribution à la HOMO des ligands NHC des complexes **101a**⁺, **102a**⁺, et **103a**⁺ n'est pas négligeable même si les $\Delta E^{H/L}$ et $\Delta E^{S_0/S_1}$ sont très proches pour tous les complexes **79a**⁺, **101a**⁺-**104a**⁺ (Figure 2.15). La HOMO des complexes $[\text{Cu}(\text{IPr}^{\text{OMe}})(\text{a})]^+$ **102a**⁺ et $[\text{Cu}(\text{MeIPr}^{\text{OMe}})(\text{a})]^+$ **103a**⁺ présente la même topologie, ce qui met en évidence une prédominance de l'effet du groupement méthoxy sur celui du groupement méthyl au sein du ligand NHC ^{Me}IPr^{OMe}. La présence du substituant méthoxy sur le ligand NHC entraîne une diminution de la contribution du ligand dpa à la HOMO au sein des complexes **102a**⁺ et **103a**⁺ (Figure 2.11). Par conséquent, la séparation spatiale des orbitales HOMO et LUMO est plus marquée sur ces complexes et permet en théorie une transition MLCT plus importante. Ce phénomène n'est cependant pas visible clairement sur les spectres d'absorption expérimentaux (Figure 2.14).

Ainsi, les valeurs théoriques des énergies de transition $S_0 \rightarrow S_1$ et les spectres d'absorption expérimentaux sont quasiment identiques pour les complexes **79a**⁺, **101a**⁺-**104a**⁺. L'ajout de substituants électro-donneurs ou électro-attracteurs sur le ligand NHC n'a donc quasiment aucune influence sur les propriétés d'absorption des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{a})][\text{PF}_6]$.

1.4.1.2. Influence des différents ligands N[^]N sur l'absorption des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

1.4.1.2.1. Variations des propriétés électroniques du ligand dpa.

Les spectres d'absorption des complexes **79a-79k** dont les ligands dpa portent des substituants électro-donneurs et/ou électro-attracteurs sont présentés en figure 2.16. La première bande d'absorption, correspondant à la transition LC π - π^* , varie faiblement, entre

253 nm et 266 nm, tandis que la seconde bande, située entre 289 et 318 nm et attribuée au MLCT, présente de plus grandes variations selon les effets électroniques des substituants du ligand dpa (Tableau 2.6 et Figure 2.16).

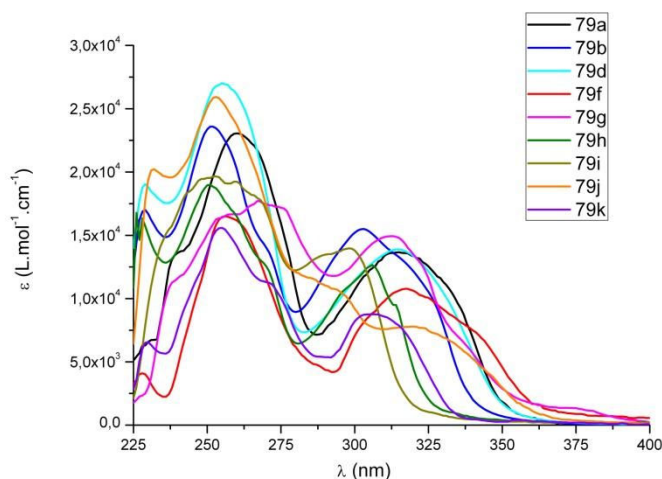


Figure 2.16. Spectres d'absorption des complexes **79a-79k** en solution dans le dichlorométhane (**79b-79k**) ou le chloroforme (**79a**) (concentration = 1.10^{-4} mol/L).

De nouveau, les calculs théoriques mettent en évidence que cette seconde bande d'absorption correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ et caractérise bien un MLCT pour les complexes **79a⁺-79k⁺** (Figure 2.17). Cette transition $S_0 \rightarrow S_1$ met en jeu les orbitales moléculaires HOMO et LUMO, localisées partiellement ou totalement sur le ligand dpa (Tableau 2.8). En effet, les orbitales pz des atomes d'azote coordonnant sont impliquées dans la HOMO des complexes **79a⁺-79k⁺** et la LUMO est localisée sur les pyridines du ligand dpa (Figure 2.17). La distribution de la LUMO est homogène sur ce ligand grâce à la délocalisation des électrons π impliquant le doublet non liant de l'atome d'azote central. Seul le complexe **79j⁺** dont le ligand dpa **j** est dissymétrique présente une distribution de la LUMO dissymétrique. En effet, les substituants méthoxy et trifluorométhyl induisent un effet « push-pull » au sein du ligand **j**, ce qui entraîne une topologie dissymétrique de la LUMO du complexe **79j⁺** (Figure 2.17). La distribution HOMO-LUMO reste très similaire pour tous les complexes **79a⁺-79i⁺** et **79k⁺** portant des ligands dpa substitués, mais les énergies de ces orbitales moléculaires sont fortement affectées par la nature électronique des substituants (Tableau 2.8).

Tableau 2.8. Energies de transitions verticales, longueurs d'onde d'absorption théoriques, principales orbitales moléculaires mises en jeu dans les transitions verticales adiabatiques $S_0 \rightarrow S_1$ et écarts énergétiques HOMO-LUMO théoriques calculés pour les complexes **79a⁺**-**79d⁺**, **79f⁺**, **79g⁺**, **79i⁺**-**79k⁺** (ω B97XD/6,31+g(d,p)/SDD).

Complexes	Transition $S_0 \rightarrow S_1$				$\Delta E^{H/L}$
	E (eV)	λ_{abs} (nm)	principales OM mises en jeu	Type	
[Cu(IPr)(a)] ⁺ (79a⁺)	4,26	291	H→L+1 (34%)	MLCT	8,40
[Cu(IPr)(b)] ⁺ (79b⁺)	-	-	-	MLCT ^a	8,39
[Cu(IPr)(c)] ⁺ (79c⁺)	-	-	-	MLCT ^a	8,45
[Cu(IPr)(d)] ⁺ (79d⁺)	-	-	-	MLCT ^a	8,41
[Cu(IPr)(f)] ⁺ (79f⁺)	4,02	308	H→L (94%)	MLCT	8,10
[Cu(IPr)(g)] ⁺ (79g⁺)	3,75	330	H→L (88%)	MLCT	7,70
[Cu(IPr)(i)] ⁺ (79i⁺)	4,29	289	H→L (50%)	(M+L)/NHC-CT ^b	8,70
[Cu(IPr)(j)] ⁺ (79j⁺)	4,10	302	H→L (79%)	MLCT	8,10
[Cu(IPr)(k)] ⁺ (79k⁺)	4,08	303	H→L (76%)	MLCT	8,30

OM = Orbitales Moléculaires ; H = HOMO ; L = LUMO ; MLCT = transfert de charge du métal au ligand dpa ;

^a pour les complexes **79b⁺**, **79c⁺** et **79d⁺**, la transition $S_0 \rightarrow S_1$ est un mélange de 2 MLCT, du cuivre(I) vers le ligand dpa et du cuivre(I) vers le ligand NHC ; ^b pour le complexe **79i⁺** la transition $S_0 \rightarrow S_1$ est un transfert d'électrons du système métal-dpa vers le ligand NHC.

Par rapport au spectre d'absorption du complexe **79a**, la seconde bande d'absorption subit un déplacement hypsochrome de 13, 10 et 18 nm dans le cas des complexes **79b**, **79h** et **79i** dont les ligands dpa portent deux groupements méthyl ou méthoxy, électro-donneurs par effet inductif ou mésomère. Par contre, aucun effet hypsochrome n'est observé sur la bande caractéristique de la MLCT pour les complexes **79c** et **79d** présentant aussi des substituants méthyl sur le ligand dpa (Tableau 2.6, Figure 2.16). L'étude des ONT impliquées dans la transition $S_0 \rightarrow S_1$ met en évidence un MLCT particulier pour le complexe **79i** (Figure 2.17). Contrairement aux autres complexes **79a⁺**, **101a⁺**-**104a⁺**, **79f⁺**, **79g⁺** et **79k⁺** qui présentent une MLCT du cuivre(I) vers le ligand dpa, le complexe **79i⁺** présente un transfert de charge du centre métallique vers le ligand NHC. Ce phénomène est dû au fort effet électro-donneur des substituants méthoxy sur le ligand dpa qui entraînent une forte donation vers le métal et peut expliquer l'effet hypsochrome sur le spectre d'absorption (Figures 2.16). Cet effet est moins marqué en présence des substituants méthyl donneurs par effet inductif car dans le cas des complexes **79b⁺**, **79c⁺** et **79d⁺**, la transition $S_0 \rightarrow S_1$ correspond à un mélange de deux transitions MLCT, la première du cuivre(I) vers le ligand dpa et la seconde du cuivre(I) vers le ligand NHC (Figure 2.18).

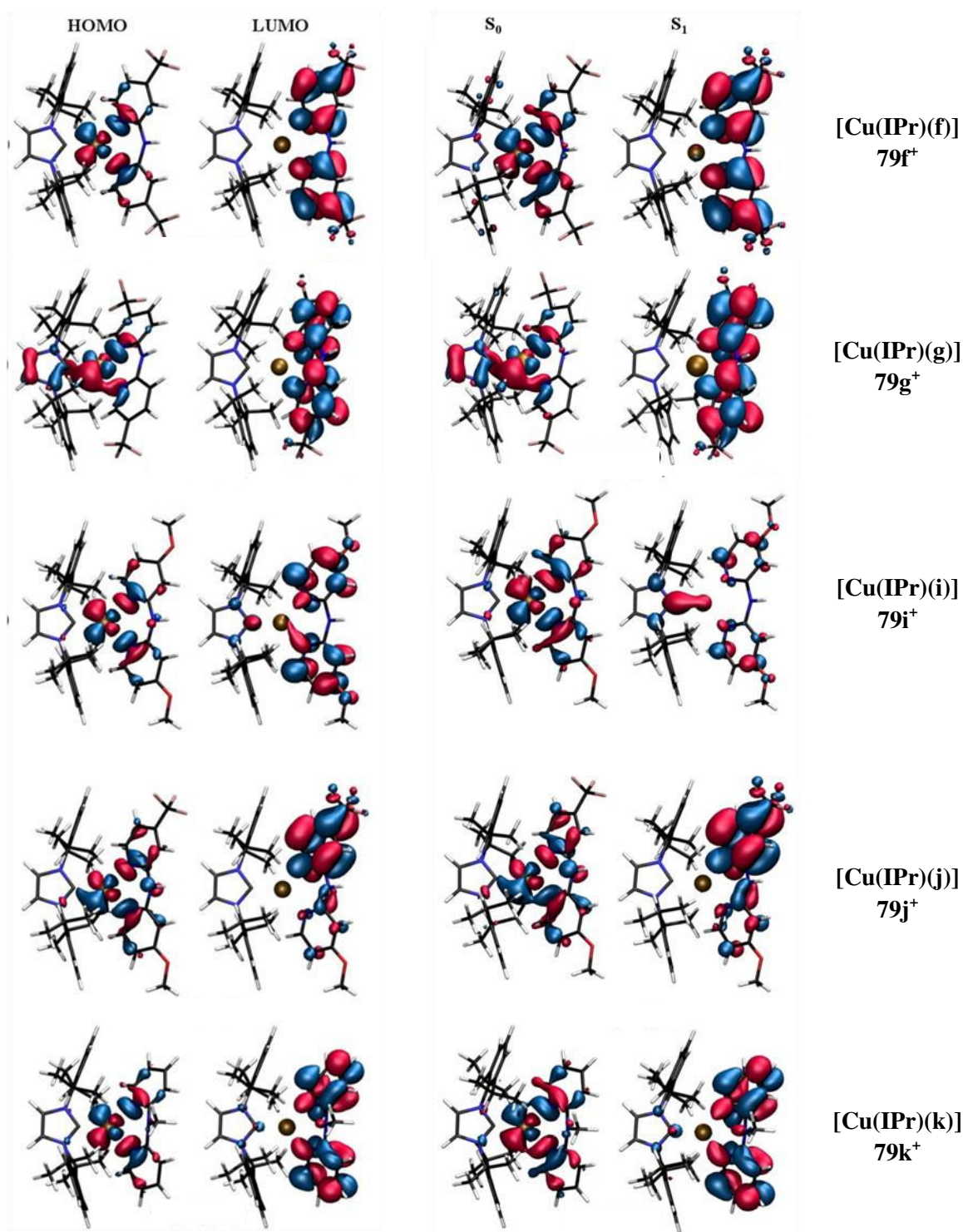


Figure 2.17. Représentations des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (gauche) et distributions des ONTs pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ (droite) des complexes 79f⁺, 79g⁺, 79i⁺, 79j⁺ et 79k⁺ (ω B97XD/6,31+g(d,p)/SDD).

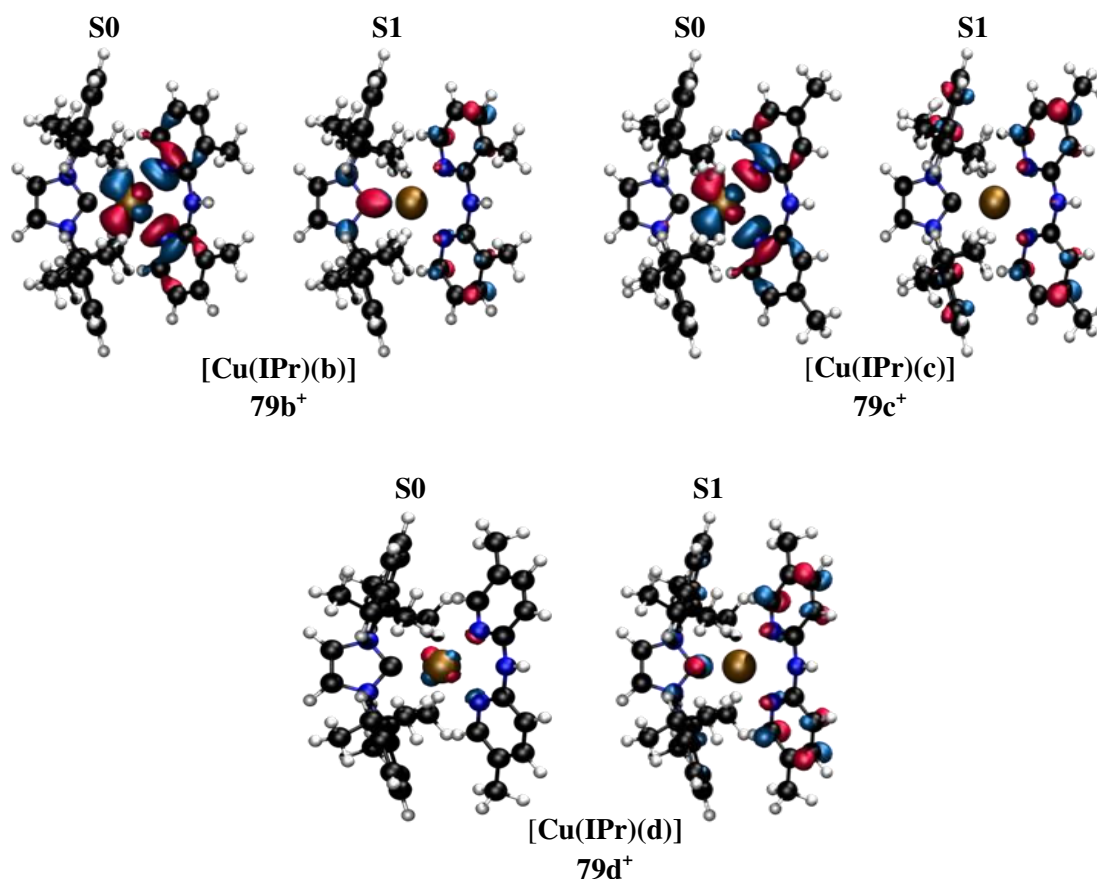


Figure 2.18. Distributions des ONTs pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ des complexes $79b^+$, $79c^+$ et $79d^+$ (ω B97XD/6,31+g(d,p)/SDD).

Lorsque des substituants électro-attracteurs trifluorométhyl sont présents sur le ligand dpa (**79f**, **79g** et **79j**), le maximum d'absorption de la bande caractéristique du MLCT des complexes ne varie que très peu par rapport à celui du complexe **79a** (318, 313 et 320 nm vs. 316 nm), mais les spectres d'absorption s'étendent au-delà des 350 nm (Figure 2.16). Les substituants électro-attracteurs appauvrissent en électrons les pyridines du ligand dpa, ainsi stabilisent la LUMO, et diminuent alors les écarts énergétiques HOMO-LUMO ($\Delta E^{H/L}$) et l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_1$ (4,02 ; 3,75 et 4,10 eV pour les complexes **79f**⁺, **79g**⁺ et **79j**⁺ contre 4,26 eV pour le complexe **79a**⁺) (Tableau 2.8).

D'autre part, pour tous les complexes **79b**⁺-**79k**⁺, la contribution à la HOMO des ligands dpa substitués **b-k** est diminuée par rapport au ligand **a** non substitué, ce qui entraîne une meilleure séparation de la HOMO et la LUMO et peut favoriser la transition MLCT. Cependant, cette considération théorique n'est pas observée de façon marquée sur les spectres d'absorption expérimentaux des complexes **79b**-**79k** (Figure 2.16).

1.4.1.2.2. Effets des différents atomes centraux des ligands 2,2'-bis-pyridyl.

Les spectres d'absorption des complexes **79a**, **79m**, **79n**, **79p** et **79q** portant des ligands bis-pyridyl aux différents atomes centraux sont présentés en figure 2.19.

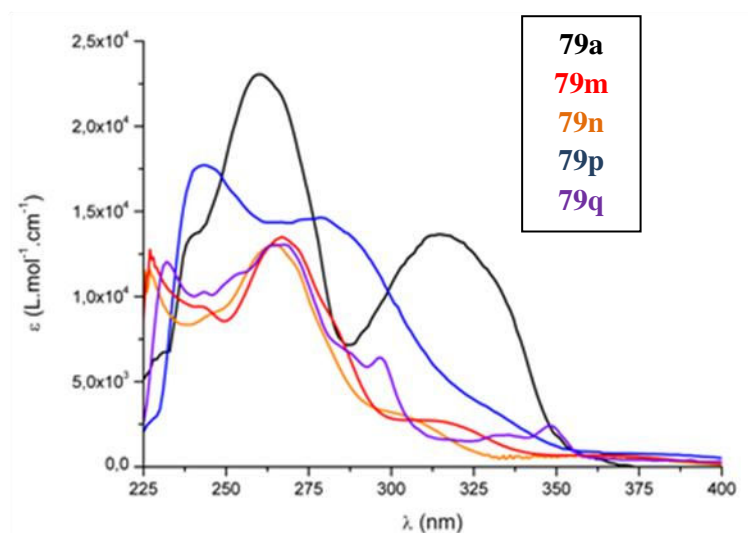


Figure 2.19. Spectres d'absorption des complexes **79a**, **79m**, **79n**, **79p** et **79q** en solution dans le dichlorométhane (**79m-79q**) ou le chloroforme (**79a**) (concentration = 1.10^{-4} mol/L).

Pour l'étude théorique des complexes **79m**, **79n** et **79p**, une nouvelle fonctionnelle, PBE0, a été considérée suite à la publication des travaux de Moral et al. mettant en évidence la capacité de cette fonctionnelle à décrire les systèmes présentant des propriétés d'émission et notamment de la TADF (cf. chap. 1, paragraphe 1).^{20d} Cette fonctionnelle serait donc intéressante pour l'étude des mécanismes d'émission des complexes qui sera discutée dans la suite du manuscrit (paragraphe 1.6.) L'optimisation de géométrie des complexes **79a**⁺, **79m**⁺, **79n**⁺ et **79p**⁺ a été effectuée avec la fonctionnelle B3LYP-D3 puis un calcul TD-DFT des spectres d'absorption avec les deux fonctionnelles PBE0 et ω B97XD a permis leur comparaison avec les mesures expérimentales (Figure 2.20). Les spectres d'absorption théoriques obtenus avec la fonctionnelle PBE0 pour les complexes **79a**⁺, **79m**⁺, **79n**⁺ et **79p**⁺ montrent un meilleur accord avec les spectres expérimentaux, tant au niveau du profil des spectres que de leurs maxima. Cette fonctionnelle a donc été choisie pour étudier les complexes **79m**⁺, **79n**⁺ et **79p**⁺, ainsi que le complexe **79a**⁺. Le complexe **79n**⁺ présente deux

conformations à l'état cristallin, ces deux conformères seront notés **79n-I⁺** et **79n-II⁺** et ont été considérées dans les calculs théoriques. Quelle que soit la fonctionnelle utilisée, ω B97XD ou PBE0, pour l'étude du complexe **79a⁺**, le MLCT est calculé à une énergie de 4,26 eV (Tableaux 2.8 et 2.9) indiquant une bonne cohérence entre les deux fonctionnelles. De plus, la topologie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO est identique avec les deux fonctionnelles. La HOMO est toujours localisée sur les orbitales 3d du cuivre(I) et les orbitales 2pz des atomes d'azote des pyridines du ligand N[^]N, et la LUMO sur les pyridines du ligand N[^]N. Cependant, les ONTs mises en jeu dans la transition $S_0 \rightarrow S_1$ varient. Ainsi, le MLCT du complexe **79a⁺** est décrit comme une transition HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 avec la fonctionnelle ω B97XD et comme une transition HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO avec la fonctionnelle PBE0. Cette différence n'est pas surprenante car la description des transitions électroniques dépend souvent de la fonctionnelle utilisée.

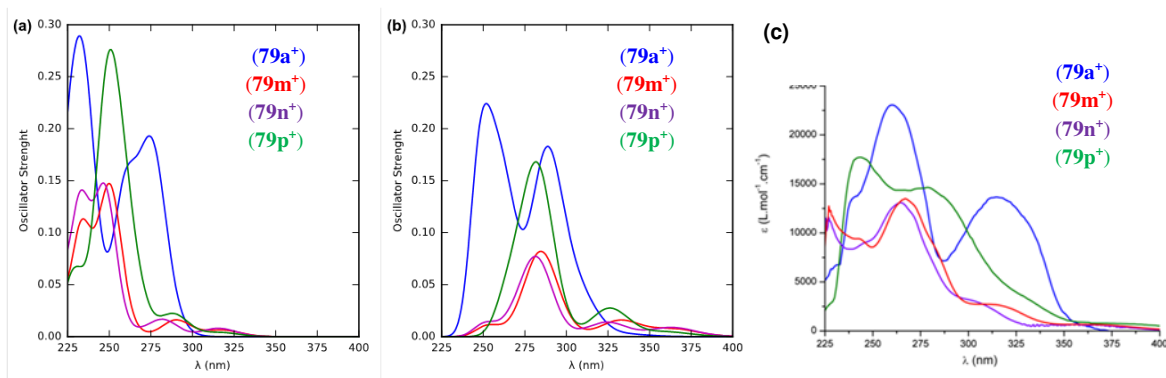


Figure 2.20. Spectres d'absorption théoriques calculés avec les fonctionnelles (a) TD- ω B97X-D et (b) TD-PBE0 (sur 20 états de transitions) et (c) spectres d'absorption expérimentaux des complexes **79a⁺**, **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺**.

Tableau 2.9. Energies de transitions verticales, longueurs d'onde d'absorption théoriques et principales orbitales moléculaires mises en jeu dans les transitions $S_0 \rightarrow S_n$ pour les complexes **79a⁺**, **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺** (PBE0/6,31+g(d,p)/SDD).

Complexe	Bande	E (eV)	λ_{abs} (nm)	Principales OM mises en jeu	Type
[Cu(IPr)(a)]⁺ (79a⁺)	I ($S_0 \rightarrow S_3$)	4,99	248	H-2 $\rightarrow$ L+2 (72%)	MLCT/LC(π - π^*) ^a
	II ($S_0 \rightarrow S_2$)	4,36	284	H-2 $\rightarrow$ L+1 (73%)	MLCT/LC(π - π^*) ^a
	($S_0 \rightarrow S_1$)	4,26	291	H-2 $\rightarrow$ L (58%)	MLCT/LC(π - π^*) ^a
[Cu(IPr)(m)]⁺ (79m⁺)	I ($S_0 \rightarrow S_2$)	4,32	286	H-2 $\rightarrow$ L (69%)	(M+NHC)/L-CT
	II ($S_0 \rightarrow S_1$)	3,72	333	H-1 $\rightarrow$ L (93%)	MLCT
[Cu(IPr)(n)]⁺ (79n⁺)^b	I ($S_0 \rightarrow S_2$)	4,36 / 4,49	284 / 276	H-2 $\rightarrow$ L (59%) / Complexe	(M+NHC)/L-CT
	II ($S_0 \rightarrow S_1$)	3,80 / 3,87	326 / 320	H-1 $\rightarrow$ L (93%) / H-1 $\rightarrow$ L (96%)	MLCT
[Cu(IPr)(p)]⁺ (79p⁺)	I ($S_0 \rightarrow S_4$)	5,13	241	H-2 $\rightarrow$ L+4 (63%)	LC(ν/π - π^*)
	II ($S_0 \rightarrow S_3$)	4,34	285	H-2 $\rightarrow$ L (81%)	LC(ν/π - π^*)
	($S_0 \rightarrow S_2$)	4,39	282	H-3 $\rightarrow$ L (51%)	NHC/L-CT
	III ($S_0 \rightarrow S_1$)	3,80	326	H-1 $\rightarrow$ L (88%)	MLCT

OM = Orbitales Moléculaires ; H = HOMO ; L = LUMO ; MLCT = transfert de charge du métal au ligand dpa ;

^a transition mixte, le type de transition majoritaire est indiqué en gras ; ^b pour **[Cu(IPr)(n)]⁺ (79n⁺)** les résultats sont présentés pour les deux conformères **79n-I** / **79n-II**.

L'étude structurale (paragraphe 1.3.) des complexes **79a-79k** et **101a-104a** mettait en évidence un aplanissement de la géométrie pyramidale de l'atome d'azote central du ligand N^N qui permet la conjugaison des électrons de son doublet non liant avec les pyridines. Lorsque l'atome central est un atome de phosphore, dont la géométrie pyramidale est plus prononcée que celle de l'atome d'azote, cette conjugaison étendue sur tout le ligand N^N diminue fortement (complexe **79p**). Au sein des complexes **79m** et **79n** dont l'atome central du ligand N^N est un atome de carbone, la conjugaison entre les pyridines est absente. Ainsi, lorsque l'atome d'azote central du ligand N^N est remplacé par un atome de phosphore ou de carbone, la richesse électronique des pyridines diminue, ce qui entraîne une stabilisation de la LUMO (Figure 2.21). Les calculs théoriques montrent aussi que dans le cas des complexes **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺**, la densité électronique sur le cuivre(I) est plus importante et implique une déstabilisation de la HOMO. Les écarts énergétiques HOMO-LUMO théoriques des complexes **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺** sont donc inférieurs à celui du complexe **79a⁺** (Figure 2.21). Cependant, les spectres expérimentaux ne montrent que de faibles variations des maxima d'absorption pour les complexes **79a⁺**, **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺** (Figure 2.19).

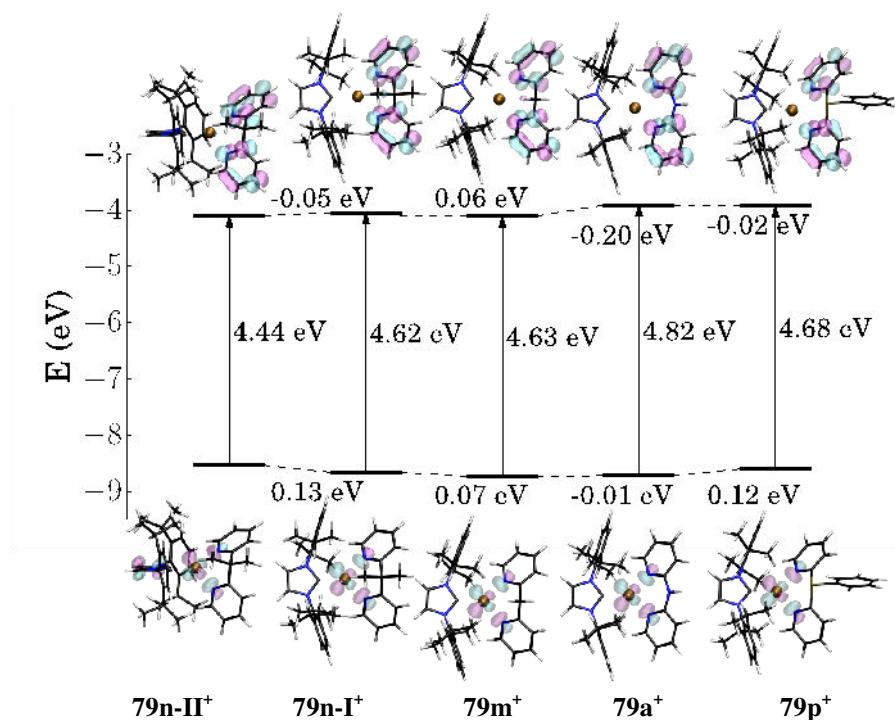


Figure 2.21. Diagramme énergétique et représentations des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des complexes **79a⁺**, **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺** (PBE0/6,31+g(d,p)/SDD).

Les maxima des premières bandes d'absorption des complexes **79a**, **79m** et **79n** sont proches, respectivement 266, 265 et 260 nm tandis que pour le complexe **79p**, deux transitions apparaissent nettement avec des maxima d'absorption situés à 244 et 279 nm (Tableau 2.6, Figure 2.19). Le calcul des transitions verticales adiabatiques $S_0 \rightarrow S_n$ avec la fonctionnelle PBE0 sur les complexes **79a⁺**, **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺** a permis l'attribution de ces premières bandes d'absorption (Tableaux 2.9 et Figures 2.22-2.25). Les premières bandes d'absorption des complexes **79a⁺** et **79p⁺** correspondent à des transitions LC $\pi-\pi^*$ centrées sur le ligand N[^]N, tandis que pour les complexes **79m⁺** et **79n⁺**, cette première bande d'absorption correspond à un transfert de charge ligand-ligand (LLCT), du NHC (ou du cuivre(I)+NHC) vers le ligand N[^]N (indiqué sous la forme NHC/L-CT ou (M+NHC)/L-CT dans le tableau 2.9). Cette transition LLCT apparaît aussi comme une composante du second maximum d'absorption local du complexe **79p⁺**, situé à 279 nm (Figure 2.25). L'étude avec la fonctionnelle ω B97XD des complexes **79a⁺**-**79k⁺** et **101a⁺**-**104a⁺**, tout comme le spectre d'absorption théorique obtenu avec PBE0 pour le complexe **79a⁺** ne présentent aucune transition de type LLCT. Le transfert de charge ligand-ligand semble donc présent uniquement chez les complexes **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺** dont les ligands N[^]N ne présentent pas ou très peu de conjugaison entre les noyaux pyridine.

La dernière bande d'absorption est attribuée à un MLCT pour les quatre complexes **79a**⁺, **79m**⁺, **79n**⁺ et **79p**⁺ et présente de légères variations selon l'atome central du ligand N^N. Les spectres d'absorption des complexes **79m**⁺ et **79n**⁺ présentent un léger déplacement hypsochrome de la bande du MLCT par rapport au complexe **79a**⁺ (respectivement 309 et 305 nm contre 316 nm pour **79m**⁺, **79n**⁺ et **79a**⁺), tandis que la bande du MLCT du complexe **79p**⁺, visible sous la forme d'un épaulement, a subi un effet bathochrome (330 nm) (Tableau 2.5, Figure 2.19). Ces effets différents sur les maxima d'absorption de complexes selon l'atome central du ligand N^N n'a pas été retrouvé sur les spectres d'absorption théoriques des complexes **79a**, **79m**, **79n** et **79p**. Cependant, la diminution notable des intensités des bandes d'absorption caractéristiques du MLCT des complexes **79m**, **79n** et **79p** par rapport au complexe **79a** a pu être observée sur les spectres d'absorption théoriques comme expérimentaux (Figure 2.20).

Enfin, le complexe **79q** est très peu luminescent (Tableau 2.6) et son étude n'a pas été approfondie à ce jour. Son spectre d'absorption présente quatre maxima locaux attribués à trois transitions $\pi\text{-}\pi^*$ (232, 268 et 297 nm) et potentiellement un transfert de type MLCT à 348 nm.

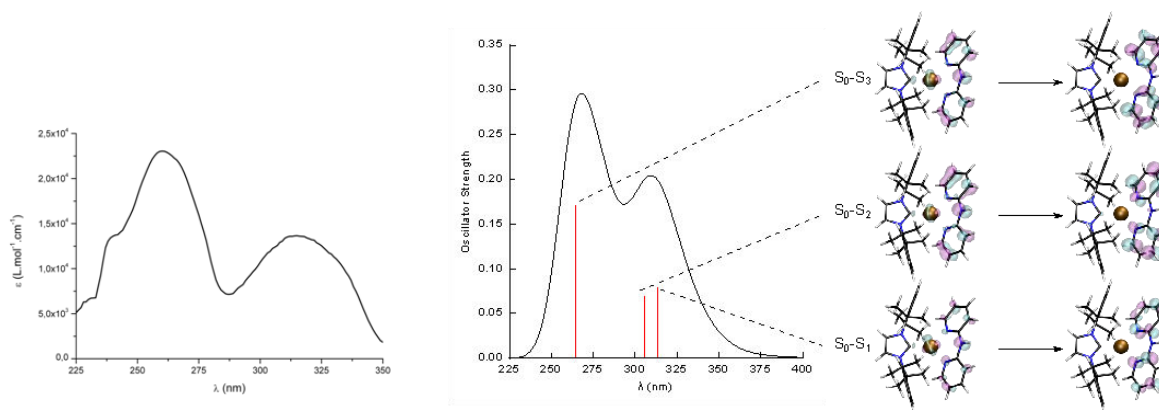


Figure 2.22. Spectres d'absorption expérimental (gauche) et théorique du complexe **79a** et représentations des ONTs pour chaque transition verticale $S_0 \rightarrow S_n$ (PBE0/6,31+g(d,p)/SDD) (droite).

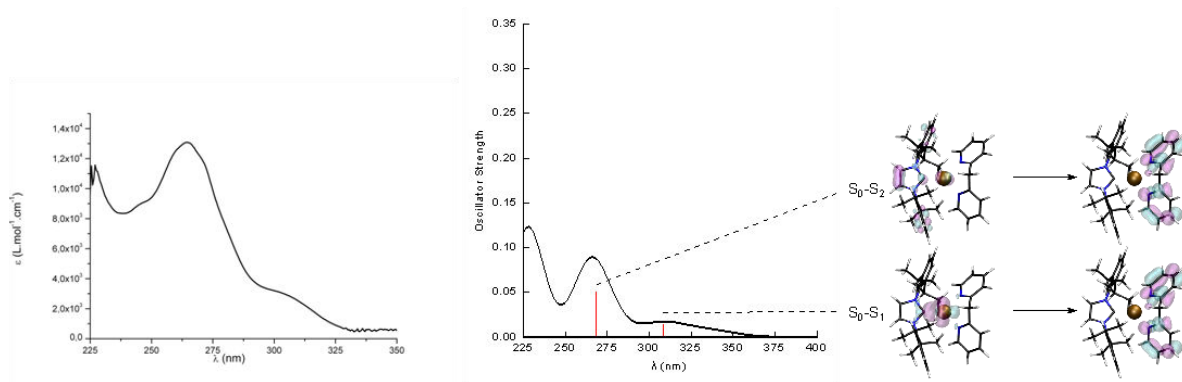


Figure 2.23. Spectres d'absorption expérimental (gauche) et théorique du complexe **79m** et représentations des ONTs pour chaque transition verticale $S_0 \rightarrow S_n$ (PBE0/6,31+g(d,p)/SDD) (droite).

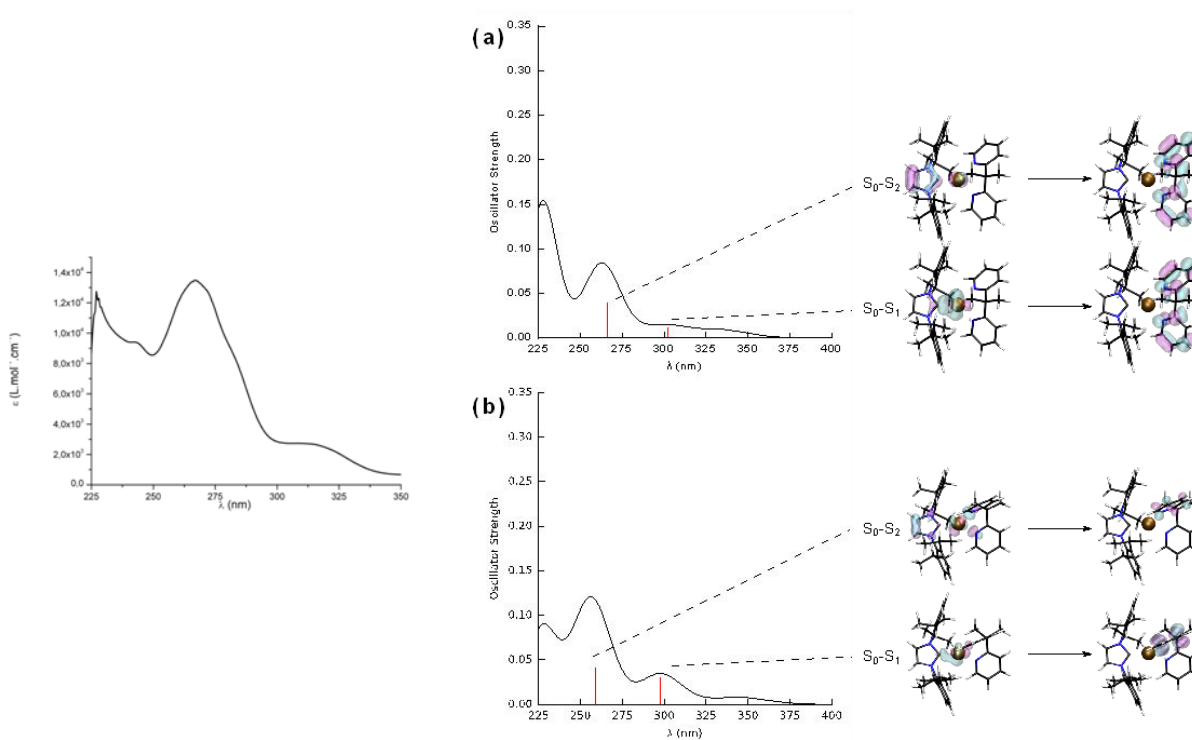


Figure 2.24. Spectres d'absorption expérimental (gauche) théorique du complexe **79n-a** (a) et **79n-b** (b) et représentations des ONTs pour chaque transition verticale $S_0 \rightarrow S_n$ (PBE0/6,31+g(d,p)/SDD) (droite).

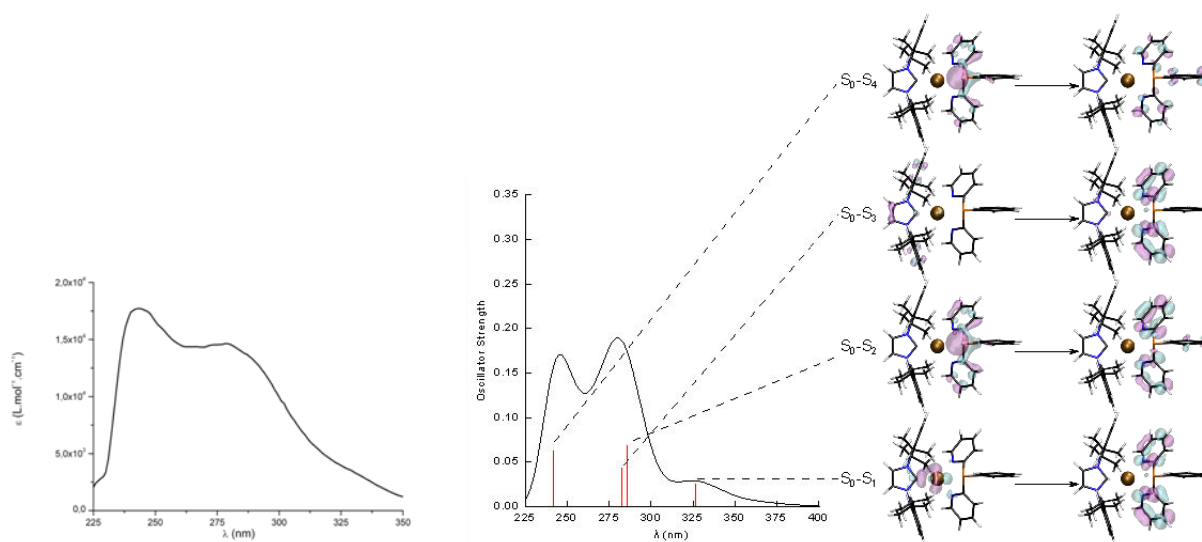


Figure 2.25. Spectres d'absorption expérimental (gauche) et théorique du complexe **79p** et représentations des ONTs pour chaque transition verticale $S_0 \rightarrow S_n$ (PBE0/6,31+g(d,p)/SDD) (droite).

1.4.1.3. Influence des contre-ions sur l'absorption des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X].

Les spectres d'absorption des complexes **79a**, **105a-109a** et des complexes **79b**, **105b-109b** aux différents anions présentent les mêmes maxima d'absorption, compris entre 250 et 260 nm pour la transition LC π - π^* et entre 302 et 316 nm pour le MLCT (Figure 2.26, Tableau 2.6). Seul le spectre d'absorption du complexe **79a** subit un léger déplacement bathochrome par rapport aux spectres des complexes **105a-109a**. La forte augmentation de l'intensité de la première bande d'absorption des complexes **106a-108a**, **106b-108b**, présentant des anions de type tétraarylborate, est due à l'absorption de ces anions, qui correspond à une transition π - π^* centrée sur les noyaux aromatiques et est généralement située entre 250 et 275 nm.²¹ Les différents contre-ions ont donc peu d'influence sur les propriétés d'absorption des complexes [Cu(**IPr**)(N[^]N)][X].

²¹ Pflaum, R. T.; Howick, L. C. Anal. Chem. **1956**, 28, 1542–1544.

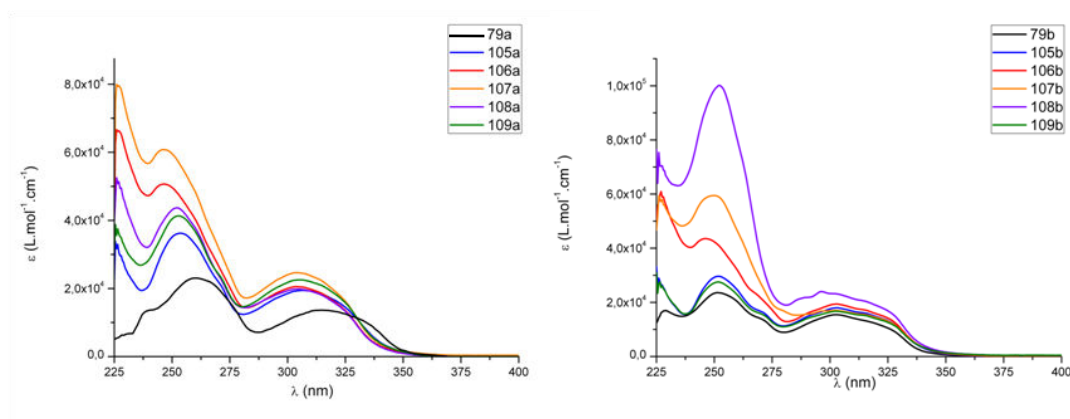


Figure 2.26. Spectres d'absorptions des complexes **79a**, **105a-109a** (gauche), **79b**, **105b-109b** (droite) dans le chloroforme (**79a**) ou le dichlorométhane (**79b**, **105a-109a** et **105b-109b**) ($c = 1.10^{-4}$ mol/L).

1.4.2. Etude de l'émission des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

Les propriétés photophysiques, longueurs d'onde d'émission (λ_{em}), rendements quantiques (Φ) et temps de vie des états excités (τ) des complexes de cuivre(I) **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** ont été mesurées à température ambiante et à l'état solide (Tableau 2.6). Ces complexes ne présentent en effet aucune émission en solution dans le dichlorométhane ou le chloroforme. La disparition des propriétés d'émission en solution peut s'expliquer par la formation d'exciplexes comme le suggèrent les travaux de McMillin,²² ou par une trop grande flexibilité de la structure des complexes en solution, ou encore par des interactions entre le centre métallique et les molécules de solvant ou les contre-ions des complexes. En effet, nos complexes sont tri-coordonnés, un site de coordination de l'ion cuivre(I) reste vacant et donc disponible pour toute molécule coordonnante présente en solution. Cette coordination affecterait la géométrie des complexes et pourrait expliquer la perte de luminescence en solution. L'émission des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** couvrent une gamme de longueurs d'onde de 420 nm à 521 nm (du bleu au vert-jaune) avec Φ allant jusqu'à 0,86 et des τ compris entre 4 μs et 44 μs à température ambiante (Tableau 2.6). Ces complexes présentent donc des décalages de Stokes de 100 à 200 nm permettant d'éviter l'auto-absorption, ce qui est un avantage pour la mise en œuvre de scintillateurs plastiques. L'influence des propriétés électroniques des différents

²² Cunningham, C. T.; Cunningham, K. L. H.; Michalec, J. F.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4388–4392.

ligands NHC et N[^]N, ainsi que l'effet des contre-ions sur les propriétés d'émission des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X] seront étudiés à la lumière des études structurales et théoriques.

1.4.2.1. Influence des substituants du ligand NHC sur les propriétés d'émission des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X].

Les maxima d'émission des complexes **79a**, **101a-104a** sont compris entre 463 nm et 481 nm (bleu) (Figure 2.23). L'émission lumineuse des complexes de cuivre(I) pourraient provenir des transitions $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescence) et/ou $T_1 \rightarrow S_0$ (phosphorescence). Les énergies théoriques $\Delta E^{S_1/S_0}$ et $\Delta E^{T_1/S_0}$ ont donc été calculées avec la fonctionnelle ω B97XD et présentent des valeurs très proches pour les complexes **79a**⁺, **101a**⁺-**104a**⁺, expliquant les faibles différences entre leurs longueurs d'onde d'émission (Tableau 2.10). En effet, comme il l'a déjà été mentionné, le ligand NHC n'intervient que très peu dans la HOMO et ne contribue jamais à la LUMO qui reste toujours localisée sur le ligand dpa (**a**) (Figure 2.15). Néanmoins, les petites différences de longueurs d'onde d'émission peuvent être expliquées par l'augmentation de la contribution du ligand NHC à la HOMO en présence de substituants électro-donneurs (Figure 2.15 et paragraphe 1.4.1.1.).

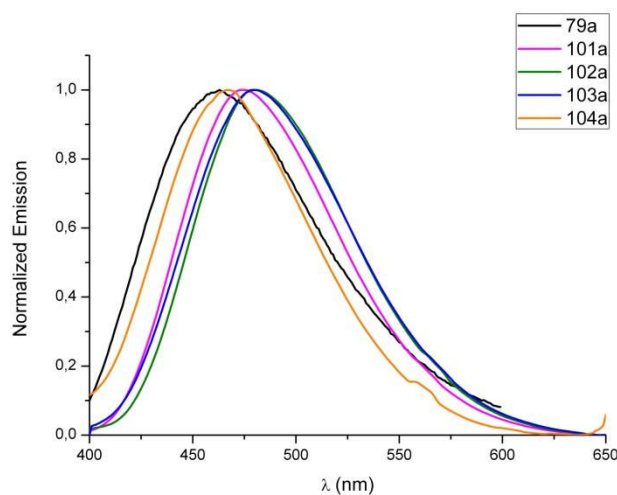


Figure 2.27. Spectres d'émission à l'état solide normalisés des complexes **79a**, **101a-104a**.

Tableau 2.10. Ecarts énergétiques HOMO-LUMO et des transitions $S_1 \rightarrow S_0$ et $T_1 \rightarrow S_0$ des complexes **79a**+, **101a**+-**104a**⁺ (ω B97XD/6,31+g(d,p)/SDD).

Complexes	$\Delta E^{H/L}$ (eV)	$\Delta E^{S1/S0}$ (eV)	$\Delta E^{T1/S0}$ (eV)
[Cu(IPr)(a)] ⁺ (79a) ⁺	8,40	3,00	2,59
[Cu(^{Me} IPr)(a)] ⁺ (101a) ⁺	8,30	2,98	2,75
[Cu(IPr ^{OMe})(a)] ⁺ (102a) ⁺	8,40	2,98	2,57
[Cu(^{Me} IPr ^{OMe})(a)] ⁺ (103a) ⁺	8,30	2,96	2,59
[Cu(^{Cl} IPr)(a)] ⁺ (104a) ⁺	8,40	3,04	2,78

La présence de subsituants sur le ligand NHC a peu d'influence sur la longueur d'onde d'émission, mais impacte fortement la structure des complexes. En effet, plus le ligand NHC est enrichi en électrons, plus la liaison C_{carbène}-Cu(I) est courte et plus l'angle θ entre les ligands NHC et N^N est important (paragraphe 1.3., Figure 2.8). Ce paramètre structural a pu être corrélé aux rendements quantiques d'émission (Φ) des complexes **79a**, **101a**-**104a** (Tableau 2.6). Des angles θ respectifs de 5,8, 20,1, 27,9, 42,1, et 57,2 ° et des Φ respectifs de 0,17, 0,22, 0,31, 0,48 et 0,64 ont été mesurés pour les complexes **104a**, **79a**, **102a**, **101a** et **103a**. Plus le ligand NHC est enrichi en électrons, plus l'angle θ augmente et plus le Φ du complexe est élevé (Figure 2.28). La richesse électronique du ligand NHC influence donc le rendement quantique d'émission des complexes [Cu(NHC)(N^N)]PF₆ via la perte d'un élément de symétrie d'ordre 2.

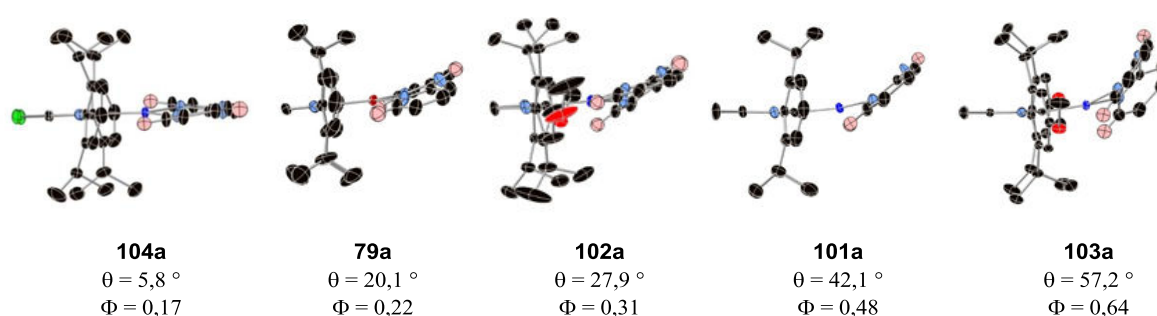


Figure 2.28. Variation du Φ en fonction de l'angle θ chez les complexes **79a**, **101a**-**104a**.

1.4.2.2. Influence des substituants des ligands dpa sur les propriétés d'émission des complexes [Cu(NHC)(N^N)]⁺[X].

Les maxima d'émission des complexes **79a-79k**, dont les ligands dpa portent différents substituants, varient entre 417 et 521 nm (bleu à vert) (Figure 2.29, Tableau 2.6). Les énergies théoriques des transitions $S_1 \rightarrow S_0$ ($\Delta E^{S_1/S_0}$) et $T_1 \rightarrow S_0$ ($\Delta E^{T_1/S_0}$), calculées avec la fonctionnelle ω B97XD, montrent des variations non négligeables en fonction des substituants du ligand dpa. De plus, les écarts énergétiques HOMO-LUMO ($\Delta E^{H/L}$) suivent la même tendance que les $\Delta E^{S_1/S_0}$ et $\Delta E^{T_1/S_0}$, ce qui met en évidence l'influence des substituants sur l'énergie de la LUMO qui est localisée sur les pyridines du ligand N^N (Tableau 2.11).

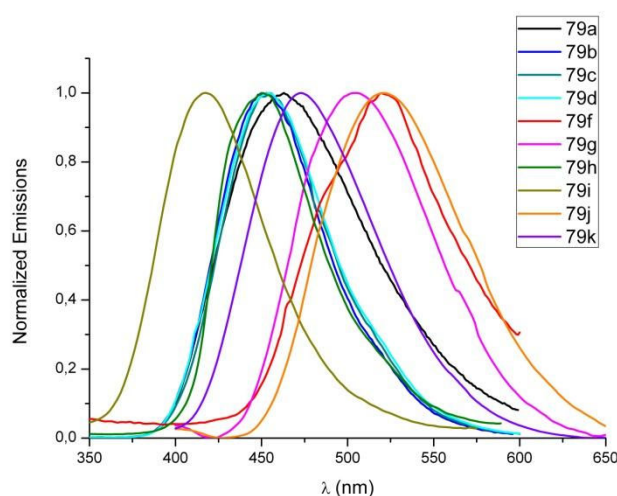


Figure 2.29. Spectres d'émission à l'état solide normalisés des complexes **79a-79k**.

Tableau 2.11. Ecarts énergétiques théoriques HOMO-LUMO et énergies théoriques des transitions $S_1 \rightarrow S_0$ et $T_1 \rightarrow S_0$ des complexes **79a⁺-79k⁺** (ω B97XD/6,31+g(d,p)/SDD).

Complexes	E^{HOMO}	E^{LUMO}	$\Delta E^{H/L}$ (eV)	$\Delta E^{S_1/S_0}$ (eV)	$\Delta E^{T_1/S_0}$ (eV)
[Cu(IPr)(a)] ⁺ (79a) ⁺	-10,60	-2,20	8,40	3,00	2,59
[Cu(IPr)(b)] ⁺ (79b) ⁺	-	-	8,39	-	-
[Cu(IPr)(c)] ⁺ (79c) ⁺	-	-	8,45	-	-
[Cu(IPr)(d)] ⁺ (79d) ⁺	-	-	8,41	-	-
[Cu(IPr)(f)] ⁺ (79f) ⁺	-11,10	-3,00	8,10	2,67	2,28
[Cu(IPr)(g)] ⁺ (79g) ⁺	-10,80	-3,10	7,70	2,75	2,35
[Cu(IPr)(i)] ⁺ (79i) ⁺	-10,40	-1,70	8,70	3,25	3,05
[Cu(IPr)(j)] ⁺ (79j) ⁺	-10,70	-2,60	8,10	2,61	2,21
[Cu(IPr)(k)] ⁺ (79k) ⁺	-10,50	-2,20	8,30	2,96	2,74

Les complexes **79b-79d**, **79h** et **79i**, dont les ligands dpa portent deux substituants électro-donneurs méthyl ou méthoxy, présentent des longueurs d'onde maximales d'émission de 453 nm, 455 nm, 454 nm, 450 nm et 417 nm respectivement, plus hautes en énergie que le complexe de référence **79a** ($\lambda_{em} = 463$ nm). Cet effet hypsochrome est expliqué par l'enrichissement électronique des pyridines par les groupements électro-donneurs. Cet enrichissement entraîne la déstabilisation de la LUMO et par conséquent une augmentation de l'écart énergétique HOMO-LUMO pour les complexes **79b⁺**, **79c⁺**, **79d⁺** et **79i⁺** ($\Delta E^{H/L}$ respectifs de 8,39, 8,45, 8,41 et 8,70 eV). L'augmentation de l'écart énergétique HOMO-LUMO impacte logiquement les $\Delta E^{S1/S0}$ et $\Delta E^{T1/S0}$ et donc les longueurs d'onde d'émission des complexes **79b⁺**, **79c⁺**, **79d⁺** et **79i⁺** (Tableaux 2.11 et 2.6). L'effet électro-donneur mésomère des substituants méthoxy entraîne un effet hypsochrome de l'émission des complexes plus important que les substituants méthyl, donneurs par effet inductif. Enfin, la position des substituants méthyl sur les pyridines des ligands dpa **b**, **c** et **d** n'a pas d'influence sur la longueur d'onde d'émission des complexes **79b**, **79c** et **79d** (respectivement 453, 455 et 454 nm). A contrario, la position du groupement méthoxy sur les ligands **h** et **i** entraîne une forte différence sur les maxima d'émission des complexes **79h** et **79i** (respectivement 450 et 417 nm). Cette différence de 33 nm peut s'expliquer par les effets mésomères au sein du ligand dpa. Lorsque les groupements méthoxy sont en positions 4 et 4' (**i**), l'adéquation des effets mésomères donneurs avec la délocalisation des électrons π du motif dpa entraîne un enrichissement plus important que lors d'une substitution en positions 3 et 3' (Figure 2.30). Ainsi, la déstabilisation de la LUMO serait plus importante au sein du complexe **79i** qu'au sein du complexe **79h**. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée par les calculs théoriques car le complexe **79h** n'a pas été étudié par (TD-)DFT à ce jour.

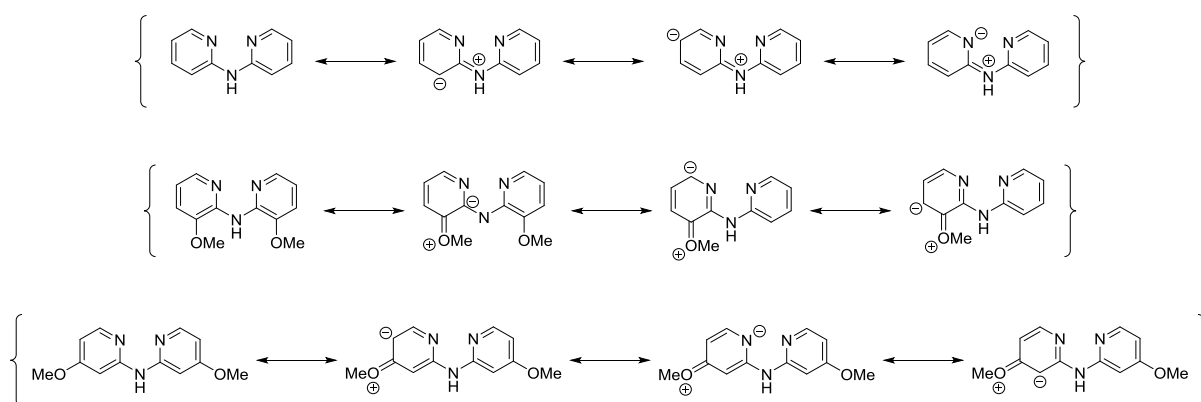


Figure 2.30. Délocalisation des électrons π dans les ligands dpa et effets mésomères des substituants méthoxy sur les positions 3 et 3' ou 4 et 4'.

Le complexe **79k** présente une émission centrée à 473 nm, présentant un effet bathochrome de 10 nm par rapport à celle du complexe **79a** (Tableau 2.6). L'ajout du substituant méthyl électro-donneur sur l'atome d'azote central du ligand dpa n'entraîne donc pas d'effet hypsochrome de l'émission mais un léger déplacement bathochrome. Cet effet a pu être expliqué par les calculs théoriques. L'enrichissement électronique de l'atome d'azote central n'entraîne aucun enrichissement des pyridines du ligand N^N mais un enrichissement des atomes d'azote coordonnés au cuivre(I). Comme les orbitales pz de ces atomes d'azote sont impliquées dans la HOMO, celle-ci est légèrement déstabilisée. Le substituant méthyl sur l'atome d'azote central du ligand dpa n'a donc aucun effet sur la LUMO et un léger effet d'enrichissement de la HOMO, ce qui explique l'effet bathochrome sur l'émission du complexe **79k**.

Les complexes **79f**, **79g** et **79j**, présentant un ou deux substituants trifluorométhyl sur leurs ligands dpa, ont des maxima d'émission centrés respectivement à 505 nm, 521 nm et 521 nm (Tableau 2.6). La LUMO des complexes est cette fois-ci stabilisée grâce aux substituants électro-attracteurs, ce qui induit une diminution du $\Delta E^{H/L}$ (respectivement 8,10, 7,70 et 8,10 eV) et par conséquent des $\Delta E^{S1/S0}$ et $\Delta E^{T1/S0}$ (Tableau 2.11), par rapport au complexe **79a**, ce qui explique l'effet bathochrome sur les spectres d'émission des complexes **79f**, **79g** et **79j**.

Le complexe **79j** possède un groupement trifluorométhyl sur son ligand dpa ainsi qu'un substituant méthoxy. L'effet mésomère donneur du groupement méthoxy devrait prédominer sur l'effet inductif attracteur du groupement trifluorométhyl. Ainsi, le maximum d'émission du complexe **79j** devrait être situé entre les maxima d'émissions des complexes **79a** et **79f**. Cependant, le complexe **79j** présente une émission centrée à 521 nm, identique à l'émission du complexe **79f** portant deux substituants trifluorométhyl (Tableau 2.6, Figure 2.29). Les calculs (TD-)DFT montrent que l'influence du substituant trifluorométhyl est prédominante. En effet, la LUMO du complexe **79j**⁺ est majoritairement située sur la pyridine portant le substituant trifluorométhyl (Figure 2.17). De plus, les calculs des $\Delta E^{H/L}$, $\Delta E^{S1/S0}$ et $\Delta E^{T1/S0}$, respectivement de 8,10, 2,61 et 2,21 eV, montrent une forte similitude avec le complexe **79f**⁺ ($\Delta E^{H/L}$ = 8,10 eV, $\Delta E^{S1/S0}$ = 2,67 eV et $\Delta E^{T1/S0}$ = 2,28 eV) (Tableau 2.11). Ces résultats théoriques justifient le fort effet bathochrome observé sur l'émission du complexe **79j** par rapport à **79a**.

Les rendements quantiques d'émission (Φ) des complexes **79a-79k** varient de $<0,05$ à $0,86$ (Tableau 2.6). Les plus faibles Φ ($< 0,05$) sont obtenus avec les complexes dont les substituants sont en positions 4 et 4' des ligands dpa (**79c**, **79f**, et **79i**), sauf dans le cas du complexe **79j**, portant le ligand dissymétrique **j**, dont le Φ est de $0,20$. Les complexes **79d** et **79g** portant des ligands dpa substitués en positions 5 et 5' présentent des Φ respectifs de $0,43$ et $0,55$ et le complexe **79b**, au ligand 3,3'-diméthyl-2,2'-dipyridylamine (**b**) présente un Φ de $0,86$.

L'étude des complexes **79a**, **101a-104a** a montré que la perte de symétrie via une augmentation de l'angle θ entre les ligands NHC et N[^]N pouvait entraîner une modification profonde de la valeur de Φ . Les angles θ mesurés au sein des complexes **79b** et **79g** sont respectivement de $45,2$ et $45,8^\circ$ tandis que les angles θ des complexes **79i** et **79j** sont de $15,9$ et $13,2^\circ$. Les complexes portant un ligand dpa substitué en positions 4 et 4' présentent de faibles angles θ qui pourraient expliquer leurs faibles Φ . Cependant le complexe **79j** présente un Φ nettement supérieur ($0,20$) aux autres complexes portant des ligands dpa 4,4'-disubstitués. Cette différence pourrait être due à la perte d'un élément de symétrie C₂ au sein du complexe **79j** dont le ligand **j** porte deux substituants différents (méthoxy et trifluorométhyl). La perte de la symétrie d'ordre 2 via la présence d'un ligand N[^]N non symétrique apparaît aussi comme favorable à un Φ élevé.

Cette « rupture » de la symétrie est certainement un élément clef. Ainsi, le complexe **79b**, dont le Φ est de $0,86$, présente un faible angle θ ($20,1^\circ$), identique à celui du complexe **79a** ayant un Φ de $0,22$. La variation de l'angle θ n'est donc pas le seul facteur de la variation du Φ . En effet, l'étude structurale a mis en évidence des interactions H $\cdots$ F entre le ligand dpa et le contre-ion PF₆⁻ qui sont différentes entre ces deux complexes. Au sein du complexe **79a**, l'interaction a lieu entre l'ion PF₆⁻ et l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote central du ligand dpa **a**. Dans le cas du complexe **79b**, l'atome d'hydrogène central n'est pas accessible à cause des substituants méthyl en position 3 et 3' du ligand dpa **b**. L'interaction H $\cdots$ F est observée entre l'ion PF₆⁻ et un atome d'hydrogène d'un des substituants méthyl du ligand **b** (Figure 2.9). Ainsi, cette interaction H $\cdots$ F à l'état solide entraîne également une dissymétrie du complexe **79b**, et donc une augmentation du Φ .

Pour rationaliser les Φ des complexes **79a-79k**, les éléments de symétrie d'ordre 2 (Figure 2.12) doivent être considérés. Une augmentation de l'angle θ , la présence d'un ligand N[^]N non symétrique ou encore des interactions cation/anion générant une dissymétrie,

entraînent la disparition d'un, voire des deux plans de symétrie des complexes, et favorisent un Φ élevé.

Pour conclure, l'ajout de substituants sur le ligand dpa permet la modulation des longueurs d'ondes et du rendement quantique d'émission des complexes $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$. Les longueurs d'onde d'émission peuvent varier selon les propriétés électroniques des substituants, alors que la position des substituants sur le ligand dpa influence fortement le Φ .

1.4.2.3. Effet des atomes centraux des ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés sur l'émission des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

Les émissions des complexes **79m**, **79n** et **79p** sont centrées respectivement à 473, 474 et 503 nm, et présentent un déplacement bathochrome par rapport à l'émission du complexe **79a** ($\lambda_{\text{em}} = 463$ nm) (Tableau 2.6 et Figure 2.31). L'étude des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des complexes **79a**⁺, **79m**⁺, **79n**⁺ et **79p**⁺ par calculs théoriques avec la fonctionnelle PBE0 montrait une diminution des $\Delta E^{\text{H/L}}$ pour les complexes **79m**⁺, **79n**⁺ et **79p**⁺ par rapport au complexe **79a**⁺ (respectivement 4,63, 4,62/4,44 et 4,68 vs. 4,82 eV pour les complexes **79m**⁺, **79n-I/II**⁺ et **79p**⁺ contre **79a**⁺) (Figure 2.21). Cependant, les variations de longueur d'onde d'émission ne suivent pas la même tendance que les $\Delta E^{\text{H/L}}$ théoriques. En effet, les déplacements bathochrome de 10 nm et de 40 nm des émissions des complexes **79m** et **79p** par rapport à l'émission du complexe **79a** ne sont pas cohérents avec les $\Delta E^{\text{H/L}}$ calculés de 4,63 eV pour **79m**⁺ et 4,68 eV pour **79p**⁺. Les transitions $S_1 \rightarrow S_0$ et $T_1 \rightarrow S_0$ ont donc été considérées et montrent, un meilleur accord avec les mesures expérimentales (Tableau 2.12).

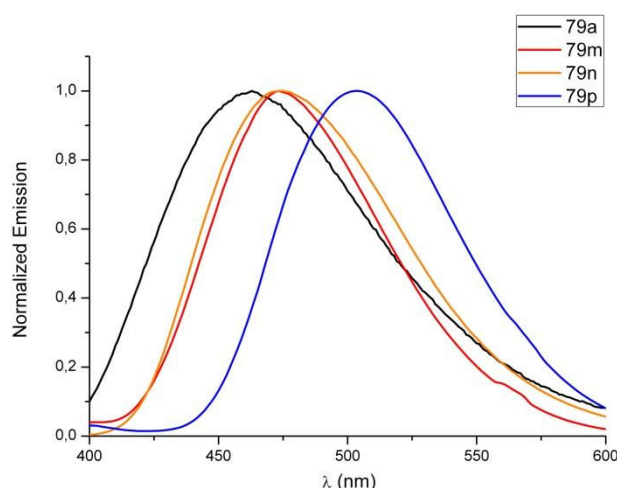


Figure 2.31. Spectres d'émission à l'état solide normalisés des complexes **79a**, **79m**, **79n** et **79p**.

Tableau 2.12. Ecarts énergétiques HOMO-LUMO et niveau d'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des complexes **79a**⁺, **79m**⁺, **79n**⁺, **79p**⁺, PBE0/6,31+g(d,p)/SDD.

Complexes	$\Delta E^{H/L}$ (eV)	$\Delta E^{S1/S0}$ (eV)	$\Delta E^{T1/S0}$ (eV)
[Cu(IPr)(a)] ⁺ (79a) ⁺	4,82	2,40	2,04
[Cu(IPr)(m)] ⁺ (79m) ⁺	4,63	2,40	2,10
[Cu(IPr)(n)] ⁺ (79n -I/II) ⁺	4,62/4,44	2,45/2,46	2,14/2,14
[Cu(IPr)(p)] ⁺ (79p) ⁺	4,68	2,34	2,09

Les calculs des énergies de transition $S_1 \rightarrow S_0$ sont en accord avec le faible déplacement bathochrome de l'émission des complexes **79m**⁺ et **79n**⁺ par rapport au complexe **79a**⁺ ($\Delta E^{S1/S0} = 2,40$ et $2,45$ vs. $2,40$ eV) et le plus grand déplacement bathochrome de l'émission du complexe **79p**⁺ par rapport au complexe **79a**⁺ ($\Delta E^{S1/S0} = 2,34$ vs. $2,40$ eV). Les transitions $T_1 \rightarrow S_0$ ont des énergies très proches mais ne suivent pas la même tendance que les transitions $S_1 \rightarrow S_0$. Ce résultat, pourrait indiquer que la fluorescence est le phénomène majoritaire responsable de l'émission des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X]. Les mécanismes de luminescence des complexes seront discutés dans le paragraphe 1.6. de ce chapitre.

D'autre part, les Φ d'émission des complexes **79a**, **79m**, **79n** et **79p**, respectivement de 0,22, 0,15, 0,73 et 0,86, montrent de fortes variations. Si comparaison est faite entre le complexe **79a**, dont l'angle θ mesuré entre les ligands NHC et N[^]N est de $20,1^\circ$, et le complexe **79p**, dont l'angle θ est de $60,1^\circ$, une forte augmentation de l'angle θ apporte de nouveau une forte augmentation du Φ (respectivement de 0,22 et de 0,86 pour **79a** et **79p**). Cette observation est confirmée pour les complexes **79a** et **79m** qui présentent des angles θ et

des Φ assez proches (Figure 2.32). Cependant, le complexe **79n** dans sa conformation (a) montre un angle θ de 29,9 °, à peine plus important que l'angle θ du complexe **79m** (24,0 °), pourtant une augmentation de 58 points est observable entre les Φ des complexes **79m** (0,15) et **79n** (0,73). Cette différence de rendement quantique pourrait être expliquée par la présence des deux conformations du complexe **79n-a** et **79n-b**. La conformation **79n-b** ne présente plus de symétrie d'ordre 2, ce qui peut contribuer fortement à cette différence de Φ (paragraphe 1.4.1.2.2.).

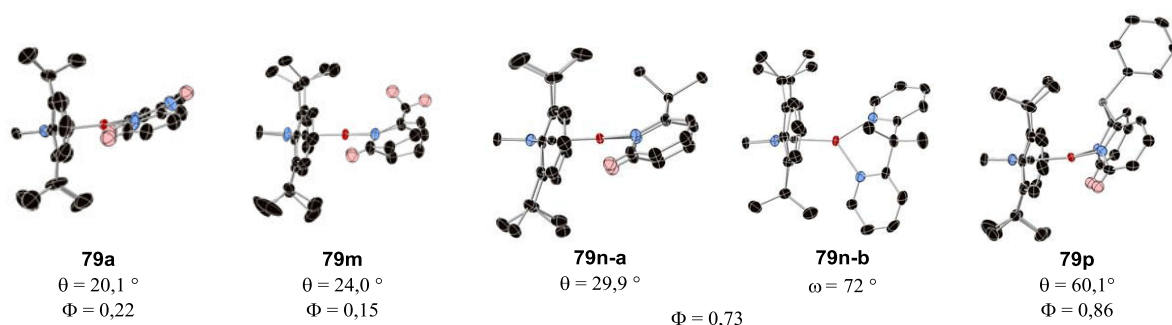


Figure 2.32. Vues latérales (représentation par ellipsoïdes) des complexes **79a**, **79m**, **79n** et **79p**, angles θ entre les plans des ligands et rendements quantiques Φ .

Enfin, il est à noter que les mesures de temps de vie des états excités (τ) ont permis d'établir des décroissances mono-exponentielles comprises entre 6 et 14 μ s pour les complexes **79a**, **79m**, **79n** et **79p**. La présence des deux conformations du complexe **79n** (I et II) n'entraîne pas de décroissance bi-exponentielle, indiquant qu'à l'état solide, les deux conformères émettent via les mêmes mécanismes de luminescence.

1.4.2.4. Effets des contre-ions sur les propriété d'émission des complexes [Cu(NHC)(N^N)] [X].

Les maxima d'émission sont compris entre 461 et 470 nm (bleu) pour les complexes [Cu(**IPr**)(a)][X] **79a**, **105a-109a** et entre 453 et 467 nm pour les complexes [Cu(**IPr**)(b)][X] **79b**, **105b-109b** (Tableau 2.6). Les anions ont donc une faible influence sur la longueur d'onde d'émission des complexes (Figure 2.33).

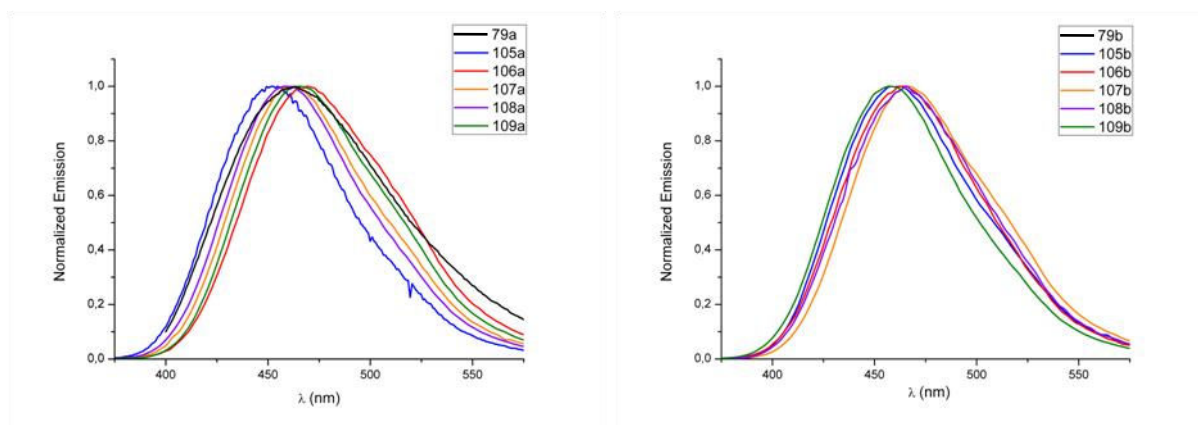


Figure 2.33. Spectres d'émission à l'état solide normalisés des complexes **79a**, **105a-109a** (gauche) et **79b**, **105b-109b** (droite).

D'autre part, des variations significatives ont été observées sur les Φ des complexes **79a**, **105a-109a** et **79b**, **105b-109b** ayant les mêmes ligands NHC et dpa mais des anions différents. Les complexes **79a**, **105a**, **106a**, **108a** et **109a** présentent des interactions $H\cdots F$ ou $CH\cdots\pi$ avec leurs différents contre-ions qui ne changent pas la symétrie C_2 des complexes (paragraphe 1.3.). Les variations du Φ des complexes **105a-109a** par rapport au complexe **79a** a donc été analysée en relation avec l'angle θ entre les plans des ligands NHC et $N^{\wedge}N$. Les complexes **105a**, **106a**, **108a** et **109a** présentent des angles θ respectifs de 14,3, 52,1, 39,8 et 41,2 ° et des Φ respectifs de 0,33, 0,33, 0,35 et 0,69. L'augmentation de l'angle θ induit une augmentation du Φ qui n'est cependant pas linéaire au sein de cette série de complexes **105a-109a**. D'autre part, le complexe **79b** présente une interaction $H\cdots F$ entre le ligand **b** et son contre-ion PF_6^- ce qui entraîne la perte de la symétrie C_2 du complexe et le fort Φ (0,86). Les complexes **107b** et **108b** présentent aussi des interactions cation/anion entraînant la perte de la symétrie C_2 (paragraphe 1.3.). Ainsi, les complexes **79b**, **107b** et **108b** présentent des Φ élevés, respectivement 0,86, 0,64 et 0,65 mais leurs angles θ sont très différents, respectivement 20,1, 31,4 et 45,0 °, et aucune corrélation entre l'angle θ et le Φ ne peut être établie dans ce cas. L'interaction cation/anion générant une dissymétrie semble influencer de façon majoritaire le Φ . A contrario, le complexes **109b** présente une interaction cation/anion qui ne modifie pas la symétrie C_2 du complexe, son angle θ est de 17,9 ° et son Φ , de 0,57. Le Φ de ce complexe est plus faible que ceux des complexes analogues **79b**, **107b** et **108b**, mais reste relativement élevé par rapport au complexe **79a** qui présente une structure très proche ($\theta = 20,1^\circ$ et $\Phi = 0,22$). Les interactions cation/anion interviennent donc comme paramètre important pour la valeur du Φ d'émission des complexes $[Cu(NHC)(N^{\wedge}N)][X]$ via une dissymétrie au sein des complexes (augmentation de l'angle θ ou interaction avec un des

substituants du ligand N[^]N). Cependant, une corrélation précise est relativement complexe à établir.

Pour conclure, les propriétés photophysiques des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X] reposent sur leurs propriétés structurales et sur les propriétés électroniques des ligands NHC et N[^]N. L'ajout de substituants sur le ligand dpa permet de faire varier la longueur d'onde d'émission des complexes. Un déplacement hypsochrome de l'émission est obtenu avec des substituants électro-donneurs tandis que des substituants électro-attracteurs sur le ligand dpa vont induire un déplacement bathochrome de l'émission du complexe. Cet effet bathochrome sur l'émission peut aussi être obtenu en remplaçant l'atome d'azote central du ligand dpa par un atome de carbone ou de phosphore (Figure 2.34). Le rendement quantique d'émission dépend fortement de la symétrie de la structure des complexes. La perte d'un, voire deux plans de symétrie peut être induite par une augmentation de l'angle θ entre les plans des ligands NHC et N[^]N, les interactions cation/anion et/ou la substitution du ligand N[^]N par deux groupements différents. L'angle θ peut augmenter grâce à un enrichissement électronique du ligand NHC, la position des substituants sur les cycles pyridine du ligand N[^]N ou encore l'interaction cation/anion. La dissymétrie au sein des complexes est généralement favorable à un Φ élevé (Figure 2.34).

Les longueurs d'onde d'émission et les rendements quantiques des complexes **79a-79k**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** ont pu être rationalisés grâce à des analyses structurales et théoriques, cependant un paramètre photophysique, le temps de vie des états excités (τ), reste une énigme. En effet, les τ de ces complexes sont compris entre 4 et 44 μ s et sont trop longs pour correspondre à une pure fluorescence et trop courts pour témoigner d'une émission via la phosphorescence. Les mécanismes d'émission des complexes **79a-79k**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** ont donc été étudiés.

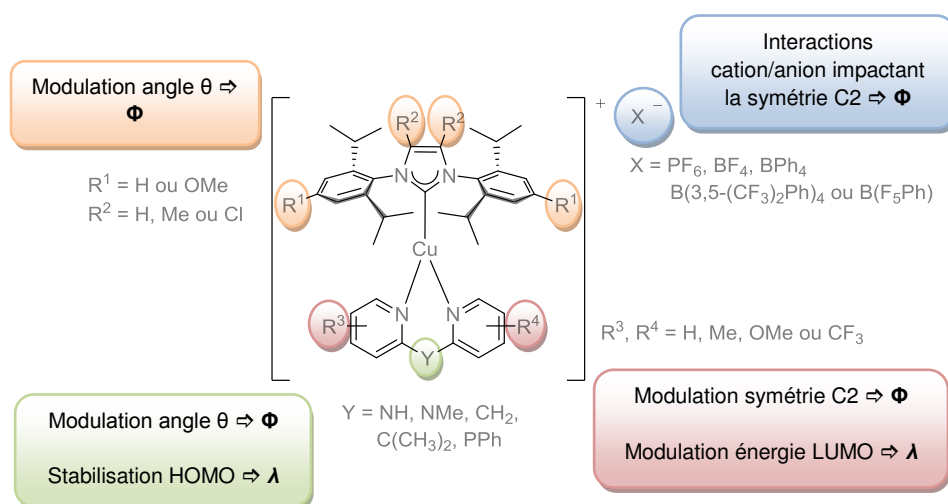


Figure 2.34. Modulation des propriétés d'émission au sein des complexes $[Cu(NHC)(N^N)][X]$.

1.4.3. Etude des mécanismes d'émission des complexes $[Cu(NHC)(N^N)][X]$.

Les molécules luminescentes peuvent émettre par fluorescence à partir des états excités singulets ou par phosphorescence à partir des états excités triplets si le couplage spin-orbite est suffisant pour la conversion inter-système $S_1 \rightarrow T_1$ et la transition $T_1 \rightarrow S_0$. De plus, les complexes de cuivre(I) sont connus pour présenter souvent un phénomène de TADF.²³ La TADF correspond à une repopulation des états excités singulets à partir des états excités triplets (conversion intersystème retour $T_1 \rightarrow S_1$), transition possible à température ambiante en raison du faible écart d'énergie entre ces deux états excités (chapitre 1, paragraphe 1.).

L'étude théorique par TD-DFT des complexes **79a⁺-79k⁺**, **101a⁺-104a⁺** avec la fonctionnelle $\omega B97XD$ et des complexes **79a⁺**, **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺** avec la fonctionnelle PBE0 a permis le calcul théorique des écarts énergétiques $\Delta E^{S_1/T_1}$ (Figure 2.35, Tableau 2.13 et partie expérimentale, partie 9). Le groupe de Thompson a établi en 2014 que leurs complexes de cuivre(I) **80-82** portant un ligand NHC et un ligand diméthyl-dipyridylborate (Figure 2.1) présentaient de la TADF et que les écarts énergétiques entre les états excités S_1 et T_1 ($\Delta E^{S_1/T_1}$) de leurs complexes étaient inférieurs à 0,4 eV.²

²³ Czerwieniec, R.; Leitl, M. J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. Coord. Chem. Rev. **2016**, 325, 2–28.

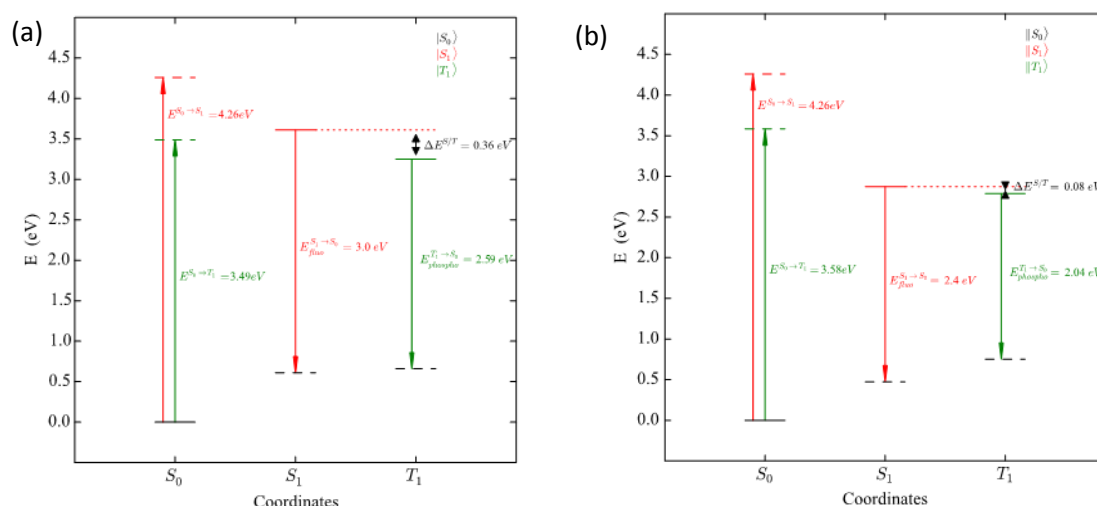


Figure 2.35. Diagrammes énergétiques du complexe **79a⁺** calculés avec les fonctionnelles $\omega B97XD$ (a) et PBE0 (b).

Tableau 2.13. Ecarts énergétiques théoriques entre les états excités S_1 et T_1 ($\Delta E^{S_1/T_1}$) des complexes **79a⁺**-**79p⁺**, **101a⁺**-**104a⁺**.

Complexes	$\Delta E^{S_1/T_1}$ (eV) $\omega B97XD/6,31+g(d,p)/SDD$	Complexes	$\Delta E^{S_1/T_1}$ (eV) PBE0/6,31+g(d,p)/SDD
[Cu(IPr)(a)] (79a⁺)	0,35	[Cu(IPr)(a)] (79a⁺)	0,09
[Cu(^{Me} IPr)(a)] (101a⁺)	0,24	[Cu(IPr)(m)] (79m⁺)	0,07
[Cu(IPr ^{OMe})(a)] (102a⁺)	0,36	[Cu(IPr)(n)] (79n⁺)	0,09/0,10 ^a
[Cu(^{Me} IPr ^{OMe})(a)] (103a⁺)	0,35	[Cu(IPr)(p)] (79p⁺)	0,06
[Cu(^{Cl} IPr)(a)] (104a⁺)	0,29		
[Cu(IPr)(f)] (79f⁺)	0,37		
[Cu(IPr)(g)] (79g⁺)	0,36		
[Cu(IPr)(i)] (79i⁺)	0,12		
[Cu(IPr)(j)] (79j⁺)	0,36		
[Cu(IPr)(k)] (79k⁺)	0,24		

^a valeurs des $\Delta E^{S_1/T_1}$ calculées pour les deux conformères du complexe **79n-I/79n-II**.

Les $\Delta E^{S_1/T_1}$ théoriques des complexes **79a⁺**-**79k⁺** ont été calculés avec la fonctionnelle $\omega B97XD$ et sont compris entre 0,24 eV et 0,36 eV (Tableau 2.13). Ces valeurs, plus faibles que celles obtenues par Thompson, indiquent que ces complexes pourraient donc émettre de la lumière via un mécanisme de TADF.² Les $\Delta E^{S_1/T_1}$ théoriques des complexes **79a⁺**, **79m⁺**, **79n⁺** et **79p⁺**, calculées avec la fonctionnelle PBE0, sont encore plus faibles, de 0,06 eV à 0,10 eV. Les deux valeurs théoriques des $\Delta E^{S_1/T_1}$ calculées avec les deux fonctionnelles $\omega B97XD$ et PBE0 pour le complexe **79a⁺**, respectivement 0,35 eV et 0,09 eV, montrent une forte différence.

Pour démontrer la présence de TADF dans la luminescence des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$, des mesures de l'émission à l'état solide à basse température (77 K) doivent être effectuées. Abaisser la température permet de bloquer le possible phénomène de TADF et d'observer la phosphorescence des complexes, ce qui implique généralement un effet bathochrome sur le spectre d'émission et un allongement des temps de vie des états excités des complexes. En effet à basse température, l'agitation thermique ne sera plus suffisante pour la repopulation des états excités singulets à partir des états excités triplets. Les spectres d'émission à basses températures ainsi que les temps de vie des états excités des complexes **79a**, **79b**, **79m**, **79n** et **79p** en fonction de la température ont été mesurés (Figures 2.36 et 2.37).

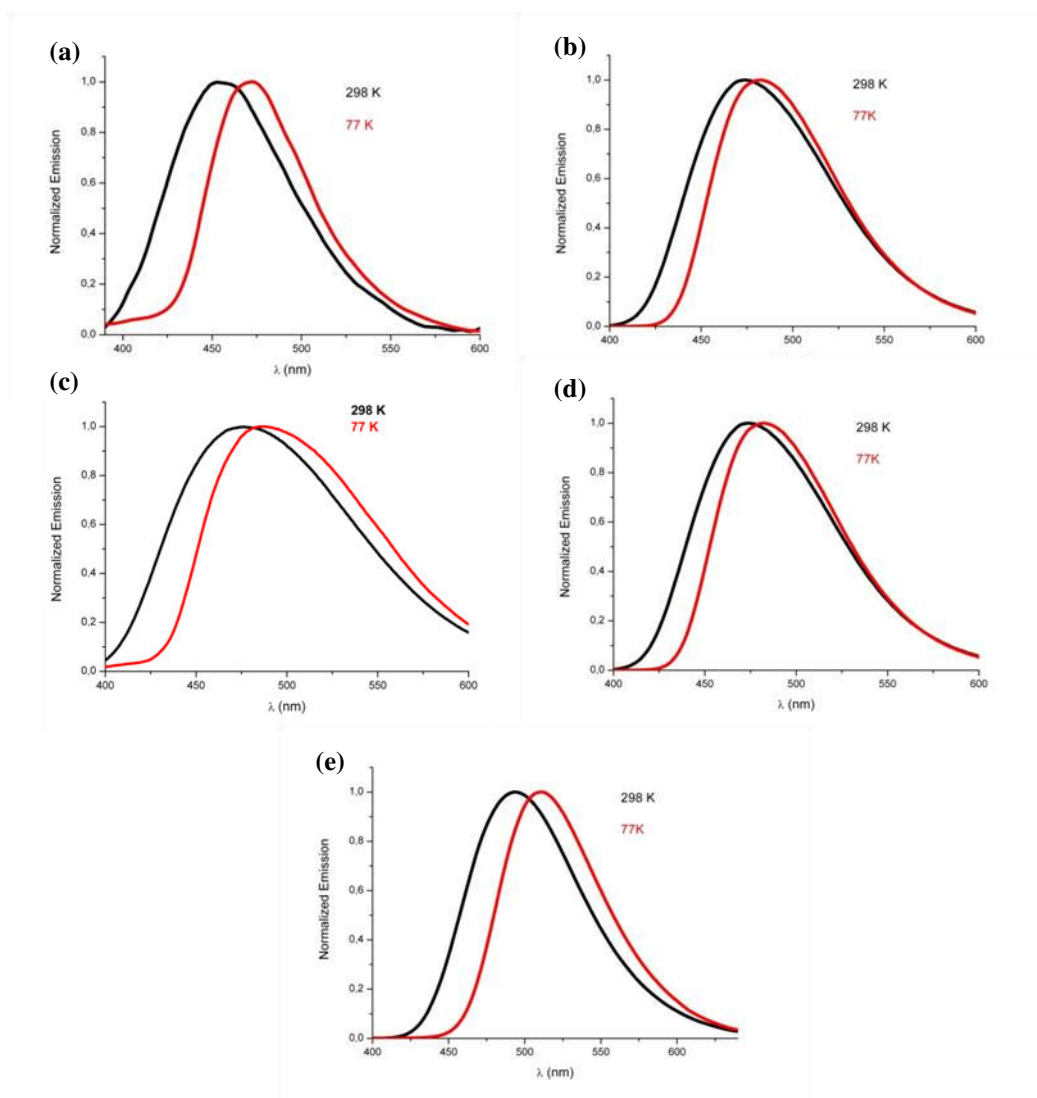


Figure 2.36. Spectres d'émission des complexes **79a** (a), **79b** (b), **79m** (c), **79n** (d) et **79p** (e) à 298 K (noir) et 77 K (rouge).

Les spectres d'émission des complexes **79a**, **79b**, **79m**, **79n** et **79p** montrent bien un déplacement bathochrome à 77 K, avec des décalages des maxima d'émission compris entre 5 nm et 18 nm (Figure 2.36, Tableau 2.14). Cet écart entre fluorescence et phosphorescence reste faible pour les composés présentant de la TADF car l'écart énergétique entre les états S_1 et T_1 est intrinsèquement faible. Ainsi, les photons émis par phosphorescence restent proches en énergie des photons émis par fluorescence. C'est pourquoi la mesure des temps de vie des états excités est nécessaire pour affirmer l'implication d'un phénomène de TADF. En effet, les états excités triplets ont toujours des τ bien supérieurs aux τ des états excités singulets.

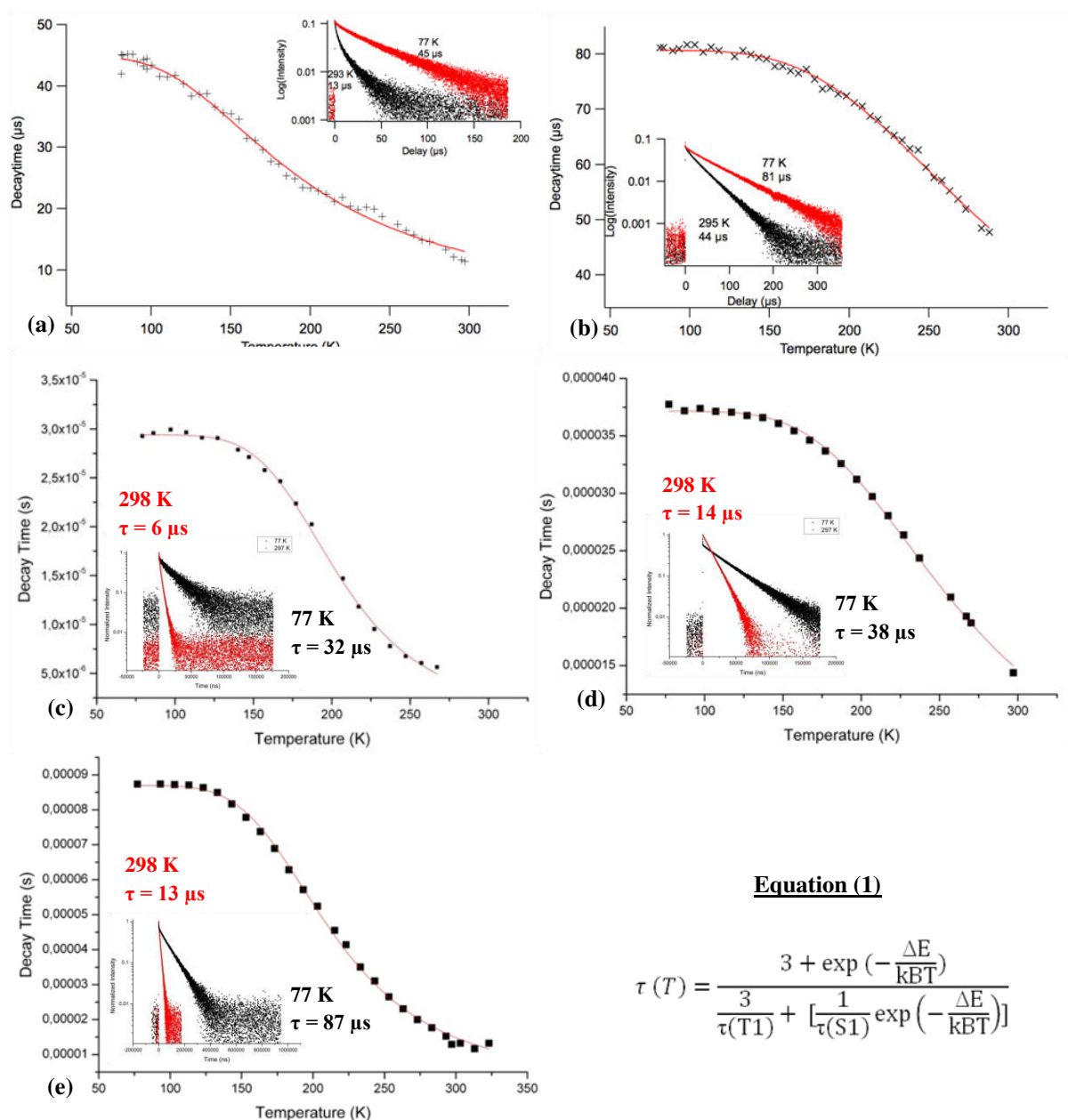
Tableau 2.14. Propriété d'émission à 298 K et 77 K des complexes **79a**, **79b**, **79m**, **79n** et **79p**.

Complexe	Emission à l'état solide (en poudre).			
	λ_{em}	τ	λ_{em}	τ
	à 298 K (nm)	à 298 K (μ s)	à 77 K (nm)	à 77 K (μ s)
[Cu(IPr)(a)][PF ₆] (79a)	463	13	481	45
[Cu(IPr)(b)][PF ₆] (79b)	458	44	463	81
[Cu(IPr)(m)][PF ₆] (79m)	473	6	483	32
[Cu(IPr)(n)][PF ₆] (79n)	474	14	482	38
[Cu(IPr)(p)][PF ₆] (79p)	503	13	519	87

Les temps de vies des états excités ont été mesurés tous les 5 K sur une gamme de température de 77 K à 300 K et les courbes $\tau = f$ (Température (K)) sont présentées en figure 2.37. Les τ mesurés à 77 K présentent un accroissement d'un facteur 2 à 6 par rapport aux τ mesurés à température ambiante (298 K) mettant en évidence la TADF comme une composante de l'émission des complexes **79a**, **79b**, **79m**, **79n** et **79p** (Tableau 2.14). De plus, les courbes expérimentales des τ en fonction de la température ont été exploitées par régression exponentielle avec une équation caractéristique décrivant la dépendance du τ en fonction de la température des composés présentant de la TADF (Equation 1, Figure 2.37).²⁴ Une approximation des écarts énergétiques $\Delta E^{S_1/T_1}$ expérimentaux a ainsi pu être obtenue et ces écarts énergétiques sont d'environ 0,10 eV pour les complexes **79a**, **79m**, **79n** et **79p** (Tableau 2.15). La fonctionnelle PBE0 semble donc plus appropriée à l'étude des complexes

²⁴ a) Linfoot, C. L.; Leidl, M. J.; Richardson, P.; Rausch, A. F.; Chepelin, O.; White, F. J.; Yersin, H.; Robertson, N. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10854–10861. b) Nitsch, J.; Lacemon, F.; Lorbach, A.; Eichhorn, A.; Cisnetti, F.; Steffen, A. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2932–2935. c) Lin, L.; Chen, D.-H.; Yu, R.; Chen, X.-L.; Zhu, W.-J.; Liang, D.; Chang, J.-F.; Zhang, Q.; Lu, C.-Z. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 4495–4504.

[Cu(NHC)(N[^]N)][X] que la fonctionnelle ω B97XD, notamment pour l'estimation des écarts énergétiques $\Delta E^{S1/T1}$ (Tableau 2.15). Cependant, les calculs des $\Delta E^{S1/T1}$ obtenus avec la fonctionnelle ω B97XD pour les complexes **79a**⁺-**79k**⁺ sont tous d'environ 0,30 eV, cette valeur est surestimée mais montre que l'écart énergétique $\Delta E^{S1/T1}$ est du même ordre de grandeur pour tous les complexes **79a**⁺-**79k**⁺. Ainsi, même si la TADF n'a été démontrée expérimentalement que pour les complexes **79a** et **79b**, ces résultats théoriques permettent de supposer que tous les complexes **79a**-**79k** émettent via un processus de TADF.



Equation (1)

$$\tau(T) = \frac{3 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{kBT}\right)}{\frac{3}{\tau(T1)} + \left[\frac{1}{\tau(S1)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kBT}\right)\right]}$$

Figure 2.37. Graphiques des temps de vie des états excités (τ) en fonction de la température et profils de décroissance (en encarts) pour les complexes **79a** (a) et **79b** (b) **79m** (c), **79n** (d) et **79p** (e).

Il est aussi important de noter que le complexe **79n**, présentant deux conformères à l'état solide, émet via un processus de TADF à température ambiante et le déclin monoexponentiel des états excités montre que les deux conformères émettent via les mêmes processus. Cette observation s'oppose dans notre cas aux prévisions par calculs DFT du groupe de Thompson. L'hypothèse était que, lorsque les complexes [Cu(NHC)(N[^]N)] présentaient un angle de torsion supérieur à 20 °, seul le mécanisme de phosphorescence était possible.² Le conformère **79n-II** présente un angle de torsion de 72 ° mais la TADF est bien une composante majeure de son émission à l'état solide. La différence des topologies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO entre les complexes de Thompson et les complexes présentés dans ces travaux peut expliquer ces différences de résultats. En effet, au sein des complexes de Thompson, la HOMO est localisée sur le cuivre(I) et le ligand N[^]N alors que la LUMO est localisée sur le ligand NHC. Pour les complexes **79a⁺-79p⁺** et **101a⁺-104a⁺** de ce manuscrit, la HOMO est majoritairement localisée sur le cuivre(I) et la LUMO sur le ligand N[^]N. Ainsi, les $\Delta E^{S1/T1}$ théoriques calculés par le groupe de Thompson pour leurs complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X] varient fortement lorsque HOMO et LUMO sont orthogonales ou coplanaires, tandis que dans le cas du complexe **79n⁺**, les $\Delta E^{S1/T1}$ théoriques varient très peu entre les deux conformères, de 0,01 eV (Tableau 2.15).

Tableau 2.15. Comparaison des écarts énergétiques $\Delta E^{S1/T1}$ théoriques (PBE0/6,31+g(d,p)/SDD) et expérimentaux.

Complexe	$\Delta E^{S1/T1}$ (eV)	
	Théorique (PBE0/6,31+g(d,p)/SDD)	Expérimental
79a	0,09 ^a	0,095
79b	-	0,090
79m	0,07	0,12
79n	0,09/0,10 ^b	0,10
79p	0,06	0,10

^a la valeur calculée avec la fonctionnelle ω B97XD pour le complexe **79a** est : $\Delta E^{S1/T1} = 0,35$ eV ; ^b deux valeurs calculées pour les deux conformères du complexe **79n-I/79n-II**.

2. Synthèse et étude de complexes de cuivre(I) à ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés associés à des diphosphines.

2.1. Introduction

Comme il a été montré dans le chapitre 1, de nombreux complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ ont été synthétisés et étudiés ces 30 dernières années, avec de nombreux ligands diphosphines différents. Cependant, pour ces complexes hétéroleptiques, seuls des chélates à 5 chaînons ont été considérés comme ligands $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, tels que les 1,10-phénanthrolines, 2,2'-bipyridines ou des 2-pyridyl-aza-hétérocycles (chap. 1). Aucun complexe $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ incorporant un chélate $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ à six chaînons n'a été publié à ce jour, or il a été démontré dans le chapitre précédent (chap. 1, paragraphe 8.) que les chélates à 6 chaînons de type 2,2'-bis-pyridyl permettaient une forte amélioration des propriétés photophysiques des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$. En effet, la géométrie des complexes portant ce type de chélate apporte une grande variabilité en termes de longueurs d'onde et de rendements quantiques (Φ) d'émission (cf. paragraphe 1.). La synthèse de complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ incorporant des ligands bis-pyridyls et l'étude de leur propriétés photophysiques a donc été envisagée. La rigidité de la géométrie tétraédrique des complexes de cuivre(I) tétravalents à 18 électrons est sans doute le paramètre le plus important à prendre en compte pour obtenir des propriétés de luminescence intéressante (chap.1), c'est pourquoi les ligands commerciaux 2,2-bis(diphénylphosphino)phényl éther (**POP**) et son analogue plus rigide le 4,5-bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène (**XantPhos**) (Figure 2.38) ont été envisagés pour la synthèse des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$.

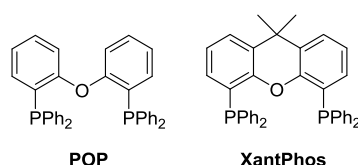


Figure 2.38. Ligands $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ utilisés pour la synthèse de complexes de cuivre(I) $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$.

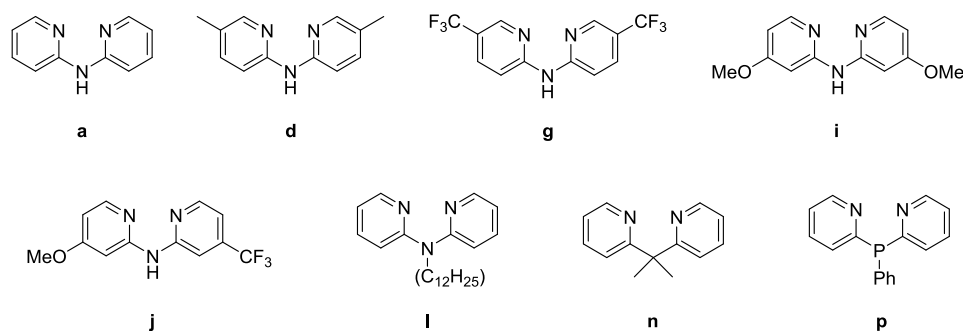


Figure 2.39. Ligands N^N utilisés pour la synthèse de complexes de cuivre(I) [Cu(P^P)(N^N)][PF₆].

Les ligands 2,2'-bis-pyridyl envisagés pour la synthèse des complexes [Cu(P^P)(N^N)][PF₆] sont présentés en figure 2.39. Les propriétés électroniques des ligands N^N ayant une influence sur l'émission des complexes [Cu(NHC)(N^N)][X], des ligands 2,2'-dipyridylamines portant des groupements donneurs méthyl ou méthoxy (**d**, **i**) et/ou attracteurs trifluorométhyl (**j**, **g**) ont été choisis afin d'étudier l'influence des propriétés électroniques du ligand N^N sur les propriétés photophysiques des nouveaux complexes [Cu(P^P)(N^N)][PF₆]. Les ligands bis-pyridyls C-ponté (**n**) et P-ponté (**p**) ont aussi été envisagés afin d'évaluer l'influence de l'atome central du ligand N^N sur les propriétés d'émission des complexes [Cu(P^P)(N^N)][X]. Un ligand N-subsitué par une chaîne dodécane (**l**) a été considéré afin d'étudier l'apport du greffage d'une grande chaîne aliphatique sur la solubilité du complexe en milieu apolaire.

2.2. Synthèse des complexes [Cu(P^P)(N^N)][X].

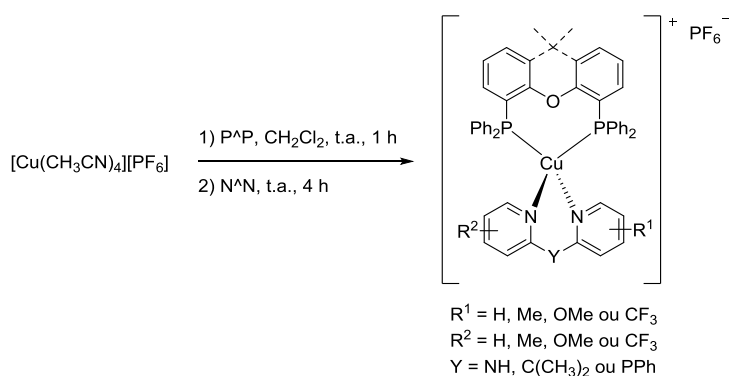


Schéma 2.10. Synthèse des complexes [Cu(P^P)(N^N)][PF₆] **110a-110p** et **111a-111p**.

Les complexes [Cu(P^P)(N^N)][PF₆] **110a-110p** et **111a-111p** ont été obtenus à partir du précurseur [Cu(CH₃CN)₄][PF₆] et de l'ajout séquentiel d'un équivalent de chaque ligand,

dans le dichlorométhane en 4 heures (Schéma 2.10). Le premier ligand ajouté est la diphosphine, plus encombrante que le ligand N^N, afin d'éviter la formation de complexes homoleptiques $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{PF}_6]$.²⁵

Tableau 2.16. Rendements de synthèse des complexes **110a-110p** et **111a-111p**.

Complexe	Rendement isolé (%)	Complexe	Rendement isolé (%)
$[\text{Cu}(\text{POP})(\text{a})][\text{PF}_6]$ (110a)	97	$[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{a})][\text{PF}_6]$ (111a)	85
$[\text{Cu}(\text{POP})(\text{d})][\text{PF}_6]$ (110d)	97	$[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{d})][\text{PF}_6]$ (111d)	96
$[\text{Cu}(\text{POP})(\text{g})][\text{PF}_6]$ (110g)	76	$[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{g})][\text{PF}_6]$ (111g)	91
$[\text{Cu}(\text{POP})(\text{i})][\text{PF}_6]$ (110i)	92	$[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{i})][\text{PF}_6]$ (111i)	95
$[\text{Cu}(\text{POP})(\text{j})][\text{PF}_6]$ (110j)	93	$[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{j})][\text{PF}_6]$ (111j)	96
$[\text{Cu}(\text{POP})(\text{n})][\text{PF}_6]$ (110n)	96	$[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{l})][\text{PF}_6]$ (111l)	91
$[\text{Cu}(\text{POP})(\text{p})][\text{PF}_6]$ (110p)	96	$[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{n})][\text{PF}_6]$ (111n)	99
		$[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{p})][\text{PF}_6]$ (111p)	88

Les complexes **110a-110p** et **111a-111p** ont été obtenus avec de très bons rendements, de 76 à 99% quelle que soit la richesse électronique du ligand N^N (Tableau 2.16). Les complexes **110a** et **111d** ont pu être cristallisés par diffusion lente de pentane dans une solution saturée de complexe dans le dichlorométhane et les clichés DRX obtenus par sur des monocristaux de **110a** et **111d** sont présentés en figures 2.40 et 2.41.

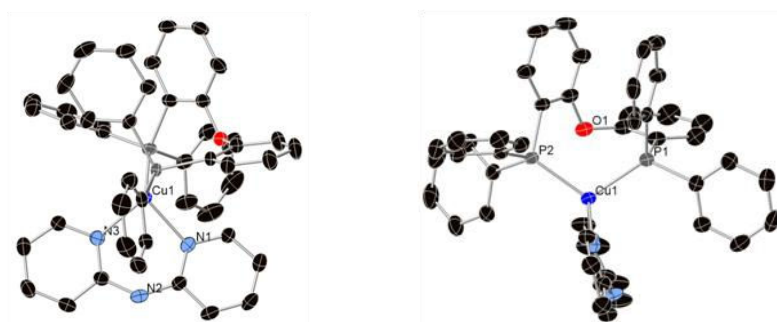


Figure 2.40. Représentations par ellipsoïdes (50% de probabilité de présence) du complexe **110a**.

²⁵ Schmittl, M.; Ganz, A. Chem. Commun. **1997**, 11, 999–1000.

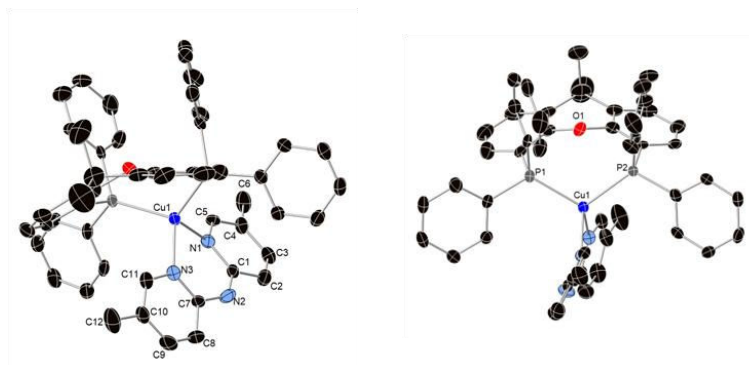


Figure 2.41. Représentations par ellipsoïdes (50% de probabilité de présence) du complexe **111d**.

Une grande différence de géométrie est observée entre les ligands **POP** et **XantPhos** des complexes **110a** et **111d**, ce qui peut être expliqué par la flexibilité plus importante du ligand **POP** par rapport au ligand **XantPhos**. En effet, la jonction des phényles du motif diphenyléther par un atome de carbone gem-diméthylé dans le ligand **XantPhos** apporte une rigidité plus importante à la structure des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ (chap. 1). Aucune symétrie n'est observée au sein du complexe **110a** en raison de la géométrie adoptée par le ligand **POP** (Figure 2.40). De manière intéressante, et malgré la rigidité du ligand **XantPhos**, le complexe **111d** ne présente pas non plus de symétrie en raison de l'orientation du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$. D'autre part, au sein des ligands 2,2'-dipyridylamine **a** et **d**, portés par les complexes **110a** et **111d** respectivement, l'aplanissement de l'atome d'azote central suggère de nouveau une conjugaison des électrons π étendue sur tout le ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ (angles $\text{C}_1^{\wedge}\text{N}_2^{\wedge}\text{C}_6 = 134,8(2)^{\circ}$ pour **110a** et $\text{C}_1^{\wedge}\text{N}_2^{\wedge}\text{C}_7 = 134,2(5)^{\circ}$ pour **111d**). Enfin, quel que soit le ligand $\text{P}^{\wedge}\text{P}$, ou la présence de substituants méthyl en position 5 du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ (**d**), les distances entre l'ion cuivre(I) et les atomes de phosphore ($\text{Cu} \cdots \text{P}_{\text{P}^{\wedge}\text{P}}$) ou les atomes d'azote ($\text{Cu} \cdots \text{N}_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$) sont très proches (Tableau 2.17). La géométrie du complexe est tétraédrique avec une légère distorsion par rapport à un tétraèdre parfait, car les angles $\text{P}_{\text{P}^{\wedge}\text{P}} \cdots \text{Cu} \cdots \text{P}_{\text{P}^{\wedge}\text{P}}$ sont légèrement supérieurs à $109,5^{\circ}$ (respectivement $110,66(3)^{\circ}$ et $113,43(6)^{\circ}$ pour **110a** et **111d**) tandis que les angles $\text{N}_{\text{N}^{\wedge}\text{N}} \cdots \text{Cu} \cdots \text{N}_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$ sont nettement inférieurs à $109,5^{\circ}$ (respectivement $91,59(9)^{\circ}$ et $90,5(2)^{\circ}$ pour **110a** et **111d**) (Tableau 2.17).

Tableau 2.17. Sélection de longueurs de liaisons et d'angles mesurés dans les structures obtenues par DRX sur les complexes **110a** et **111d**.

Complexes	Cu $\cdots$ P $\wedge$ P (Å)	Cu $\cdots$ N $\wedge$ N (Å)	N $\wedge$ N $\cdots$ Cu $\cdots$ N $\wedge$ N (°)	P $\wedge$ P $\cdots$ Cu $\cdots$ P $\wedge$ P (°)
[Cu(POP)(a)][PF ₆] (110a)	2,2867(8)	2,050(2)	91,59(9)	110,66(3)
	2,2691(7)	2,089(2)		
[Cu(XantPhos)(d)][PF ₆] (111d)	2,284(1)	2,097(5)	90,5(2)	113,43(6)
	2,287(2)	2,076(5)		

2.3. Propriétés photophysiques des complexes [Cu(P $\wedge$ P)(N $\wedge$ N)][X].

Les complexes [Cu(P $\wedge$ P)(N $\wedge$ N)][PF₆] **110a-110p** et **111a-111p** montrent des propriétés d'émission sous une lampe UV (365 nm) à l'état solide (poudre) mais aucune émission en solution. La disparition des propriétés d'émission en solution peut de nouveau s'expliquer par la formation d'exciplexes²² ou encore par une dynamique très rapide de décoordination-recombinaison en solution, comme démontrée par le groupe de McMillin chez des complexes [Cu(PPh₃)₂(N $\wedge$ N)][X].²⁶ Ce phénomène n'a cependant pas été observé par spectroscopie UV-visible ou par RMN du proton.

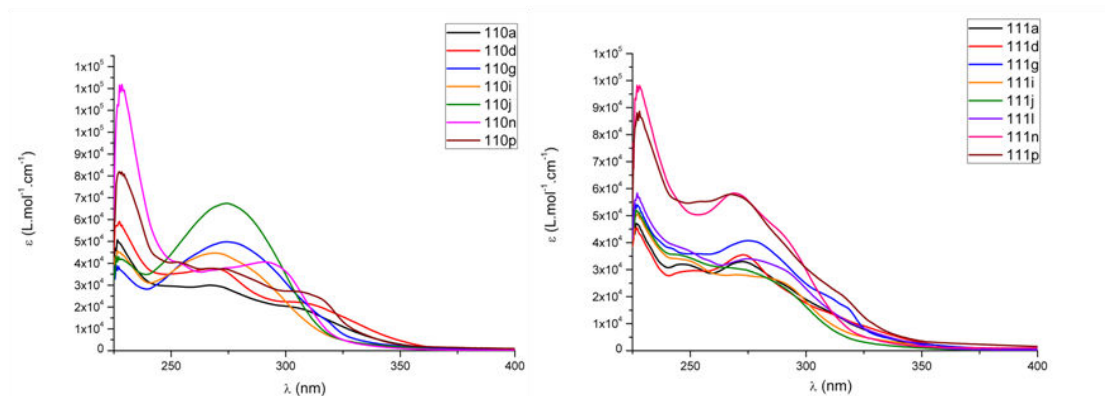


Figure 2.42. Spectres d'absorption en solution dans CH₂Cl₂, concentration = 1.10⁻⁵ mol/L des complexes **110a-110p** (gauche) et **111a-111p** (droite).

Les spectres d'absorption des complexes **110a-110p** et **111a-111p** présentent 3 bandes d'absorption, deux bandes intenses centrées vers 230 nm et 275 nm, puis une dernière bande, peu intense, souvent sous forme d'épaule dans la région des 310-320 nm (Figure 2.42, Tableau 2.18). Par analogie aux complexes [Cu(P $\wedge$ P)(N $\wedge$ N)][X] dont les ligands P $\wedge$ P sont

²⁶ a) Palmer, C. E. A.; McMillin, D. R.; Kirmaier, C.; Holten, D. Inorg. Chem. **1987**, 26, 3167–3170. b) Cuttell, D. G.; Kuang, S.-M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 6–7.

POP ou **XantPhos** et les ligands N[^]N sont des 2,2'-bipyridines, les deux premières bandes d'absorption sont attribuées à des transitions ligand centré π - π^* .²⁷ La première bande, centrée vers 230 nm correspondrait à une transition LC sur le ligand P[^]P tandis que la seconde, située vers 275 nm, serait caractéristique d'une transition LC sur le ligand N[^]N. La dernière bande d'absorption peu intense correspondrait au transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT). L'étude théorique par TD-DFT supportant l'attribution de ces bandes d'absorption est actuellement en cours de réalisation.

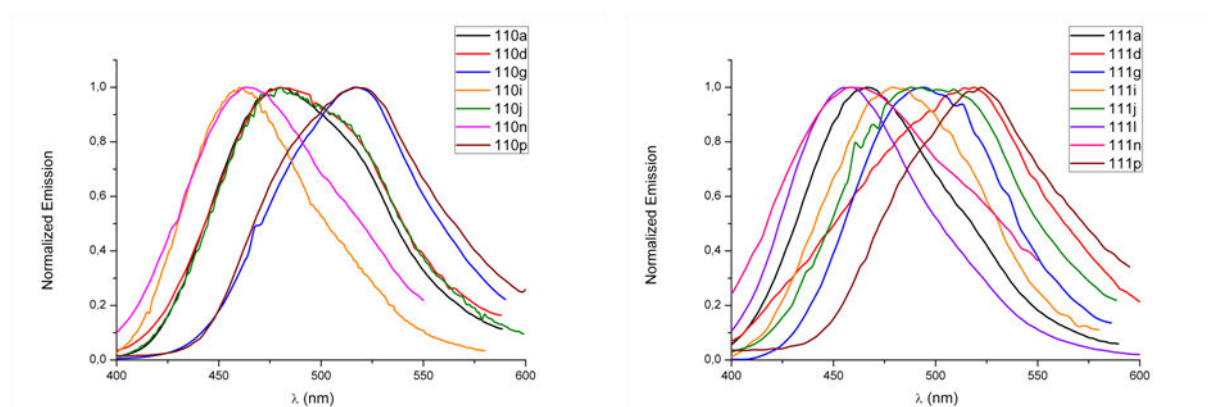


Figure 2.43. Spectres d'émission à l'état solide (droite) des complexes **110a-110p** (gauche) et **111a-111p** (droite).

Les maxima d'émission des complexes **110a-110p** et **111a-111p** varient entre 463 (bleu) et 522 nm (vert) avec des Φ de 0,01 à 0,80 et des τ de 8 à 39 μ s (Tableau 2.18). Ces complexes présentent donc des décalages de Stokes de 150 à 200 nm et des émissions larges couvrant des gammes de 100 nm (largeurs mesurées pour des intensités normalisées de 0,5) (Figure 2.43). Afin de déterminer l'influence des variations électroniques apportées au ligand N[^]N sur les propriétés photophysiques des complexes **110a-110p** et **111a-111p**, les complexes **110a** et **111a** portant le ligand dpa **a** seront utilisés comme références.

²⁷ a) Brunner, F.; Martínez-Sarti, L.; Keller, S.; Pertegás, A.; Prescimone, A.; Constable, E. C.; Bolink, H. J.; Housecroft, C. E. Dalton Trans. **2016**, 45, 15180–15192. b) Keller, S.; Pertegás, A.; Longo, G.; Martínez, L.; Cerdá, J.; Junquera-Hernández, J. M.; Prescimone, A.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Ortí, E.; Bolink, H. J. Mater. Chem. C **2016**, 4, 3857–3871. c) Keller, S.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Prescimone, A.; Longo, G.; Pertegás, A.; Sessolo, M.; Bolink, H. J. Dalton Trans. **2014**, 43, 16593–16596.

Tableau 2.18. Propriétés photophysiques des complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆] **110a-110p** et **111a-111p**.

Complexe	Absorption ^a à 298 K	Emission à l'état solide ^b					
	λ_{max} (nm) (ϵ (10 ⁴ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹))	298 K					77K
		λ_{em} (nm)	Φ $\pm 0,05$	τ (μs)	k_r (10 ⁴ s ⁻¹)	k_{nr} (10 ⁴ s ⁻¹)	τ^c (μs)
[Cu(POP)(a)][PF ₆] (110a)	226 (5,07), 267 (2,99), 307 (1,91)	480	0,20	32	0,62	2,50	180 (60%), 1713 (40%)
[Cu(POP)(d)][PF ₆] (110d)	227 (5,91), 268 (3,76), 308 (2,18)	480	0,10	39	0,26	2,31	119 (80%), 949 (20%)
[Cu(POP)(g)][PF ₆] (110g)	225 (4,16), 264 (4,98), 319 (1,30)	518	0,13	14	0,93	6,21	268 (82%), 1557 (18%)
[Cu(POP)(i)][PF ₆] (110i)	227 (12,20), 294 (4,01)	463	0,02	13	0,15	7,54	604
[Cu(POP)(j)][PF ₆] (110j)	228 (8,15), 273 (3,74), 313 (2,49)	516	0,08	8	1,00	1,15	297
[Cu(POP)(n)][PF ₆] (110n)	226,5 (4,56), 269 (4,47)	460	0,80	34	2,35	0,58	173
[Cu(POP)(p)][PF ₆] (110p)	228 (4,19), 274 (6,74)	480	0,22	19	1,16	4,10	245 (65%), 1714 (35%)
[Cu(XantPhos)(a)][PF ₆] (111a)	226 (4,71), 246 (3,20), 309 (1,46)	466	0,16	34	0,47	2,47	220
[Cu(XantPhos)(d)][PF ₆] (111d)	226 (5,47), 275 (4,07), 317 (1,72)	519	0,04	19	0,21	5,05	681
[Cu(XantPhos)(g)][PF ₆] (111g)	227 (4,55), 273 (3,54), 313 (1,28)	493	0,36	39	0,92	1,64	299
[Cu(XantPhos)(i)][PF ₆] (111i)	226 (9,34), 264 (5,59)	458	0,01	20	0,05	4,95	305 (72%), 4909 (28%)
[Cu(XantPhos)(j)][PF ₆] (111j)	227 (8,81), 263 (5,66), 315 (2,09)	522	0,09	35	0,26	2,60	85 (52%), 361 (48%)
[Cu(XantPhos)(l)][PF ₆] (111l)	227 (5,84), 275 (3,40), 315 (1,23)	458	0,35	11	3,18	5,91	486
[Cu(XantPhos)(n)][PF ₆] (111n)	227 (5,07), 269 (2,80), 279 (2,74)	479	0,45	23	1,96	2,39	162 (69%), 1410 (31%)
[Cu(XantPhos)(p)][PF ₆] (111p)	226 (5,20), 249 (3,46), 265 (3,08)	488	0,12	24	0,5	3,67	297 (63%), 1598 (37%)

^a en solution dans CH₂Cl₂, concentration = 1.10⁻⁵ mol.L⁻¹; ^b à l'état solide, λ_{exc} = 315 nm; ^c (proportions des composantes) lorsque les déclins à 77 K sont biexponentiels.

Quel que soit le ligand diphosphine coordonné au cuivre(I), la présence du ligand **i** riche en électrons entraîne un déplacement hypsochrome de 8 à 17 nm de l'émission des complexes **110i** et **111i** (λ_{em} respectifs de 458 et 463 nm) par rapport aux complexes **110a** et **111a** (λ_{em} respectifs de 466 et 480 nm). A l'inverse, la coordination du ligand **g** portant deux substituants trifluorométhyl entraîne lui un déplacement bathochrome de 27 à 38 nm de la longueur d'onde d'émission, qui est plus marqué dans le cas d'une association au ligand **POP** qu'avec le ligand **XantPhos** (λ_{em} = 493 nm et 518 nm pour **111g** et **110g**). Le ligand **j**, portant un substituant méthoxy donneur et un substituant trifluorométhyl attracteur, conduit à un déplacement bathochrome de près de 40 nm du spectre d'émission des complexes **110j** et **111j** par rapport aux complexes **110a** et **111a** (λ_{em} = 516 et 522 nm pour **110j** et **111j**). Le substituant trifluorométhyl semble avoir un effet prédominant sur les propriétés d'émission de ces complexes, comme pour les complexes [Cu(nHC)(N[^]N)]. Un déplacement bathochrome de 22 nm est aussi observé en présence du ligand phosphoré **p** associé au ligand **XantPhos** (λ_{em} = 488 nm pour **111p**). Cependant cet effet n'est pas visible pour le complexe **110p** qui présente le même spectre d'émission que le complexe **110a** (λ_{em} = 480 nm). Enfin, aucune tendance n'a pu être établie sur l'influence des ligands 5,5'-diméthyl-2,2'-dipyridylamine (**d**) et 2,2-dipyridylpropane (**n**) sur les maxima d'émission des complexes **110d**, **110n**, **111d** et **111n**. Des effets bathochromes ou hypsochromes différents sont observés avec ces ligands en fonction du ligand P[^]P coordonné au cuivre(I) (Figure 2.43, Tableau 2.18). Des calculs théoriques TD-DFT sont actuellement en cours de réalisation afin de rationaliser les effets des propriétés électroniques des ligands N[^]N sur l'émission des complexes **110a-110p** et **111a-111p**.

Les Φ d'émission respectifs des complexes **110a** et **111a** sont de 0,20 et 0,16. Les complexes **110d**, **110g**, **111d** et **111g**, dont les ligands N[^]N portent des groupements méthyl ou trifluorométhyl en position 5 et 5', présentent des rendements quantiques respectifs de 0,10, 0,13, 0,04 et 0,36. L'ajout de substituants en positions 5 et 5' du ligand N[^]N semble entraîner une diminution du Φ , sauf pour le complexe **111g**. La même observation peut être faite avec les complexes **110i**, **110j**, **111i** et **111j** dont les ligands N[^]N portent des substituants en positions 4 et 4' et dont les Φ sont très faibles, respectivement 0,02, 0,08, 0,01 et 0,09. Par contre, une nette augmentation du Φ est observée pour les complexes **110n** et **111n** portant le ligand bis-pyridyl C-ponté **n** (Φ = 0,80 et 0,45 pour **110n** et **111n**). Enfin, les Φ des complexes **110p** et **111p** portant le ligand N[^]N phosphoré **p** présentent quasiment les mêmes rendements quantiques que leurs analogues à ligand azoté **a**, respectivement 0,22 et 0,12. Les

variations des propriétés électroniques des ligands N^N ne semblent donc pas impliquées dans les variations du Φ . La structure du ligand N^N et la position de ses substituants joueraient par contre un rôle important pour l'augmentation du Φ . Il est à noter que les mêmes tendances sont observées pour le Φ quel que soit le ligand P^P utilisé. La plus grande rigidité du ligand XantPhos ne semble donc pas avoir de fort impact sur le Φ d'émission à l'état solide des complexes **110a-110p** et **111a-111p**. Une étude des structures de ces complexes par analyse des clichés DRX pourrait permettre une meilleure compréhension des variations du Φ en fonction des angles de morsure des ligands N^N et/ou leur orientation par rapport au ligand P^P.

Les temps de vie des états excités (τ) des complexes **110a-110p** et **111a-111p** ont été mesurés à température ambiante (298 K) et à basse température (77 K). A température ambiante, des déclin monoexponentiels ont été mesurés, donnant accès aux τ des complexes **110a-110p** et **111a-111p** qui sont compris entre 8 et 39 μ s (Tableau 2.18). De façon étonnante, à 77 K, les complexes présentent des déclin monoexponentiels (**110i**, **110j**, **110n**, **111a**, **111d**, **111g** et **111l**) ou biexponentiels (**110a**, **110d**, **110g**, **110p**, **111i**, **111j**, **111n** et **111p**) (Figure 2.44). Deux phénomènes peuvent expliquer la décroissance biexponentielle à 77 K.

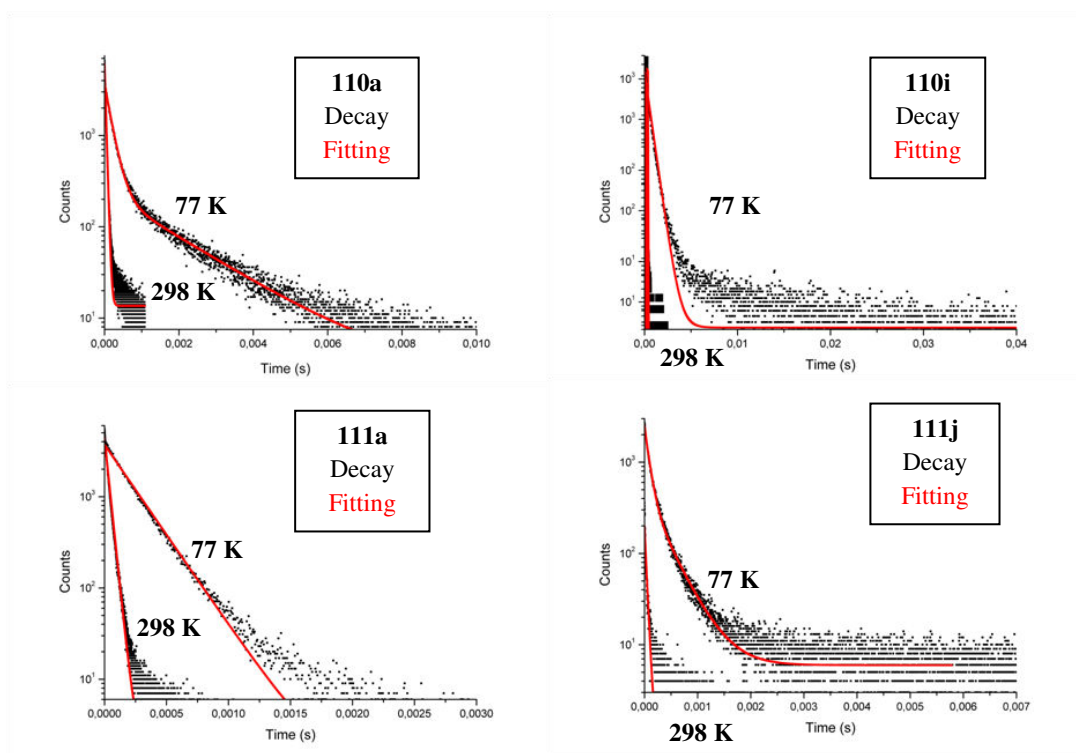


Figure 2.44. Mesures de temps de vie des états excités des complexes **110a**, **110i**, **111a** et **111j** à 298 K et 77 K.

La première hypothèse correspond à la formation locale d'exciplexes avec une cinétique très rapide. Il est bien connu que l'excitation des molécules entraîne des changements de géométrie, même à l'état solide, qui peuvent dans certains cas générer des interactions entre les espèces.²⁸ Les exciplexes auraient une émission plus basse en énergie que les complexes seuls. Si la cinétique de formation-dissociation des exciplexes est assez rapide, l'émission visible à température ambiante résulte uniquement des espèces monomériques et des déclin monoexponentiels sont alors mesurés. Par contre, à basse température, l'équilibre de formation-dissociation des exciplexes est beaucoup plus lent et deux types d'émissions présentant deux maxima d'émission et deux τ différents peuvent être mesurés.²⁹ Pour valider cette hypothèse, des expériences de mesure des spectres d'émission et des τ en fonction de la température doivent être effectuées, ainsi que la détermination des structures des complexes **110d**, **110g**, **110n**, **111i**, **111j**, **111n** et **111p** par DRX de monocristaux de ces complexes.

La seconde hypothèse serait que des défauts structuraux, telles que des impuretés non visibles par RMN du proton, du carbone ou du phosphore en solution, ou des agglomérats de complexes non émissifs entraîneraient un quenching qui serait négligeable à température ambiante car plus lent que l'émission des complexes mais effectif à basse température et correspondrait alors à la composante la plus courte des décroissances biexponentielles. Les spectres d'émission à température ambiante et à basse température seraient dans ce cas identiques. Pour valider cette hypothèse, les spectres d'émission à 298 K et 77 K doivent être mesurés. Des mesures de τ doivent aussi être effectuées en fonction de la température sur différents échantillons issus de différentes réactions de synthèse à l'issue desquelles les complexes devront précipiter dans différents solvants ou être recristallisés afin de voir si les mêmes résultats sont obtenus.

Toutefois, une forte augmentation du τ est observée entre les mesures à 298 K et 77 K, quel que soit le type de déclin présenté par les complexes **110a-110p** et **111a-111p**. Un phénomène de TADF est probablement impliqué dans les mécanismes de luminescence de ces complexes. Les mesures des spectres d'émission à basse température ainsi que des τ en fonction de la température doivent cependant être effectuées pour l'affirmer avec certitude.

²⁸ Cunningham, C. T.; Moore, J. J.; Cunningham, K. L. H.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3638–3644.

²⁹ Coppens, P.; Sokolow, J.; Trzop, E.; Makal, A.; Chen, Y. J. *Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 579–582.

3. Conclusion

Les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a-79k**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** ont été synthétisés avec des ligands modulables et accessibles en peu d'étapes de synthèse. Ces complexes tricoordonnés à 16 électrons présentent une très bonne stabilité à l'état solide et peuvent être conservés sans précaution particulière. Tous ces complexes présentent des propriétés d'émission dans le visible à l'état solide (en poudre) avec un large décalage de Stokes, à l'exception du complexe **79o**. Ces complexes, dont les maxima d'émission sont situés entre 417 et 521 nm (bleu à vert), présentent des rendements quantiques pouvant atteindre les 0,86 et des temps de vie des états excités de 5 à 44 μs . Ces propriétés d'émission ont été rationalisées avec l'appui d'études structurales, théoriques et photophysiques. La longueur d'onde d'émission des complexes dépend fortement des propriétés électroniques du ligand bis-pyridyl $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ qui peuvent être modulées par l'ajout de substituants ou des variations de l'atome central entre les deux pyridines. Le rendement quantique dépend fortement de la dissymétrie au sein des complexes. Cette dissymétrie peut provenir soit de l'augmentation de l'angle θ entre les ligands NHC et $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, soit des interactions cation/anion au sein des complexes ou de la présence de substituants différents sur le ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$. Enfin, l'étude des mécanismes de l'émission des complexes **79a**, **79b**, **79m**, **79n** et **79p** a permis de mettre en évidence que la TADF était une composante de l'émission de nos complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$. Ce phénomène est vu comme un avantage pour des applications aux matériaux luminescents. D'une part, pour la mise en œuvre de scintillateurs plastiques, une émission présentant deux composantes, fluorescence prompte et fluorescence retardée, peut être un atout pour la discrimination des rayonnements neutroniques et gammas (cf. chap. 3).³⁰ D'autre part, les matériaux optoélectroniques basés sur des molécules phosphorescentes montrent souvent des phénomènes de saturation dus aux temps longs des états excités triplets générés par le courant électrique. La TADF permet non seulement une émission avec des τ plus rapides que la phosphorescence, évitant ainsi le risque de saturation, mais diminue aussi l'effet bathochrome qui est souvent observé par électroluminescence.³¹

³⁰ Menge, P. R. Brevet St Gobain 2014 TADF dicrimination.pdf. WO 2015/038861 A1.

³¹ pour un exemple de complexe dont l'émission subit un fort effet bathochrome sous un courant électrique, voir : Weber, M. D.; Garino, C.; Volpi, G.; Casamassa, E.; Milanese, M.; Barolo, C.; Costa, R. D. Dalton Trans. **2016**, 45, 8984-8993.

Des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ **110a-110p** et **111a-111p** ont également été obtenus à partir des ligands commerciaux **POP** ou **XantPhos** et de nos ligands bis-pyridyls avec de très bons rendements (76-99%). Ils présentent une très bonne stabilité à l'état solide, et des émissions centrées entre 463 et 522 nm (bleu à vert). Ces complexes présentent aussi un large décalage de Stokes et donnent accès à la même gamme de couleur que les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$, avec des rendements quantiques de 0,01 à 0,80 et des τ à température ambiante compris entre 8 et 39 μs . L'allongement des temps de vie des états excités à basse température (77 K) semble indiquer la présence de la TADF comme composante de l'émission des complexes **110a-110p** et **111a-111p**. Ces complexes seront envisagés au même titre que les complexes **79a-79k**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** dans la mise en œuvre de scintillateurs plastiques. En effet, ils présentent des émissions dans le bleu-vert, couleur recherchée en raison des caractéristiques du photomultiplicateur utilisé pour cette application, avec de bons rendements quantiques et un large décalage de Stokes qui permet d'éviter l'auto-absorption.

*Chapitre 3 :
Application des
complexes de
cuivre(I) aux
matériaux
luminescents*

1. Mise en œuvre de scintillateurs plastiques dopés avec les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})](\text{N}^{\wedge}\text{N})[\text{X}]$ et $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

1.1. Introduction

1.1.1. La détection des radiations nucléaires grâce aux scintillateurs.

Après l'obtention des complexes luminescents de cuivre(I), leur étude comme dopants de plastiques destinés à la détection de particules radioactives ionisantes via le phénomène de scintillation a été envisagée. La scintillation correspond à une réponse lumineuse émise par un matériau suite à son interaction avec des particules de haute énergie telles que des neutrons, des électrons ou des photons. Ce phénomène est utilisé pour détecter les radiations nucléaires dans des domaines variés tels que la biologie,¹ la sécurisation des déchets radioactifs ou encore pour des questions de sécurité du territoire. Dans le cadre de la détection des radiations nucléaires pour la santé et la sécurité des personnes, la détection des neutrons est un enjeu majeur. En effet, les neutrons sont les particules de haute énergie très dangereuses pour les êtres vivants (Figure 3.1) et proviennent de certaines sources nucléaires utilisées notamment comme armes de destruction massive.

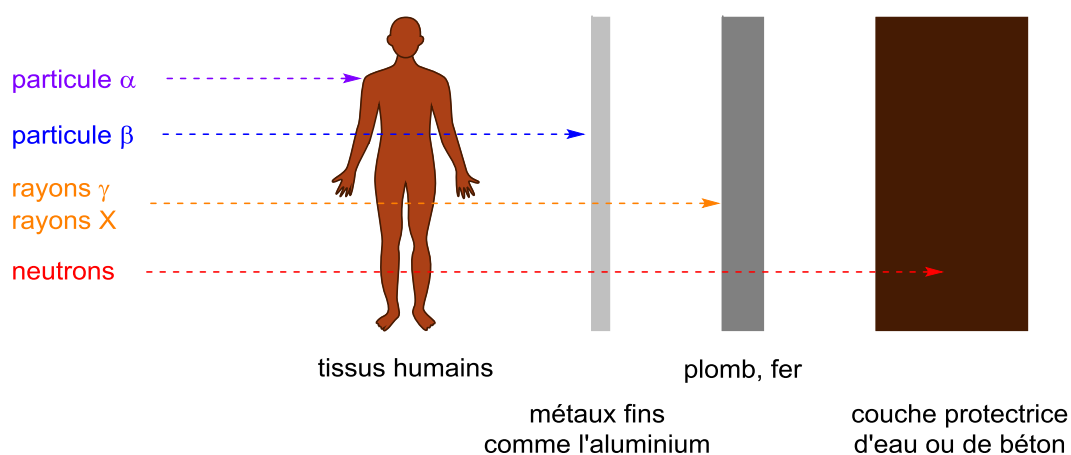


Figure 3.1. Capacité de pénétration des différentes émissions nucléaires.

Les neutrons sont des particules neutres au sein des noyaux atomiques et sont libérés par fission nucléaire, à partir de noyaux dont la désintégration spontanée correspond à une fission nucléaire (exemple : le californium-252), ou par réaction de fission ou de fusion nucléaire provoquée. Les neutrons n'ionisent pas directement les atomes du milieu mais interagissent avec les noyaux des atomes et perdent peu à peu leur énergie. La détection directe des

¹ Globus, M.; Grinyov, B.; Tavernier, S.; Gektin, A. In Radiation Detectors for Medicinal Applications **2006**, 209–242.

neutrons n'est pas aisée car les interactions neutrons-matière génèrent généralement des rayonnements gammas qui génèrent également une réponse lumineuse des scintillateurs. En effet, les rayonnements gammas correspondent à des photons de haute énergie libérés par des noyaux atomiques excités suite à une désintégration de type bêta, la capture d'un neutron ou, plus rarement, suite à une désintégration de type alpha (Figure 3.2). Ainsi, détecter des rayonnements gammas n'est pas un indicateur de la présence de neutrons mais la détection de neutrons ne peut être isolée de la détection de rayonnements gammas. Le développement de scintillateurs discriminant les rayonnements neutroniques et gammas fait donc l'objet d'une recherche active.

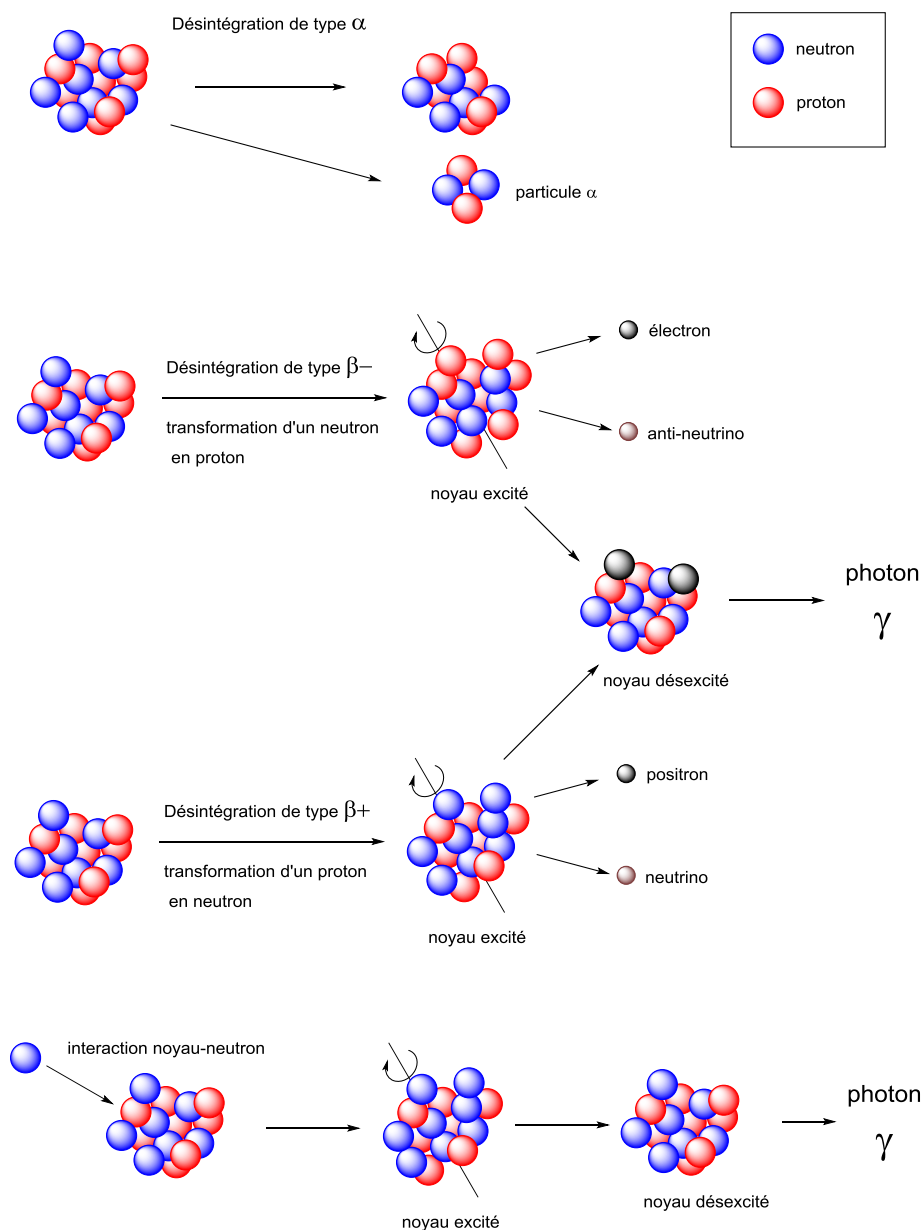


Figure 3.2. Désintégrations radioactives alpha et bêta et origine des rayonnements gamma.

Des scintillateurs inorganiques ont été commercialisés pour la détection des rayonnements gammas et sont basés sur des semi-conducteurs à base de germanium ou de silicium pour une détection fine, ou des détecteurs moins fins basés sur l'iodure de sodium (NaI) ou l'iodure de césium dopé au thallium (CsI(Tl)). D'autre part, les technologies actuelles permettant la détection des neutrons sont basées sur le gaz ^3He , isotope rare de l'hélium, dont la production, d'environ 20 000 litres par an, serait déjà dépassée par la demande (environ 65 000 L/an) d'après le rapport de R. Kouzes publié en 2009.² Peerani et al. ont publié en 2012 une liste des alternatives à l'utilisation de l'hélium-3 dans laquelle les scintillateurs organiques apparaissaient comme une solution de choix.³

En effet, les interactions neutrons énergétiques-matière sont généralement des phénomènes de diffusion et la détection de neutrons énergétiques s'effectue grâce à la détection du noyau de recul. Le noyau de recul est un noyau « éjecté » d'une molécule suite à une collision élastique avec un neutron. L'énergie de ce noyau de recul est dissipée dans le milieu qui présente alors des molécules excitées et/ou ionisées détectables. L'hydrogène est l'élément prédisposé à la détection de neutrons par cette méthode car le transfert énergétique neutron-noyau lors d'une collision élastique est d'autant plus efficace que le noyau a une masse proche de celle du neutron. Les scintillateurs organiques, composés de molécules riches en atomes d'hydrogène, sont donc prédisposés à la détection des neutrons rapides.⁴

1.1.2. Développement des scintillateurs organiques et discrimination neutrons/gammas.

En 1947, Kallman et Broser ont été les premiers à mettre en évidence la détection de rayonnements gammas et de particules alpha et bêta par des molécules organiques grâce à des cristaux de naphthalène.⁵ Grâce au développement des photomultiplicateurs qui permettent la transcription et l'amplification d'une réponse lumineuse en un signal électrique, d'autres scintillateurs organiques plus efficaces ont rapidement été développés. Des scintillateurs

² Kouzes, R. T. Rapp Tech PNNL **2009**.

³ Peerani, P.; Tomanin, A.; Pozzi, S.; Dolan, J.; Miller, E.; Flaska, M.; Battaglieri, M.; De Vita, R.; Ficini, L.; Ottonello, G.; Ricco, G.; Dermody, G.; Giles, C. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. **2012**, 696, 110–120.

⁴ Chevallier, P. *Techniques de l'ingénieur* **1996**, PE2 550, 1-24.

⁵ Kallman, H.; Broser, I. Nature **1947**, 163, 20–26.

cristallins,⁶ des solutions liquides,⁷ et des plastiques⁸ ont été développés. Toutefois, pour être utilisés comme détecteurs de radiations nucléaires, les scintillateurs doivent réunir certaines conditions⁹ :

- L'énergie des particules radioactives doit être convertie en émission de lumière dans les longueurs d'ondes détectables par les technologies de photomultiplication actuellement utilisées
- Sous irradiation par une particule, le rendement de luminescence doit être le plus élevé possible
- Le nombre de photons émis par particule incidente doit rester constant quelle que soit l'énergie déposée sur le scintillateur
- Les scintillateurs doivent être transparents à leur propre longueur d'onde d'émission afin de permettre la meilleure détection possible en évitant toute auto-absorption
- Les matériaux doivent être d'une qualité optique optimale (transparence) et pouvoir être synthétisés à des tailles variables, adaptables aux différentes applications visées
- Le temps de réponse lumineuse doit être assez court pour permettre l'obtention rapide de signaux.

De plus, pour la détection de neutrons, les scintillateurs doivent présenter deux critères supplémentaires : être de taille suffisante pour permettre les interactions neutrons-matière et discriminer les rayonnements neutroniques des gammas. Ce dernier phénomène est possible si le scintillateur présente deux réponses lumineuses différentes, en termes de longueur d'onde d'émission et/ou de temps de vie des états excités, en présence de neutrons ou de rayonnements gamma seuls.

⁶ a) Bell, P. R. Phys. Rev. **1948**, 73, 1405–1406. b) Koski, W. S.; Thomas, C. O. Phys. Rev. **1949**, 76, 308. c) Birks, J. B. Proc. Phys. Soc. Sect. A **1950**, 64, 1044–1054. d) Zaitseva, N.; Glenn, A.; Carman, L.; Hatarik, R.; Hamel, S.; Faust, M.; Schabes, B.; Cherepy, N.; Payne, S. IEEE Trans. Nucl. Sci. **2011**, 58, 3411–3420.

⁷ a) Reynolds, G. T.; Harrison, F. B.; Salvini, G. Phys. Rev. **1950**, 78, 488–488. b) Kallman, H.; Furst, M. Phys. Rev. **1951**, 79, 857. c) Brooks, F. D. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. **1979**, 477–505. d) Cassette, P. *Techniques de l'ingénieur* **2004**, P2 552, 1–19.

⁸ Schorr, M. G.; Torney, F. L. Phys. Rev. **1950**, 80, 474–474. b) Koski, W. S. Phys. Rev. **1951**, 82, 230–230. c) Zaitseva, N.; Rupert, B. L.; Pawelczak, I.; Glenn, A.; Martinez, H. P.; Carman, L.; Faust, M.; Cherepy, N.; Payne, S. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. **2012**, 668, 88–93. d) Bertrand, G. H. V.; Hamel, M.; Sguerra, F. Chem. Eur. J. **2014**, 20, 15660–15685.

⁹ Knoll, G. F. Radiation detection and measurement, Edition John Wiley & Sons USA.; **1989**.

La discrimination neutrons/gamma peut être observée avec des scintillateurs cristallins,¹⁰ cependant, ces scintillateurs ne peuvent être envisagés pour une commercialisation à grande échelle en raison de leur taille limitée. De nombreux scintillateurs organiques liquides ont été fabriqués sur la base de molécules organiques luminescentes (fluorophores, exemples en figure 3.3) dans un solvant organique aromatique tel que le benzène, le p-xylène ou le toluène.⁷ Cependant, les scintillateurs liquides présentent des inconvénients. Ils sont fragiles et les solvants utilisés sont toxiques et inflammables. Des scintillateurs plastiques incorporant des fluorophores dans des matrices polymères ont été élaborés afin de rendre la détection de radiations nucléaires plus aisée en tout lieu (hôpitaux, centrale nucléaires, aéroports, etc.).^{7c,8d,11}

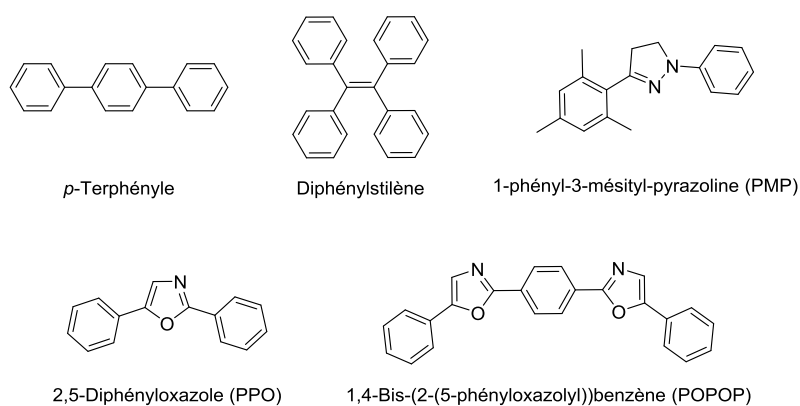


Figure 3.3. Exemples de fluorophores utilisés dans les scintillateurs organiques liquides et/ou plastiques.

Au sein des scintillateurs organiques liquides et plastiques, la discrimination neutrons/gammas repose sur deux phénomènes photophysiques différents.

Lors d'une interaction photon gamma-matière, un électron est expulsé d'un atome du milieu, généralement par effet photoélectrique. Le long de la trajectoire de cet électron arraché, l'énergie déposée dans le milieu est faible et diffuse. Ainsi la distance entre les molécules ionisées est grande et les paires électrons-trous vont se recombiner au sein d'une même molécule. Le spin de la molécule est donc conservé et les molécules excitées sont dans l'état excité singulet S_1 (Figure 3.4). Ainsi, les molécules de solvant ou de la matrice sont excitées suite au passage d'électrons de haute énergie et transfèrent leur énergie aux fluorophores. Ces transferts énergétiques, de type Förster, sont caractérisés par un retour à l'état fondamental non radiatif du solvant ou de la matrice, l'énergie perdue est transférée aux

¹⁰ Ivanova, A. A.; Zubarev, P. V.; Ivanenko, S. V.; Khilchenko, A. D.; Kotelnikov, A. I.; Polosatkin, S. V.; Puryga, E. A.; Shvyrev, V. G.; Sulyaev, Y. S. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. **2016**, 827, 13–17.

¹¹ Moser, S. W.; Harder, W. F.; Hurlbut, C.; Kusner, M. R. Radiat. Phys. Chem. **1993**, 41, 31–36.

fluorophores qui se trouvent alors à l'état excité singulet et retournent à l'état fondamentale en émettant via une fluorescence rapide (Figure 3.5).

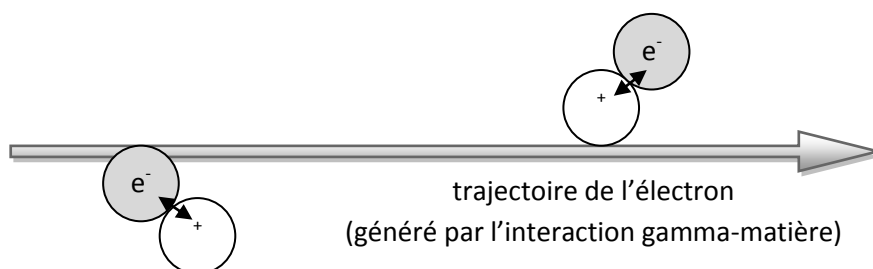


Figure 3.4. Représentation schématique des densités d'états excités (électrons/trous) dans le cas d'une irradiation gamma.

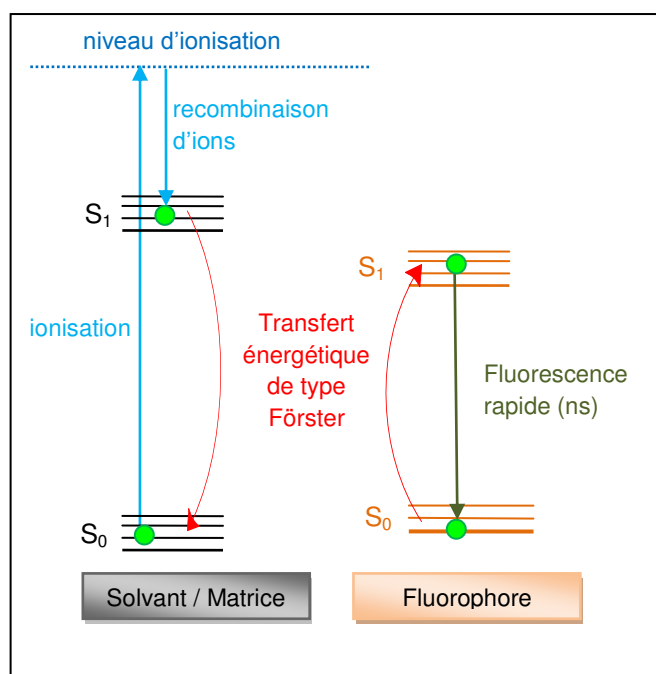


Figure 3.5. Représentation schématique du transfert énergétique solvant/matrice-fluorophore de type Förster.

Par contre, en présence de rayonnements neutroniques, une grande quantité d'énergie est déposée sur une faible distance par éjection de protons (noyaux de recul). Un groupe de molécules ionisées, très proches les unes des autres, se forme sur la trajectoire des protons de recul. La probabilité de recombinaisons électrons-trous intermoléculaires est alors plus grande et conduit, par recombinaison d'électrons et de trous dans différents états de spin, à une importante population de molécules à l'état excité triplet (Figure 3.6). Ainsi, le solvant ou la

matrice du scintillateur présente localement de fortes densités d'états excités triplets et dans ce cas, le transfert énergétique solvant- ou matrice-fluorophore, est de type Dexter (Figure 3.7). Ce transfert énergétique de proximité est basé sur la conservation de spin. Une molécule de solvant/matrice à l'état excité triplet transfère son énergie à un fluorophore qui se trouve alors à l'état excité triplet et émettra de la lumière via un phénomène de phosphorescence ou de fluorescence retardée.

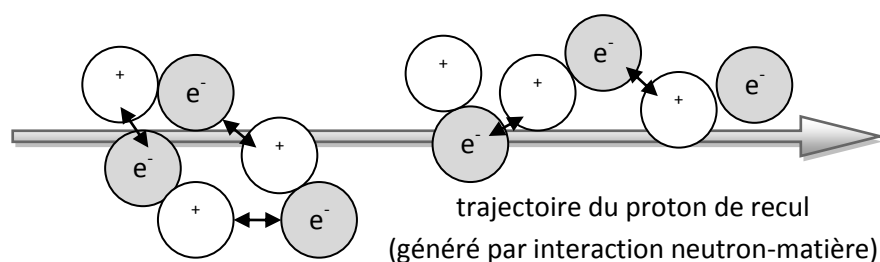


Figure 3.6. Représentation schématique des densités d'états excités (électrons/trous) dans le cas d'une irradiation neutronique.

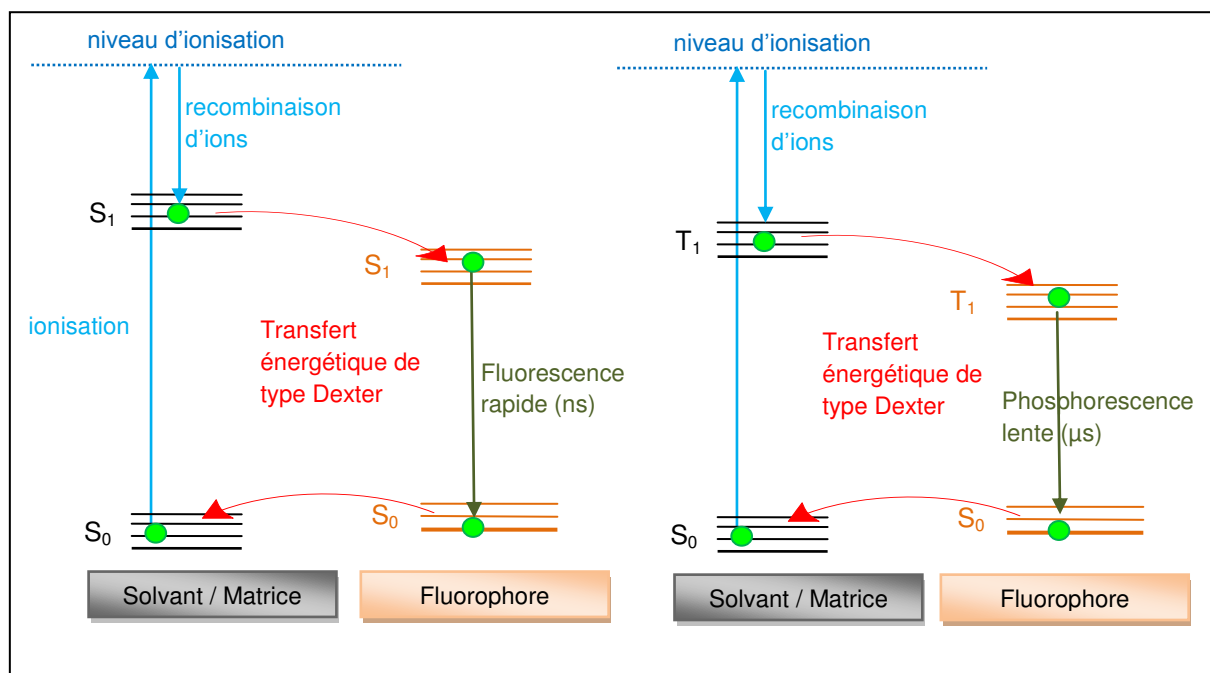


Figure 3.7. Représentation schématique de transferts énergétiques solvant/matrice-fluorophore de type Dexter.

Les fluorophores organiques n'ont généralement pas un couplage spin-orbite suffisant pour permettre la transition $T_1 \rightarrow S_0$ de façon radiative. Le retour à l'état fondamental des

excitons triplets se produit généralement par désexcitation non-radiative. Aussi, la forte population de fluorophores à l'état excité triplet sur la trajectoire du proton de recul peut entraîner un processus d'Annihilation Triplet-Triplet (ATT). Pour rappel, l'ATT repose sur l'interaction de deux molécules à l'état excité triplet. Un transfert énergétique d'une molécule à état excité triplet (T_1) vers une autre molécule à l'état excité triplet (T_1') permet le passage de cette dernière à l'état excité singulet (S_1') et le retour à l'état fondamental S_0 non radiatif de la première molécule ($T_1 + T_1' \rightarrow S_0 + S_1'$). Le retour à l'état fondamental de la molécule à l'état excité S_1' entraîne une fluorescence qui apparait comme retardée par rapport à la fluorescence prompte du fluorophore (Chap. 1, paragraphe 1, Figure 1.3).¹²

La discrimination des rayonnements neutroniques et gammas repose donc sur la détection et la différenciation de l'émission provenant des états triplets générés en quantité plus importante en présence de neutrons. Les états excités triplets présentent généralement des temps de vie plus longs que les états excités singulets, ce qui peut permettre de mesurer une émission avec deux composantes temporelles. La fluorescence, transition $S_1 \rightarrow S_0$, due aux rayonnements gamma est la composante rapide de l'émission. Une seconde composante plus lente est observée en présence de neutrons, via la désexcitation des états triplets (phosphorescence ou fluorescence retardée due à l'ATT). Le principe de discrimination des neutrons et des gammas, grâce à la déconvolution des deux composantes temporelles de la réponse lumineuse du scintillateur, est appelé Pulse Shape Discrimination (PSD) (Figure 3.8).^{8c,13}

¹² a) Singh-Rachford, T. N.; Castellano, F. N. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2560–2573. b) Ceroni, P. *Chem. - Eur. J.* **2011**, 17, 9560–9564. c) Zhao, J.; Ji, S.; Guo, H. *RSC Adv.* **2011**, 1, 937–950. d) Simon, Y. C.; Weder, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 20817–20830.

¹³ a) Winyard, R. A.; Lutkin, J. E.; McBeth, G. W. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **1971**, 141–153. b) van Loef, E. V.; Feng, P.; Markosyan, G.; Shirwadkar, U.; Doty, P.; Shah, K. *Proc. of SPIE* **2014**, 921306. d) Sellinger, A.; Yemam, H. A.; Mahl, A.; Greife, U.; Tinkham, J.; Koubek, J. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 8921–8931.

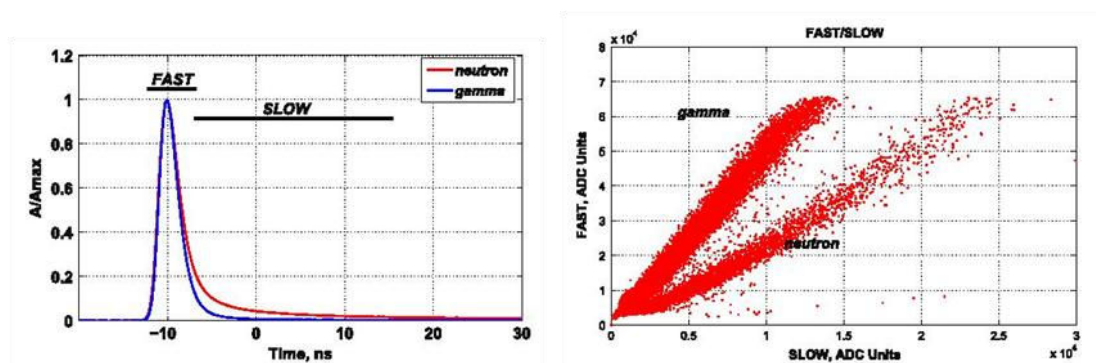


Figure 3.8. PSD observée avec un scintillateur aux cristaux de stilbène, mesure des temps de réponse lumineuse (gauche) et déconvolution 2D des composantes rapide et lente mettant en évidence les composantes neutrons et gammas (droite) (source de radiations ^{252}Cf , 90 coups/s).¹⁰

L'inconvénient majeur de la discrimination neutrons/gammas via un phénomène d'ATT est la perte de 50% des excitons triplets. Ainsi, l'intensité de luminescence de la composante lente est beaucoup plus faible que l'intensité de la composante rapide. Pour augmenter l'intensité lumineuse de la composante lente, l'utilisation de plus de 50% des excitons triplets est nécessaire et sous-entend l'implication de la phosphorescence des dopants luminescents. Grâce à leur(s) centre(s) métallique(s), les complexes organométalliques de métaux de transition présentent un couplage spin-orbite suffisant pour émettre via la phosphorescence et pour cette raison, leur mise en œuvre au sein de scintillateurs plastiques seraient une solution pertinente.

1.1.3. Scintillateurs plastiques incorporant des complexes organométalliques.

Depuis le début des années 2000, les complexes organométalliques sont perçus comme une alternative plausible dans le domaine des scintillateurs plastiques pour une utilisation comme dopant des matrices polymères.^{8d} A ce jour, les complexes d'iridium(III) sont les plus utilisés en raison de leur émission par phosphorescence, de la variabilité de leur longueur d'onde d'émission et de leur stabilité.¹⁴ Campbell et Crone ont préparé des films plastiques minces de 5 μm d'épaisseur de poly(vinylcarbazole) et de poly(vinyltoluène) (Figure 3.9) dopés avec le complexe d'iridium $[\text{Ir}(\text{mppy})_3]$ (**112**) (Figure 3.10).¹⁵ Le dopage en complexe d'iridium(III) varie de 1 à 35% en masse dans le poly(vinyltoluène) et de 0,04 à 10% en

¹⁴ Deaton, J. C.; Castellano, F. N.; Williams, J. A. G.; Baranoff, E.; Wang, Y.; Micheroni, D.; Lin, W.; Winter, A.; Schubert, U. S.; Longhi, E.; De Cola, L.; Henwood, A. F.; Zysman-Colman, E.; Laird, S. E.; Hogan, C. F.; Tso, K. K.-S.; Lo, K. K.-W.; Ramon-Marquez, T.; Main-Suarez, M.; Fernández-Gutiérrez, A.; Fernandez-Sanchez, J. F.; Monos, T. M.; Stephenson, C. R. J.; Kagalwa, H. N.; Chirdon, D. N.; Bernhard, S.; Corbucci, I.; Macchioni, A.; Albrecht, M.; Baranoff, E.; Kumar, P. Iridium(III) in Optoelectronics and Photonics Applications, John Wiley & Sons Ltd.; Eli Zysman-Colman, **2017**.

¹⁵ Campbell, I. H.; Crone, B. K. Appl. Phys. Lett. **2007**, 90, 012117.

masse dans le poly(vinylcarbazole). Ces films fins ont été comparés à des films minces réalisés par spin coating d'une solution du scintillateur plastique commercial EJ-232 (d'Eljen Technologies), qui est constitué d'une matrice poly(vinyltoluène) dopée avec un dérivé oxadiazole. L'intensité des réponses lumineuses augmentent avec le taux de dopage en complexe et les maxima d'intensité ont été mesurés avec des dopages en Ir(III) **112** de respectivement 20% et 4% en masse dans les matrices poly(vinyltoluène) et poly(vinylcarbazole). Les performances lumineuses de ces films minces atteignent un maximum de 30 000 photon.MeV⁻¹ soit 3 fois supérieures aux intensités lumineuses mesurées avec le film fin d'EJ-232.

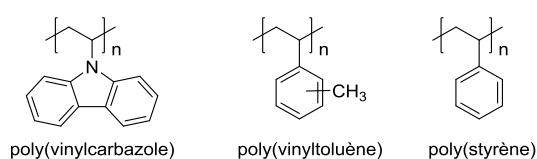


Figure 3.9. Exemples de matrices polymères fréquemment utilisées pour la mise en œuvre de scintillateurs plastiques.

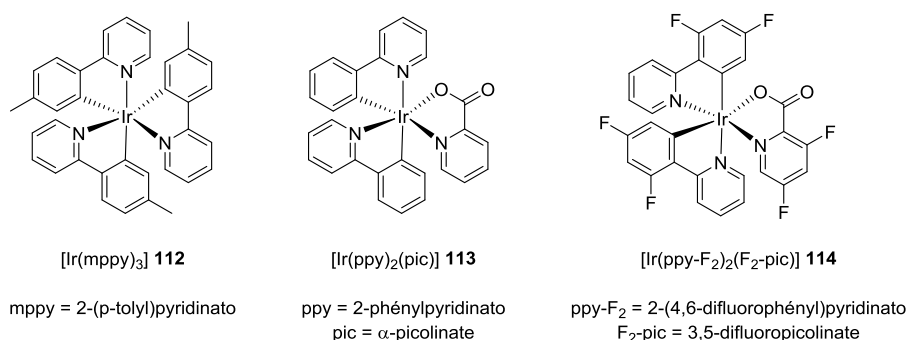


Figure 3.10. Exemples de complexes d'iridium(III) utilisés pour les scintillateurs plastiques.

Cherepy et al. ont décrit un système composé d'une matrice polymère de poly(vinylcarbazole) dopée avec le complexe d'iridium [Ir(ppy)₂(pic)] (**113**) (3% en masse) (Figure 3.10) associé au triphénylphosphine-bismuth (BiPPh₃) (0, 25 ou 40% en masse).¹⁶ De manière générale, le dopage avec des composés dérivés du bismuth entraîne une meilleure détection. Le triphénylbismuth augmenterait la population d'états excités triplets par transferts énergétiques du complexe de bismuth vers la matrice polymère et favoriserait ainsi les transferts de la matrice polymère vers le complexe d'iridium(III). Cependant, le dopage en

¹⁶ Rupert, B. L.; Cherepy, N.; Sturm, B. W.; Sanner, R. D.; Dai, Z.; Payne, S. Bismuth-Loaded Polymer Scintillators for Gamma Ray Spectroscopy. LLNL-PROC-480151, **2011**.

bismuth s'accompagne aussi d'une diminution du rendement de luminescence car le scintillateur devient plus opaque. Le meilleur scintillateur plastique de cette étude est composé de 3% en masse de complexe d'Ir(III) **113** et 40% en masse de BiPPh₃, et présente un rendement de scintillation relatif de 78% par rapport au plastique EJ-208 commercial mais une résolution du signal 25 fois plus importante.

Ces deux exemples montrent que les complexes d'iridium(III) permettraient d'améliorer les rendements de scintillation ou la résolution des signaux de scintillation mais les auteurs ne mentionnent aucun potentiel de discrimination neutrons/gammas de leurs technologies.

Les seuls exemples de discrimination neutrons/gammas grâce à des scintillateurs plastiques incorporant des complexes d'iridium(III) ont été décrits par Feng et al.^{13c,17} Le complexe FIrpic (**114**) (Figure 3.10) a été utilisé dans plusieurs formulations de scintillateurs plastiques dont les matrices, poly(vinylcarbazole) ou poly(styrène), sont dopées avec un fluorophore primaire (fluorène, coumarine ou 9-éthylcarbazole). Le complexe d'iridium(III) **114** joue ici le rôle de fluorophore secondaire. Ainsi, la fluorescence prompte est due au fluorophore primaire (transfert énergétique de type Förster matrice-fluorophore primaire) tandis que la réponse lumineuse lente provient de la phosphorescence du complexe FIrpic (transferts énergétiques de type Dexter matrice-fluorophore primaire puis fluorophore primaire-complexe d'Ir(III)). Le meilleur rendement de scintillation, environ 12 000 ph.MeV⁻¹, a été obtenu avec le scintillateur poly(styrène)/9-éthylcarbazole/FIrpic qui présente aussi un facteur de mérite de PSD de 2,41. Ces performances sont comparables aux scintillateurs commerciaux en terme de rendement de scintillation et tout à fait convenable en terme de facteur de mérite. Le facteur de mérite de PSD a été défini par Zaitseva et al. et transcrit la capacité de discrimination du scintillateur grâce à l'intensité relative des composantes rapide et lente de la scintillation, ainsi que leur séparation temporelle. Tout facteur de mérite supérieur à 1,27 est considéré comme adéquat à une discrimination neutrons/gammas par PSD.^{6d}

Enfin, en 2014, le groupe du Dr. M. Hamel, en collaboration avec notre groupe, a mis en œuvre des scintillateurs plastiques composés d'une matrice poly(styrène) incorporant des complexes d'Ir(III) à un taux de dopage de 0,02-0,05% en masse.¹⁸ Des complexes

¹⁷ Feng, P. L.; Villone, J.; Hattar, K.; Mrowka, S.; Wong, B. M.; Allendorf, M. D.; Doty, F. P. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2012**, 59, 3312–3319.

¹⁸ Sguerra, F.; Marion, R.; Bertrand, G. H. V.; Coulon, R.; Sauvageot, E.; Daniellou, R.; Renaud, J.-L.; Gaillard, S.; Hamel, M. J. *Mater. Chem. C* **2014**, 2, 6125–6133.

d'iridium(III) bis-cyclométallés portant un troisième ligand N^N de type 2,2'-bipyridine, 1,10-phénanthroline ou 2,2'-dipyridylamine (**115**) ont été évalués et comparés à leur analogues à ligand acétylacétonate (acac) (**116**) (Figure 3.11).

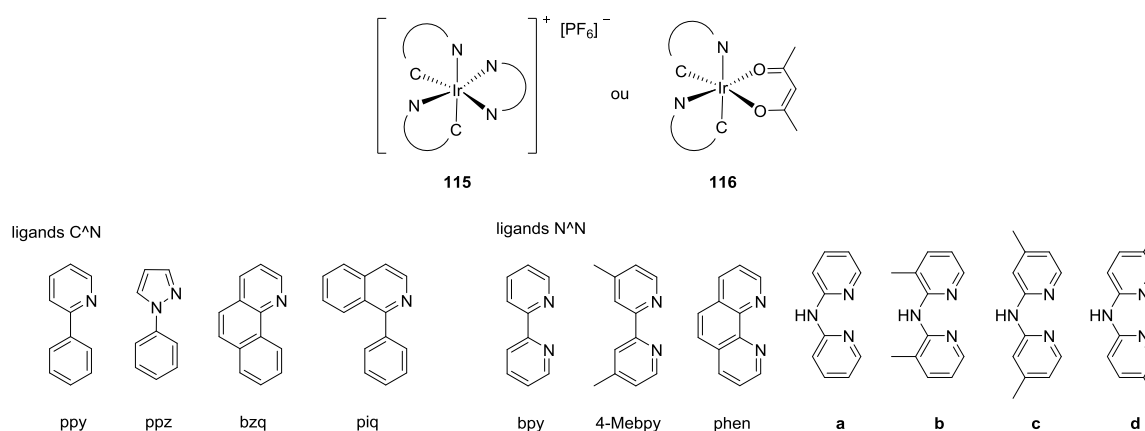


Figure 3.11. Complexes d'iridium(III) utilisés pour la mise en œuvre de scintillateurs par Hamel et al.³³

Cependant, des rendements de scintillation relativement faibles compris entre 400 et 1500 ph.MeV⁻¹ ont été observés avec ces différents scintillateurs. Ces résultats peuvent être expliqués par le faible dopage en complexe d'Ir(III) des matrices. D'autre part, le faible recouvrement spectral entre l'émission de la matrice et l'absorption des complexes d'Ir(III) défavorise les transferts énergétiques matrice-complexe.

Les complexes d'iridium(III) ne sont pas les seuls complexes organométalliques à avoir été étudiés en scintillation. Des complexes d'euprium(III) ont aussi été envisagés comme dopants de matrices polymères pour le développement de scintillateurs plastiques par Adadurov et al..¹⁹ Des films minces de poly(styrène) incorporant 0,5 à 4% en masse du complexe d'euprium(III) [Eu(dbm)₃(phen)] (**117**) ont été préparés. Sous irradiations alpha, ces films minces ont montré une réponse lumineuse croissante avec l'augmentation du dopage en complexe d'euprium(III), atteignant un maximum de 5 650 ph.MeV⁻¹ pour 4% en masse de complexe **117**.^{19a} La détection de particules ionisantes a ensuite été évaluée avec différents complexes d'euprium(III) **118-120** (Figure 3.12) utilisés comme dopants de films minces de poly(styrène). Les meilleures performances en terme d'intensité lumineuse ont été obtenues avec le complexe [Eu(dbm)₃(phen)] (**117**).^{19b} Ce complexe a donc été introduit comme

¹⁹ a) Adadurov, A. F.; Zhmurin, P. N.; Lebedev, V. N.; Kovalenko, V. V. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. **2010**, 621, 354–357. b) Adadurov, A. F.; Zhmurin, P. N.; Lebedev, V. N.; Kovalenko, V. N. Appl. Radiat. Isot. **2011**, 69, 1475–1478. c) Zhmurin, P. N.; Lebedev, V. N.; Adadurov, A. F.; Pereymak, V. N.; Gurkalenko, Y. A. Funct. Mater. **2013**, 20, 500–503. d) Zhmurin, P. N.; Lebedev, V. N.; Adadurov, A. F.; Pereymak, V. N.; Gurkalenko, Y. A. Radiat. Meas. **2014**, 62, 1–5.

fluorophore secondaire (2,0 à 3,5% en masse) dans des matrices poly(styrène) en présence d'un fluorophore primaire, le 1,4-diméthyl-9,10-diphénylanthracène (0,7 à 1,5% en masse) et d'un « décaleur » de longueur d'onde (la 1-phényl-5-(4-méthoxyphényl)-3-(1,8-naphtoylene-1',2'-benzimidazole)-2-pyrazoline) (0,05% en masse). Le « décaleur » de longueur d'onde est utilisé pour permettre un meilleur transfert fluorophore primaire-fluorophore secondaire. Les rendements de scintillation n'ont pas été mentionnés par les auteurs. En revanche, ces scintillateurs permettent la discrimination neutrons/gammas. Des facteurs de mérite de PSD de 1,27 et 1,8 sous des énergies d'irradiation respectives de 0,35 et 2,0 MeV (flux électronique) ont été observés. Malheureusement, ces complexes présentent des temps de vie à l'état excité très longs (de l'ordre de 500 μ s). Un long temps d'exposition aux radiations est nécessaire avant d'obtenir une réponse lumineuse (environ 0,25 s tandis que quelques nanosecondes sont suffisantes pour les scintillateurs commerciaux), ce qui représente un inconvénient majeur pour cette technologie.

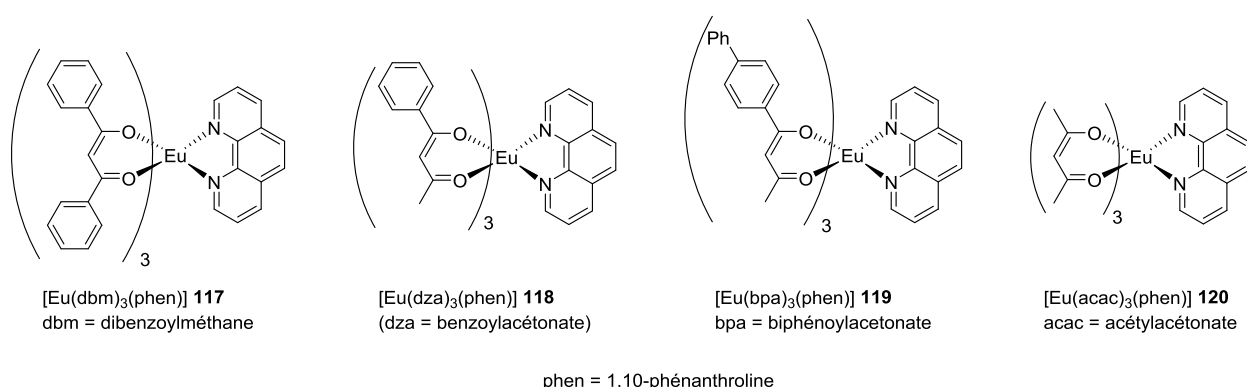


Figure 3.12. Exemples de complexes d'euporium(III) utilisés comme dopants de scintillateurs plastiques.

Pour conclure, les scintillateurs plastiques incorporant des complexes organométalliques de métaux de transition n'ont été que très peu explorés. Cependant les premiers exemples avec les complexes d'iridium(III) et d'euporium(III) mettent en évidence le fort potentiel de ces scintillateurs pour la détection et la discrimination des rayonnements neutroniques et gammas. La phosphorescence des complexes est utilisée comme composante lumineuse lente, permettant de s'affranchir du phénomène d'ATT qui implique la perte de 50% des états excités triplets. Cependant, un fluorophore primaire, voire un « décaleur » de longueur d'onde, sont nécessaires dans les scintillateurs incorporant des complexes organométalliques phosphorescents. Pour s'affranchir de cette formulation complexe, le phénomène de TADF a été envisagé pour la mise en œuvre de scintillateurs plastiques composés d'un seul

fluorophore.²⁰ En effet, grâce à la TADF, la présence d'une fluorescence prompte, due aux états excités singulets, et d'une fluorescence retardée, due aux excitons triplets, au sein de l'émission d'un unique composé est possible. Ceci pourrait permettre la discrimination des neutrons et des gammas si les intensités relatives des deux fluorescences sont assez proches et leur différence temporelle suffisante à leur séparation par PSD. La présence de TADF comme composante de l'émission des complexes de cuivre(I) de formules $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** a pu être mise en évidence (Chap. 2, paragraphe 1.6.). D'autre part, les complexes de formule $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **110a-110p** et **111a-111p** peuvent aussi présenter de la TADF (Chap. 2, paragraphe 2.3.). Ainsi, la mise en œuvre de scintillateurs plastiques dopés avec les complexes **79a-111p** a été envisagée afin d'explorer leur capacités en détection de radiations nucléaires. Ces complexes seront utilisés comme unique dopant dans une matrice polymère afin de tester la capacité du phénomène de TADF dans la discrimination neutrons/gammas.

1.2. Mise en œuvre de plastiques dopés avec les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

1.2.1. Choix des complexes et de la matrice polymère.

La mise en œuvre de scintillateurs plastiques dopés avec les complexes de cuivre(I) demande l'étude préliminaire de plusieurs paramètres. Les complexes de cuivre(I) doivent être choisis en fonction du photomultiplicateur envisagé. Dans notre cas, l'assemblage H7195 d'Hamamatsu est utilisé pour la détection de la scintillation, et le photomultiplicateur présente un domaine de sensibilité situé entre 300 nm et 650 nm, avec un maximum d'efficacité à 420 nm. Les complexes émettant dans le bleu seraient donc les meilleurs candidats pour la préparation des scintillateurs. De plus, le rendement quantique d'émission des complexes doit être le meilleur possible afin d'obtenir une réponse lumineuse en présence d'une faible quantité de particules nucléaires. Le complexe $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{a})][\text{PF}_6]$ (**79a**), notre référence, et le complexe $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{b})][\text{PF}_6]$ (**79b**) (Figure 3.13), émettant respectivement à 463 nm et 453 nm avec des rendements quantiques respectifs de 0,22 et 0,86, ont donc été considérés comme dopants dans un premier temps. Le choix de la matrice polymère doit être réfléchi en terme de transfert énergétique matrice-complexe de cuivre(I). Pour favoriser ce transfert, l'énergie de retour à l'état fondamental de la matrice doit correspondre à l'énergie

²⁰ Menge, P. R. Brevet St Gobain **2014** TADF discrimination.pdf. WO 2015/038861 A1.

d'excitation des complexes. Ainsi, le spectre d'émission de la matrice doit idéalement recouvrir le spectre d'absorption du complexe de cuivre(I) (Figure 3.13). Enfin, la solubilité de ces complexes de cuivre(I) cationiques dans les monomères précurseurs de la matrice est une limitation majeure qui doit être prise en compte.

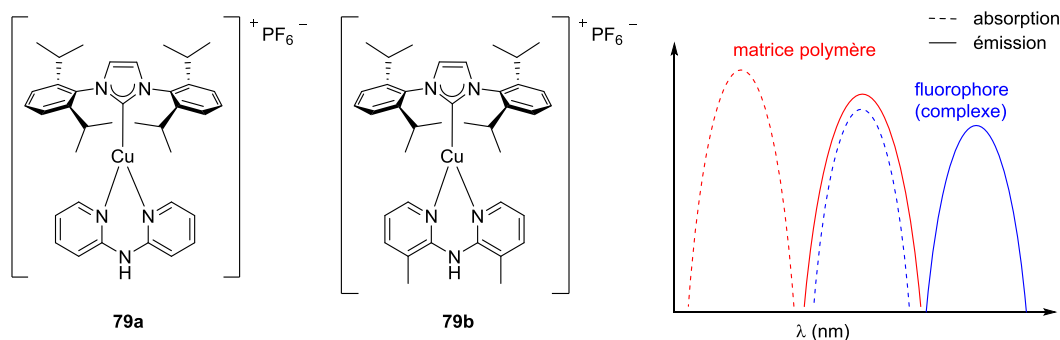


Figure 3.13. Structures des complexes **79a** et **79b** et représentation schématisée du recouvrement idéal entre l'émission de la matrice et l'absorption du complexe de cuivre(I).

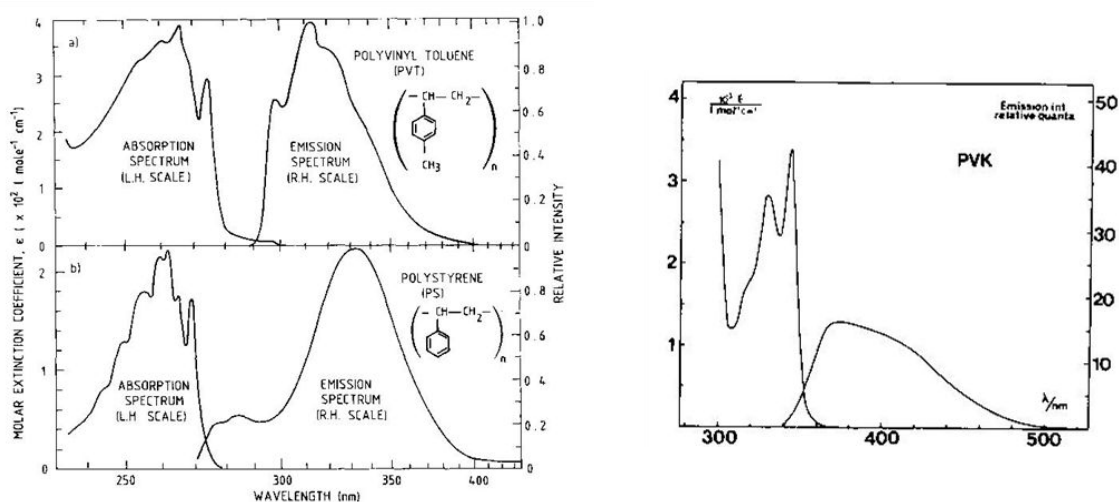


Figure 3.14. Spectres d'absorption et d'émission des matrices polymères envisagées.²¹

Le poly(vinyltoluène) (pVT), le poly(styrène) (pS) et le poly(vinylcarbazole) (pVK) (Figure 3.9) sont les matrices couramment utilisées pour la mise en œuvre de scintillateurs plastiques dopés avec des complexes organométalliques et ont été considérées dans cette étude. Les spectres d'absorption et d'émission des différentes matrices (Figure 3.14) montrent que le pVT et le pS présentent une émission dans l'UV, entre 300 et 370 nm pour le pVT et entre 280 et 370 nm pour le pS.^{21a} En revanche, l'émission du pVK se situe entre 380 et

²¹ a) Destruel, P.; Taufer, M. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. **1989**, 69–77. b) Lawrence Chapoy, L.; Biddle, D. J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett. **1983**, 21, 621–625.

480 nm.^{21b} Les complexes **79a** et **79b** présentent des absorptions situées entre 250 et 320 nm. Un recouvrement spectral serait donc possible dans le cas d'une matrice pVT ou pS mais pas d'une matrice pVK, cette matrice n'a donc pas été utilisée.

La solubilité des complexes **79a** et **79b** a été testée dans les monomères styrène (S) et p-vinyltoluène (VT) et s'est avérée très faible même pour un taux de soluté de 0,1% en masse. L'étude des propriétés photophysiques des complexes **79a**, **105a-109a** et **79b**, **105b-109b** a révélé que les différents anions n'influence pas les propriétés d'absorption et les longueurs d'onde d'émission des complexes (Chap. 2, paragraphe 1.4.1.3. et 1.5.4). Les complexes **105a-109a** et **105b-109b**, analogues des complexes **79a** et **79b** présentant différents contre-ions ont donc été envisagés afin d'obtenir une meilleure solubilité dans les monomères S et VT. Les complexes **109a** et **109b**, aux anions NTf₂⁻, ont montré une meilleure solubilité dans ces monomères. En effet, pour un ajout de 0,1% en masse de complexes dans le styrène ou le p-vinyltoluène, la solubilisation des complexes est totale, cependant dès que le taux de complexe augmente (0,3 ou 0,5% en masse) la solubilisation est partielle à température ambiante. Ces complexes ont toutefois été engagés comme dopant de matrices pS et pVT.

1.2.2. Etude des conditions de polymérisation.

La polymérisation en masse, thermique et sans amorceur, du pVT et du pS a tout d'abord été étudiée avant d'envisager un dopage avec les complexes **109a** et **109b**. La polymérisation du pVT pour la mise en œuvre de scintillateurs plastiques dopés avec des fluorophores organiques avait été étudiée au laboratoire par le Dr. F. Allix dans l'équipe du Dr. N. Phàm. Des pastilles plastiques de pVT avaient été obtenues à partir des monomères, préalablement distillés et dégazés, chauffés dans un tube de verre scellé sous vide à 120 °C jusqu'à ce que l'échantillon soit solide puis à 160 °C pendant 24 heures. N'ayant plus la possibilité d'effectuer la polymérisation dans un tube de verre scellé sous vide en raison de l'absence de souffleur de verre au laboratoire durant cette étude, des tubes de verre scellés avec une capsule en Teflon[®] ont été utilisés comme alternative (Figure 3.15).

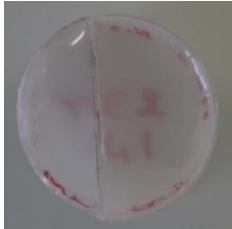


Figure 3.15. Photographie d'un tube de verre scellé avec une capsule de Teflon®.

La polymérisation en masse thermique, sans amorceur du pVT a donc été étudiée en premier lieu. Le VT est préalablement distillé et dégazé 5 fois par la technique de gel sous argon et dégel sous vide statique. Puis le monomère est introduit via une seringue dans le tube de verre préalablement mis sous atmosphère d'argon. Deux modes de chauffage, dans un bloc aluminium et dans une étuve thermostatée, ont été testés en parallèle (Tableau 3.1). Suivant la méthode du Dr. F. Allix, le monomère est chauffé dans un bloc aluminium à 120 °C jusqu'à solidification (environ 8 h) puis la température est augmentée à 160 °C pendant 24 h (Tableau 3.1, entrée 1). La seconde méthode consiste à chauffer le monomère dans une étuve à 120 °C pendant 48 h (Tableau 3.1, entrée 4). Malheureusement, ces temps de polymérisation (32 h ou 48 h) n'ont pas permis l'obtention de pastilles plastiques solides. Le temps de chauffe a donc été étendu pour les deux méthodes à 3 jours, 24 h à 120 °C puis 48 h à 160 °C dans le bloc aluminium (Tableau 3.1, entrée 2) et 120°C pendant 3 jours dans l'étuve (Tableau 3.1, entrée 5). Augmenter le temps de chauffe a permis l'obtention de pastilles de pVT solides via le protocole de chauffage dans le bloc aluminium. Cependant ces pastilles présentaient une légère coloration jaune non souhaitée pour un scintillateur plastique. Un scintillateur plastique doit être le plus transparent et incolore possible afin d'éviter la réflexion des radiations incidentes, ainsi que l'auto-absorption de l'émission des fluorophores. D'autre part, la solidité de la pastille obtenue par chauffage à l'étuve pendant 3 jours n'était pas satisfaisante. Le temps nécessaire à une polymérisation totale dans l'étude à 120 °C (Tableau 3.1, entrées 6-8) a été étudié par RMN du proton du cœur du polymère dissout dans le chloroforme deutéré (Figure 3.16). Le ratio entre l'intégration des signaux caractéristiques du groupement vinyl du monomère et un signal du polymère a été calculé pour des temps de polymérisation de 4, 5 et 6 jours, ce qui permet d'évaluer l'évolution de la polymérisation (Figure 3.16). Ces analyses

montrent que la polymérisation du p-vinyltoluène ne progresse plus après 5 jours à 120 °C dans l'étuve. De plus, l'aspect de la pastille au bout de 5 jours de polymérisation est tout à fait satisfaisant en termes de solidité, de transparence et d'absence de coloration (Tableau 3.1, entrée 7). Un dernier test de polymérisation a été effectué au bloc aluminium pendant 5 jours à 120 °C et les pastilles obtenues par cette méthode étaient opaques (Tableau 3.1, entrée 3). Ce dernier test nous a permis de confirmer que le mode de chauffage dans l'étuve, à l'abri de la lumière, était le plus adéquat à la polymérisation du VT. En effet, la température dans le bloc aluminium est beaucoup plus fluctuante que dans l'étuve, ce qui peut entraîner des variations de la cinétique de polymérisation et conduire à des différences d'aspect du polymère.

Tableau 3.1. Résumé des résultats des tests de polymérisation en masse thermique et sans amorceur du p-vinyltolène.

Entrée	Mode de chauffage	Température (et temps) de polymérisation	Aspect de la pastille
1	Bloc aluminium	120 °C (8 h) puis 160 °C (24 h) (total 32h)	Polymérisation non terminée, pastille molle.
2	Bloc aluminium	120 °C (24 h) puis 160 °C (48h) (total 72 h)	Polymérisation terminée, pastille solide présentant des reflets jaunes. 
3	Bloc aluminium	120 °C (5 jours)	Polymérisation terminée, pastille opaque incolore. 
4	Etuve	120 °C (48 h)	Polymérisation non terminée, pastille molle.
5	Etuve	120 °C (72 h)	Polymérisation non terminée, pastille molle
6	Etuve	120 °C (4 jours)	Polymérisation non terminée, pastille solide et incolore
7	Etuve	120 °C (5 jours)	Polymérisation terminée, pastille solide, transparente et incolore 
8	Etuve	120 °C (6 jours)	Polymérisation terminée, pas d'évolution par rapport à une polymérisation de 5 jours.

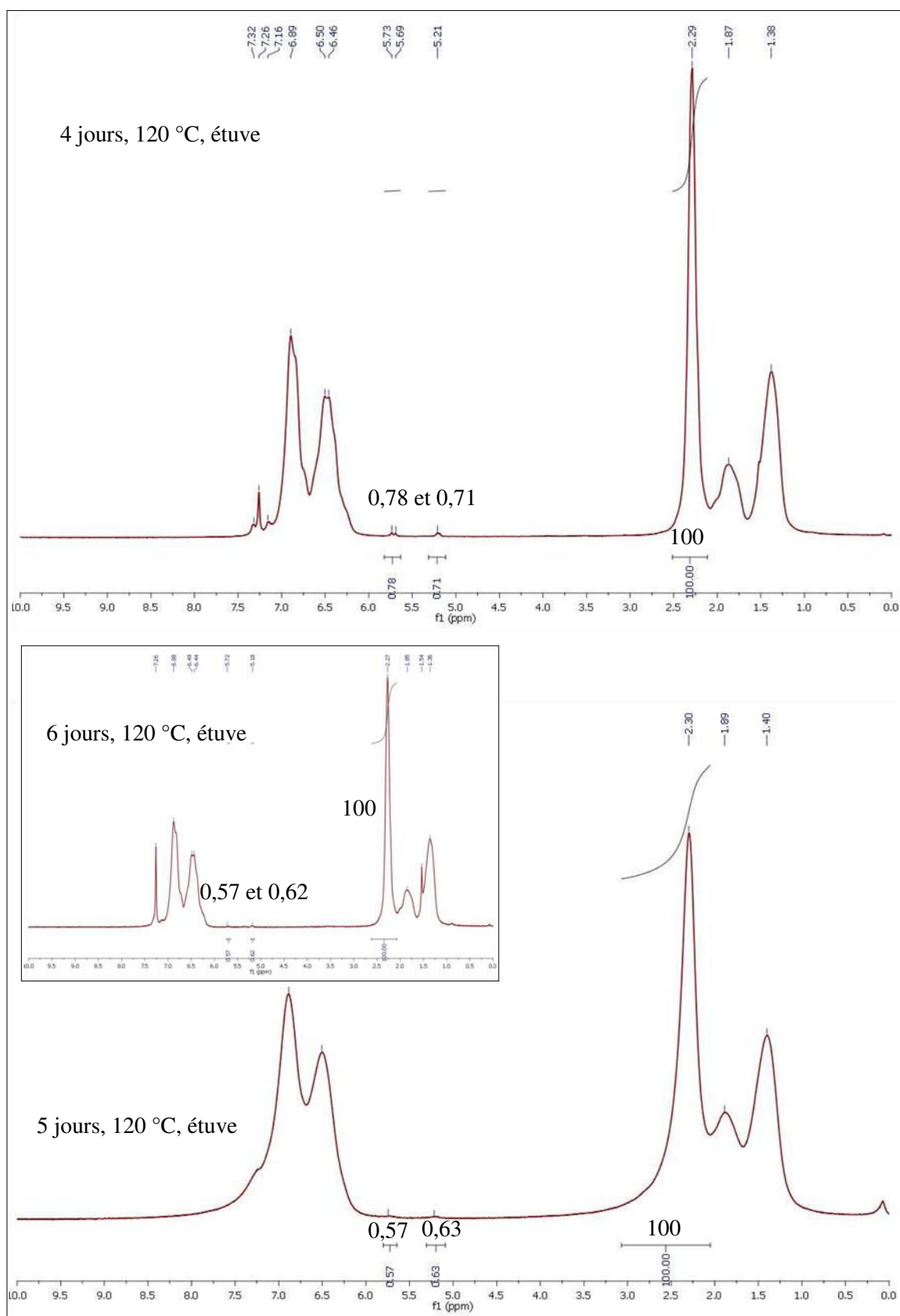


Figure 3.16. Spectres RMN du proton du pVT dans le CDCl_3 , après 4 jours (haut), 5 jours (bas) et 6 jours (encart) de polymérisation à 120 °C dans l'étuve.

Les pastilles de pVT présentait parfois des bulles piégées au sein de la matrice (Figure 3.17). Ce problème est bien connu et résulte de l'effet Trommsdorff, appelé aussi effet de gel.²² Lors de la polymérisation, une augmentation soudaine de la cinétique de réaction entraîne une augmentation importante de la viscosité du milieu et des zones de forte exothermie. Les gaz, initialement contenus dans les monomères ou résultant de la vaporisation des monomères au niveau de ces « points chauds », génèrent des bulles qui ne peuvent plus s'échapper du milieu réactionnel lorsque celui-ci devient trop visqueux. Un dégazage minutieux du monomère par la technique de gel sous argon puis remontée lente à température ambiante sous vide statique, répétée cinq fois, permet de limiter l'apparition des bulles lors de la polymérisation (taux d'échec : 10%).

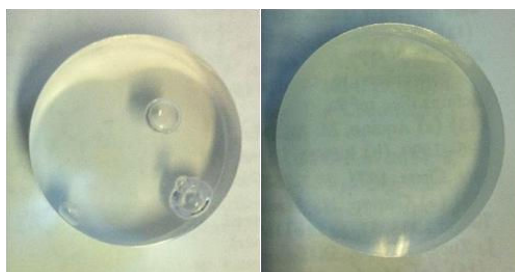


Figure 3.17. Photographies de pastilles de pVT obtenues par polymérisation en masse du p-vinyltoluène dégazé rapidement (gauche) et précautionneusement (droite) par la technique de gel sous argon et dégel sous vide statique.

Suite à cette étude de la polymérisation du p-vinyltoluène, la polymérisation du styrène a été envisagée dans l'étuve à 120 °C et une durée de trois jours s'est avérée suffisante pour une polymérisation complète. Cependant, les pastilles de pS obtenues étaient opaques (Figure 3.18). L'ajout d'un agent de réticulation, le 1,4-diméthacrylate de butanediol (Figure 3.18), à un taux de 20% en masse dans le styrène a permis l'obtention de pastilles solides, transparentes et incolores dans les mêmes conditions de polymérisation (120 °C dans l'étuve durant 3 jours) (Figure 3.18).

²² Trommsdorf, E.; Köhle, H.; Lagally, P. "Zur Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters", **1947**.

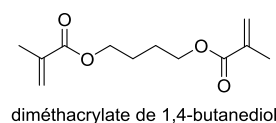
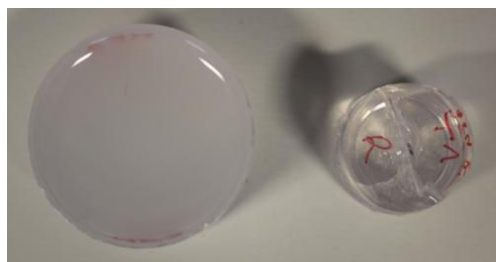


Figure 3.18. Photographie d'une pastille de pS obtenues par polymérisation en masse dans l'étuve à 120 °C pendant 3 jours, sans agent de réticulation (gauche) et d'une pastille de pS avec agent de réticulation (droite) et structure de l'agent de réticulation.

1.2.3. Mise en œuvre de plastiques de pVT et pS dopés avec les complexes **109a** et **109b**.

Après l'optimisation des conditions de polymérisation du pVT et du pS-réticulé, les propriétés d'émission de ces plastiques ont été étudiées. Les spectres d'émission des matrices pVT et pS-réticulé à l'état solide, ainsi que les spectres d'absorption des complexes **109a** et **109b** en poudre ont été superposés afin d'évaluer leur recouvrement spectral et de choisir les meilleurs partenaires pour un transfert énergétique matrice-complexe (Figure 3.19).

Les spectres d'émission des deux matrices, pVT et pS-réticulé, recouvrent en partie la bande d'absorption attribuée au MLCT des complexes **109a** et **109b**, ce qui devrait favoriser un transfert énergétique entre les matrices et les complexes. D'après ces spectres, l'émission des matrices pVT et pS-réticulé s'étend dans le visible (Figure 3.19), ce qui peut être observé sous la lampe UV (365 nm) (Figure 3.20). Si le transfert d'énergie matrice-complexe se produit, la disparition de l'émission dans le violet des pastilles et l'apparition d'une émission bleue devrait être observée sous la lampe UV.

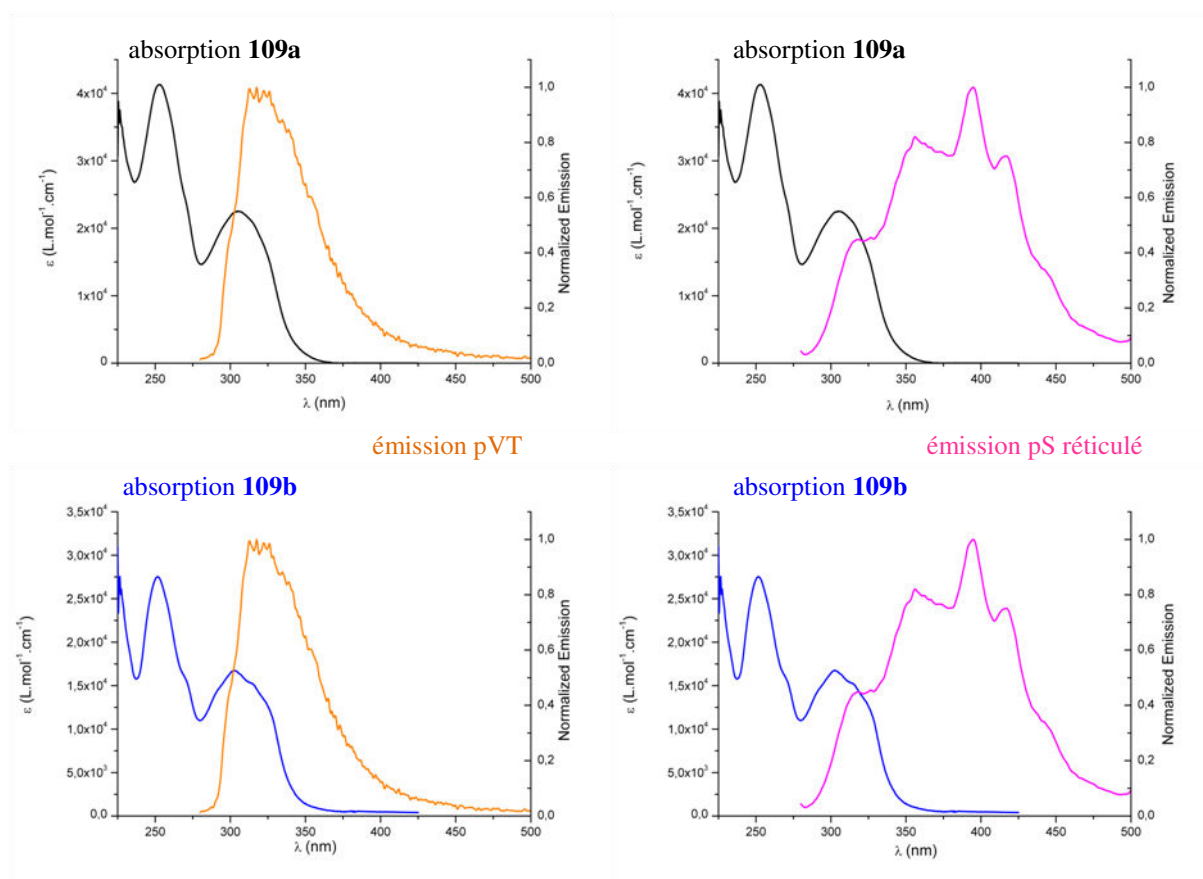


Figure 3.19. Superposition des spectres d'émission des matrices pVT (gauche, orange, $\lambda_{\text{exc}} = 265$ nm) et pS-réticulé (droite, rose, $\lambda_{\text{exc}} = 265$ nm) avec les spectres d'absorption des complexes **109a** (haut, noir) et **109b** (bas, bleu).

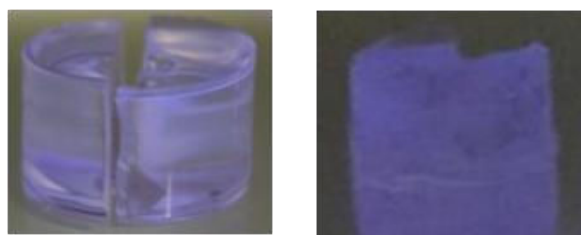


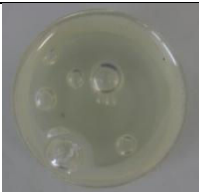
Figure 3.20. Photographie des matrices pVT (gauche) et pS-réticulé (droite) sous lampe UV (365 nm).

Les premières matrices polymères dopées avec les complexes de cuivre(I) **109a** et **109b** ont été élaborées avec un taux de dopage de 0,1% en masse en complexes, permettant une solubilisation complète des complexes dans les monomères p-vinyltoluène et styrène. La polymérisation en masse à 120 °C dans l'étuve pendant 5 jours pour le pVT et 3 jours pour le pS-réticulé ont permis l'obtention de pastilles solides, transparentes mais légèrement colorées jaune (Tableau 3.2). Une irradiation sous une lampe UV (365 nm) des pastilles plastiques dopées permettait, dans une première approche, de voir si elles présentaient une émission grâce aux complexes de cuivre(I). Les pastilles de pVT dopées avec les complexes **109a** et

109b présentent une émission bleue qui semble provenir des complexes de cuivre(I) (Tableau 3.2, entrée 1). Par contre, les pastilles plastiques de pS-réticulé dopées ne présentent aucune émission sous irradiation UV (365 nm), pas même l'émission violette de la matrice non-dopée (Tableau 3.2, entrée 2).

La matrice pVT a donc été choisie pour élaborer des pastilles dopées avec 0,1, 0,4 et 0,8% en masse de complexe **109a** ou **109b** (Tableau 3.2, entrées 3-8). Pour les taux de dopage supérieurs à 0,1%, une coloration forte des pastilles a pu être observée, ce qui inhibe la luminescence des pastilles sous la lampe UV (365 nm) (Tableau 3.2, entrée 4-5, 7-8). Cette coloration pourrait être due à une dégradation des complexes **109a** et **109b** liée à l'instabilité en présence des radicaux formés au cours de la polymérisation de la matrice. Cette hypothèse pourrait expliquer aussi l'absence d'émission des pastilles de pS-réticulé dopées avec les complexes de cuivre(I).

Tableau 3.2. Composition, aspect et émission sous lampe UV (365 nm) des pastilles de pVT et de pS-réticulé obtenues avec les complexes **109a** et **109b** (pastilles de 3g, environ 1 cm d'épaisseur).

Entrée	Composition	Condition de polymérisation	Pastille sous lumière blanche	Pastille sous lampe UV
1	pVT 109b 0,1%	120 °C 5 jours		
2	pS-réticulé 109b 0,1%	120 °C 3 jours		
3	pVT 109a 0,1%	120 °C 5 jours		
4	pVT 109a 0,4%	120 °C 5 jours		
5	pVT 109a 0,8%	120 °C 5 jours		
6	pVT 109b 0,1%	120 °C 5 jours		
7	pVT 109b 0,4%	120 °C 5 jours		
8	pVT 109b 0,8%	120 °C 5 jours		

Les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à 16 électrons ne présentent pas une stabilité suffisante pour la mise en œuvre de scintillateurs plastiques dans les matrices pVT et pS-réticulé. Les complexes à 18 électrons $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ **110a-110p** et **111a-111p** ont donc été considérés comme alternative.

1.3. Mise en œuvre de plastiques dopés avec les complexes

[Cu(P^P)(N^N)][X].

1.3.1. Choix des complexes et de la matrice polymère.

Parmi les complexes tétracoordonnés [Cu(P^P)(N^N)][PF₆] **110a-110p** et **111a-111p**, les complexes **110n**, **111g**, **111l** et **111n** (Figure 3.21) présentent les meilleurs rendements quantiques d'émission à l'état solide, respectivement 0,80, 0,36, 0,35 et 0,45. Les maxima d'émission respectifs de ces complexes sont situés à 460, 493, 458 et 479 nm et correspondent aux longueurs d'onde de détection optimales du photomultiplicateur utilisé pour l'évaluation de la scintillation. Les tentatives de solubilisation de ces complexes dans le p-vinyltoluène à 0,1% en masse ont mis en évidence une meilleure solubilité des complexes **111g** et **111l**, coordonnés au ligand **XantPhos** et dont les ligands N^N portent respectivement des substituants trifluorométhyl sur les pyridines ou une chaîne dodécyle sur l'atome d'azote central.

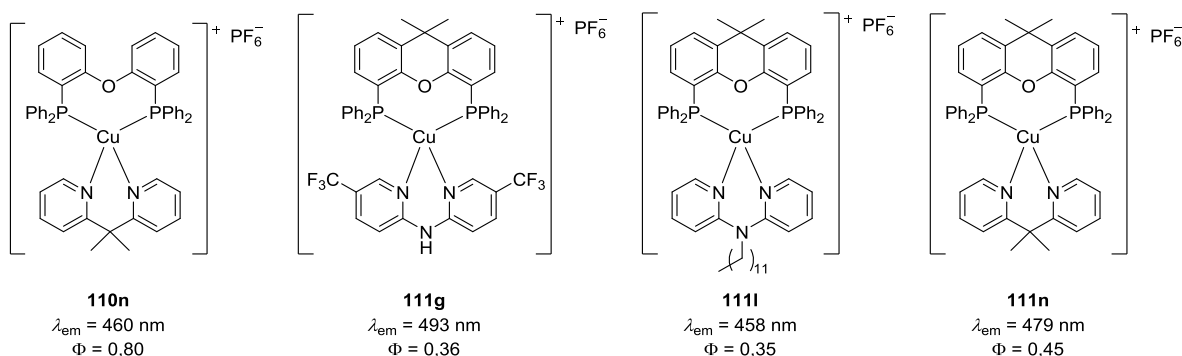


Figure 3.21. Structure des complexes **110n**, **111g**, **111l** et **111n**.

Le spectre d'émission du pVT a été superposé aux spectres d'absorption des complexes **111g** et **111l**. Le recouvrement spectral de la bande d'absorption MLCT des complexes par l'émission de la matrice pVT pourrait permettre un transfert énergétique pVT-complexe **111g** ou **111l** (Figure 3.22). Ces deux complexes ont donc été envisagés dans la mise en œuvre de plastiques pVT dopés.

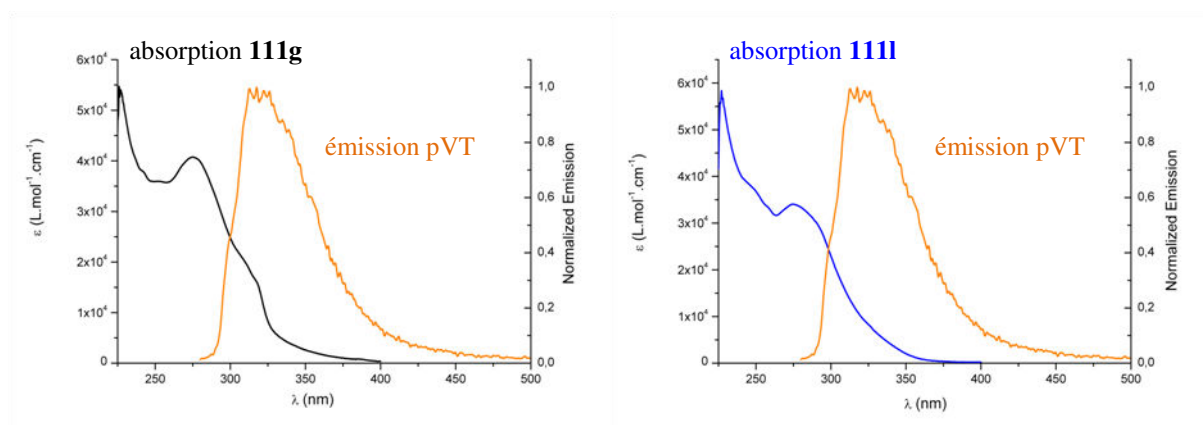
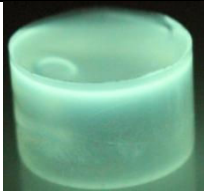
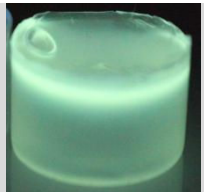


Figure 3.22. Superposition du spectre d'émission de la matrice pVT (orange, $\lambda_{\text{exc}} = 265$ nm) et des spectres d'absorption des complexes **111g** (gauche, noir) et **111l** (droite, bleu).

Des pastilles de pVT dopées avec 0,1% et 0,5% en masse de complexe **111g** ou **111l** ont été obtenues selon les conditions établies lors de l'étude de la polymérisation du pVT dans l'étuve (120 °C, 5 jours, paragraphe 1.2.2.). Ces plastiques sont quasiment incolores, témoignant d'une bonne stabilité des complexes **111g** et **111l** lors de la polymérisation de la matrice, et présentent une émission sous la lampe UV (365 nm) (Tableau 3.3). Cependant, ces pastilles sont légèrement opaques, la solubilité des complexes **111g** et **111l** dans le p-vinyltoluène n'est pas suffisante pour obtenir une bonne transparence du plastique. De plus, pour un dopage de 0,5% en masse de complexe, un dépôt de complexes au fond des pastilles plastiques est observé. Comme le contre-ion NTf_2^- apportait une meilleure solubilité aux complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ dans les monomère VT et S, la préparation des complexes $[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{g})][\text{NTf}_2]$ (**121g**) et $[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{l})][\text{NTf}_2]$ (**121l**) a été envisagée. Cependant, l'échange des anions PF_6^- et NTf_2^- par métathèse d'anion n'a pas été efficace avec ces complexes. La formulation de matrices copolymères a donc été envisagée.

Tableau 3.3. Résumé des résultats obtenus avec des pastilles de pVT dopées avec **111g** et **111l**.

Composition (% en masse)	Aspect de la pastille plastique	Sous lampe UV (365 nm)
pVT 111g 0,1%		
pVT 111g 0,5%		
pVT 111l 0,1%		
pVT 111l 0,5%		

1.3.2. Etude des copolymères dopés avec le complexe **111g**.

Trois monomères, le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (2-HOEtMA) et la 1-vinyl-2-pyrrolidinone (VP) (Figure 3.23), plus polaires que le VT, ont été considérés pour améliorer la solubilité des complexes de cuivre(I) **111g** et **111l** dans la matrice. Afin de choisir le second monomère qui permettrait une meilleure solubilisation des complexes de cuivre(I), des pastilles incorporant 0,5% en masse de complexe **111g** et 1% de monomère secondaire dans le p-vinyltoluène ont été préparées (Tableau 3.4, entrées 2-4). Ces pastilles ont été mises en œuvre selon la procédure décrite précédemment (paragraphe 1.2.1), en prenant soin de distiller et dégazer minutieusement tous les monomères au préalable.

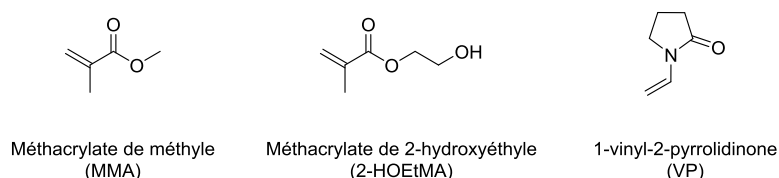
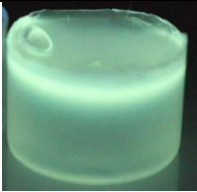
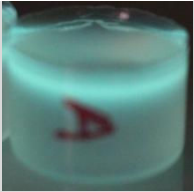
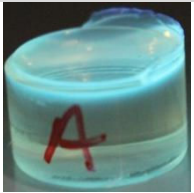
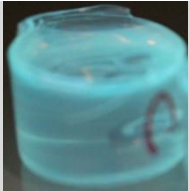
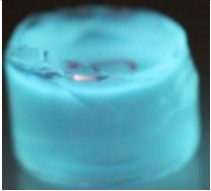
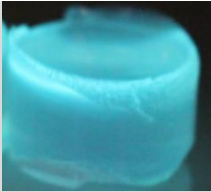


Figure 3.23. Monomères ajoutés au VT pour améliorer la solubilité des complexes **111g** et **111l**.

L'ajout de 1% en masse de MMA permet la solubilisation totale du complexe **111g** dans le mélange de monomères avant la polymérisation. Les pastilles plastiques copolymères pMMA(1%):pVT(99%) dopées présentent une émission bleu-verte sous la lampe UV (365 nm) mais sont opaques (Tableau 3.4, entrée 2). L'ajout de 1% en masse de VP ne permet pas la solubilisation totale du complexe **111g** dans le mélange de monomères. Les plastiques copolymères pVP(1%):pVT(99%) dopés sont fortement colorés (jaune) et ne présentent qu'une faible luminescence sous la lampe UV (365 nm) (Tableau 3.4, entrée 3). Enfin, ajouter 1% en masse de 2-HOEtMA permet la solubilisation du complexe **111g** dans les monomères avant la polymérisation. Les pastilles de copolymère p2-HOEtMA(1%):pVT(99%) dopées présentent une très bonne transparence et émettent sous irradiation UV (365 nm) (Tableau 3.4, entrée 4). Ce dernier monomère a donc été choisi pour améliorer la solubilité des complexes **111g** et **111l** dans la matrice polymère. Des pastilles copolymère dopées avec 0,5% en masse de **111g** et 2, 3, 4 et 5% de 2-HOEtMA ont ensuite été préparées afin d'évaluer la quantité maximale de second monomère qui peut être introduite sans impacter les propriétés de la matrice. Toutes les pastilles présentent une transparence et une solidité satisfaisante ainsi qu'une émission sous lampe UV (365 nm). Cependant, une légère coloration jaune de la pastille est observée à partir de 3% en masse de 2-HOEtMA dans la matrice (Tableau 3.4, entrées 6-8). La matrice copolymère p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) a donc été choisie pour la mise en œuvre de pastilles plastiques dopées avec les complexes **111g** et **111l**.

Tableau 3.4. Résumé des résultats obtenus avec des pastilles de copolymère dopées avec **111g** (0,5% en masse).

Entrée	Composition (% en masse)	Aspect de la pastille plastique	Sous lampe UV (365 nm)
1	pVT(100%) 111g 0,5%		
2	pMMA(1%)-pVT(99%) 111g 0,5%		
3	pVP(1%)-pVT(99%) 111g 0,5%		
4	p2-HOEtMA(1%)-pVT(99%) 111g 0,5%		
5	p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) 11g 0,5%		
6	p2-HOEtMA(3%)-pVT(97%) 111g 0,5%		
7	p2-HOEtMA(4%)-pVT(96%) 111g 0,5%		
8	p2-HOEtMA(5%)-pVT(95%) 111g 0,5%		

Une pastille plastique de copolymère p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) non dopée a été préparée afin d'étudier ses propriétés photophysiques et d'évaluer le recouvrement de son spectre d'émission avec les spectres d'absorption des complexes **111g** et **111l**. L'absorption de la matrice a été mesurée en solution dans le dichlorométhane (coeaux du cœur du polymère dissouts, $c = 1 \text{ mg/mL}$) par spectroscopie UV-visible et présente deux maxima locaux à 228 et 265 nm. La matrice présente une émission dans le visible sous la lampe UV (365 nm) et le maximum d'émission à l'état solide, mesuré par irradiation frontale du plastique, est situé à 342 nm sous excitation à 265 nm (Figure 3.24). L'émission de cette matrice a aussi été mesurée sous une excitation à 315 nm, longueur d'onde correspondant à la bande d'absorption MLCT des complexes **111g** et **111l**. Un déplacement bathochrome du spectre d'émission a pu être observé par rapport au spectre mesuré sous une excitation à 265 nm (Figure 3.24). Le spectre d'absorption de la matrice semble donc se prolonger jusqu'à 315 nm et les espèces excitées sous les longueurs d'onde d'excitation 265 nm et 315 nm semblent différentes. Ce phénomène n'avait pas été observé pour la matrice pVT qui présente le même spectre d'émission quel que soit la longueur d'onde d'excitation, et pourrait s'expliquer par la présence des deux monomères dans la matrice. Enfin, un recouvrement spectral de la bande d'absorption MLCT des complexes **111g** et **111l**, située entre 300 et 360 nm, par l'émission de cette nouvelle matrice est observée. Le transfert énergétique matrice-complexe peut ainsi être possible lors de l'excitation du système (Figure 3.25).

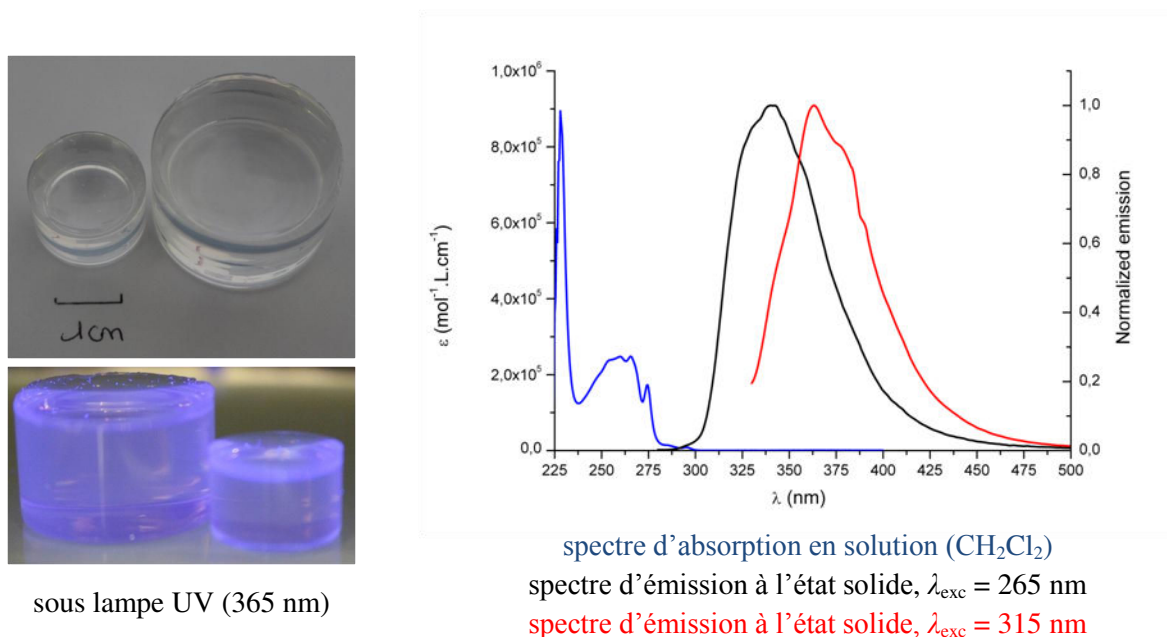


Figure 3.24. Photographies des plastiques copolymères p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) et leurs spectres d'absorption et d'émission.

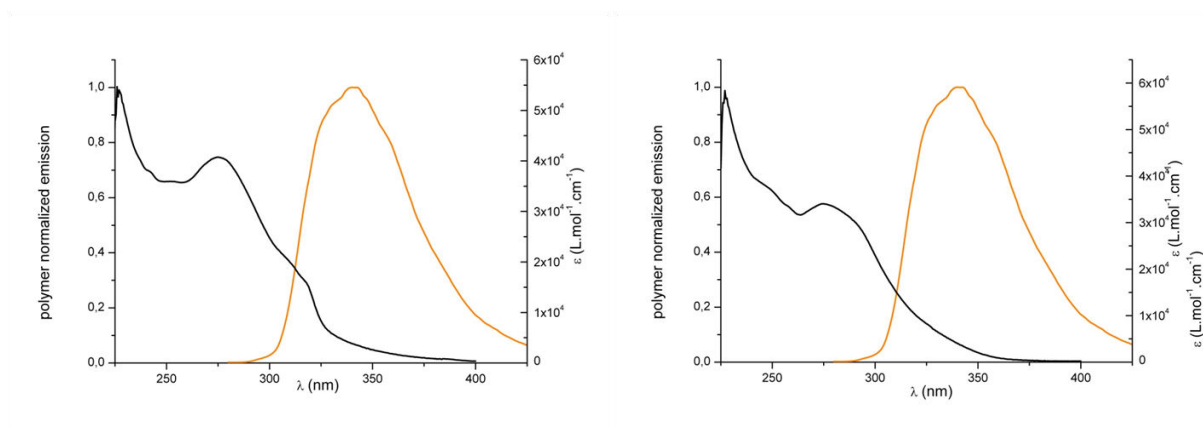


Figure 3.25. Superposition des spectres d'émission de la matrice copolymère p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) (orange, $\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$) et des spectres d'absorption (noir) des complexes **111g** (gauche) et **111l** (droite).

1.3.3. Préparation et étude photophysique des plastiques copolymères dopés avec les complexes **111g** et **111l**.

Des pastilles plastiques copolymère p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) dopées avec les complexes **111g** et **111l** à des taux de 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 et 1% en masse ont été préparées par polymérisation en masse à 120 °C pendant 5 jours et polies afin d'obtenir des pastilles aux faces planes et transparentes (Figure 3.26 et 3.27).

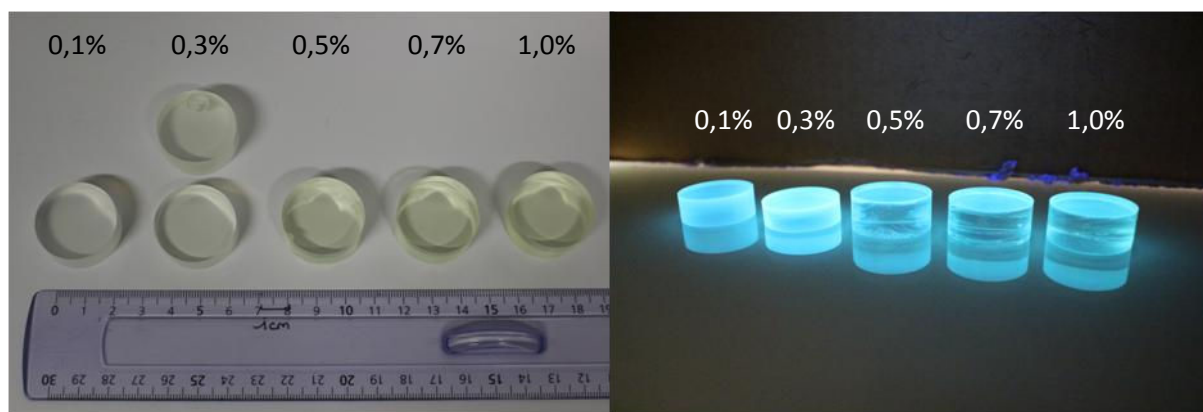


Figure 3.26. Photographies des pastilles de p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) dopées avec les complexes **111g** sous lumière naturelle (gauche) et sous lampe UV (365 nm) (droite).

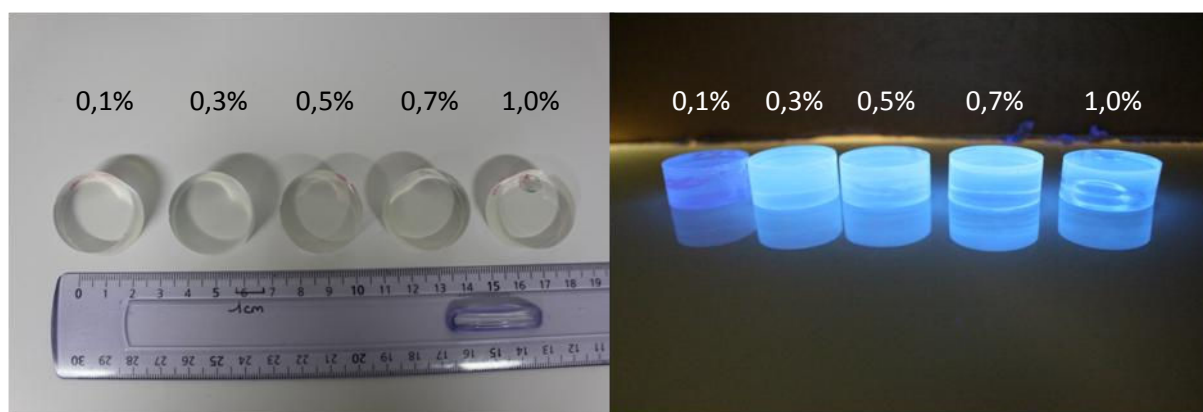


Figure 3.27. Photographies des pastilles de p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) dopées avec les complexes **111I** sous lumière naturelle (gauche) et sous lampe UV (365 nm) (droite).

Les spectres d'émission des pastilles plastiques à l'état solide ont été mesurés par irradiation frontale, sous deux longueurs d'onde d'excitation : 275 nm, correspondant à la dernière bande d'absorption de la matrice polymère, et 315 nm correspondant à la bande d'absorption de la MLCT des complexes **111g** et **111I** (Figures 3.28-3.31).

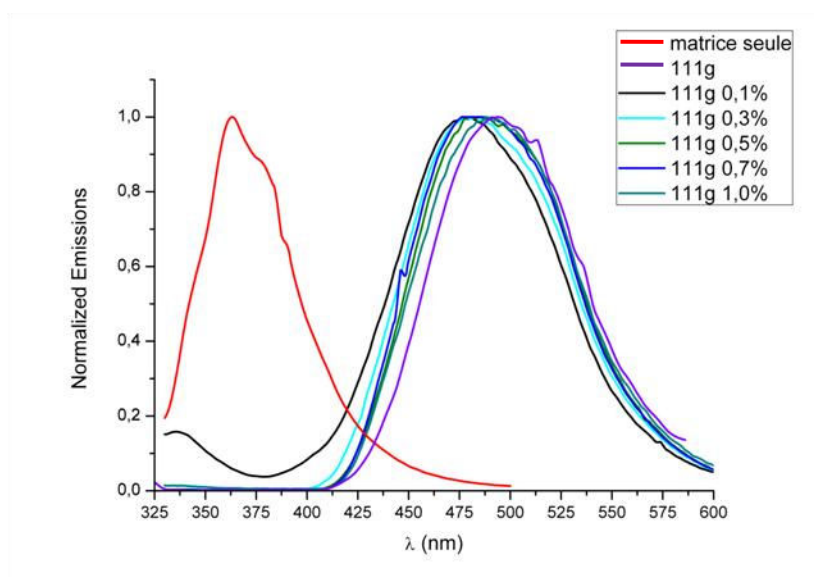


Figure 3.28. Spectres d'émission de la matrice polymère non dopée, des matrices dopées avec **111g** à des taux de 0,1 à 1,0% en masse et du complexe **111g** en poudre ($\lambda_{\text{exc}} = 315$ nm).

Dans le cas des pastilles dopées avec le complexe **111g**, lorsque la longueur d'onde d'excitation est fixée à 315 nm, les spectres d'émission mesurés se superposent au spectre d'émission du complexe en poudre (Figure 3.28). Ainsi, seule l'émission du complexe est observée pour les pastilles dopées à des taux de 0,3 à 1,0% en masse. L'émission de la

matrice pour une excitation à 315 nm n'est observée que faiblement dans le cas d'un dopage de 0,1% en masse de complexe **111g** (Figure 3.28). Le complexe **111g** présente donc les mêmes propriétés d'absorption et d'émission en matrice polymère qu'en poudre.

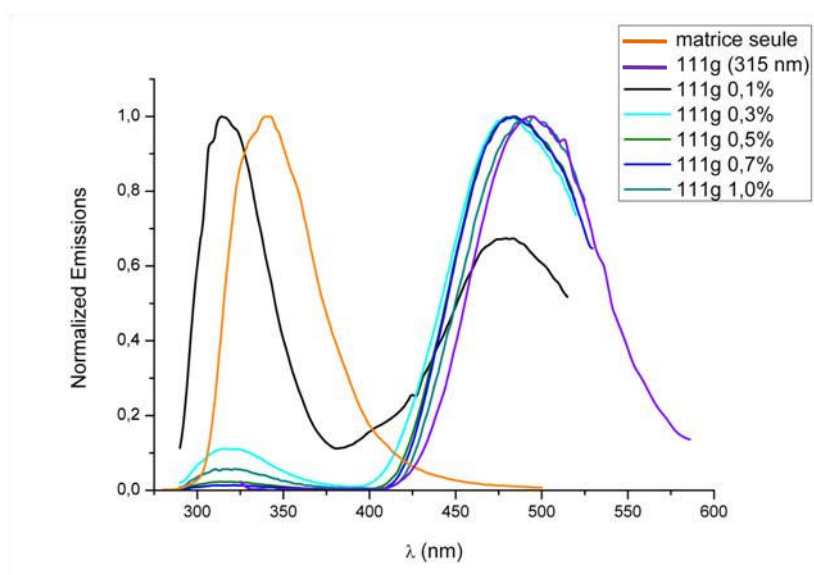


Figure 3.29. Spectres d'émission de la matrice polymère non dopée, des matrices dopées avec **111g** à des taux de 0,1 à 1,0% en masse ($\lambda_{\text{exc}} = 275$ nm) et du complexe **111g** en poudre ($\lambda_{\text{exc}} = 315$ nm).

D'autre part, lors d'une excitation à 275 nm, les spectres d'émission mesurés sur les pastilles dopées avec le complexe **111g** présentent deux composantes dont les intensités relatives varient selon le taux de dopage en complexe **111g** (Figure 3.29). La première composante de l'émission, située vers 320 nm, correspond à l'émission de la matrice. La seconde composante se superpose à l'émission du complexe **111g** en poudre sous excitation à 315 nm. L'intensité relative de la première composante par rapport à la seconde diminue drastiquement lorsque le taux de dopage augmente de 0,1 à 0,3, 0,5 ou 0,7% (Figure 3.29). De manière étonnante, une légère augmentation de la composante d'émission de la matrice est observée pour un taux de dopage de 1,0% par rapport aux dopages de 0,5 et 0,7% (Figure 3.29). Ces spectres d'émission semblent indiquer un transfert énergétique de la matrice vers le complexe **111g**.

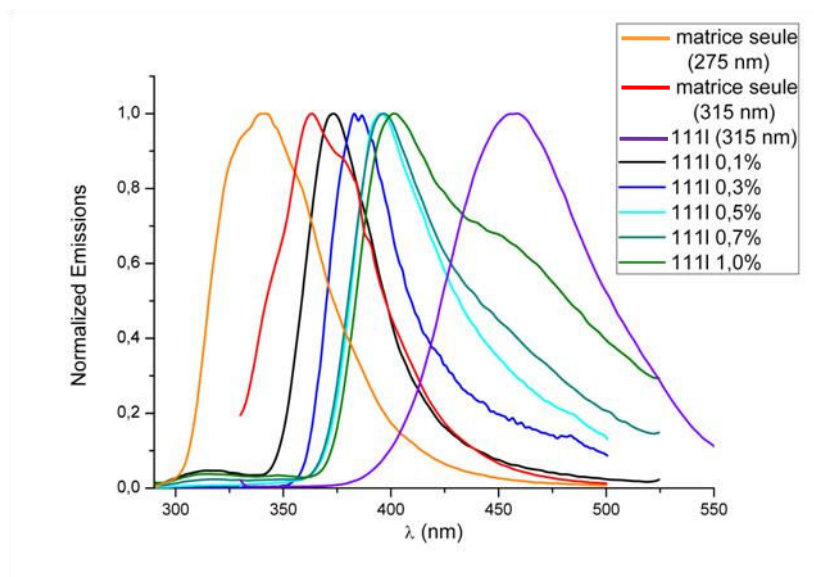


Figure 3.30. Spectres d'émission de la matrice polymère non dopée, des matrices dopées avec **111I** à des taux de 0,1 à 1,0% en masse ($\lambda_{exc} = 275$ nm) et du complexe **111I** en poudre ($\lambda_{exc} = 315$ nm).

Les spectres d'émission des pastilles dopées avec le complexe **111I** montrent également des variations en fonction du taux de dopage en complexe. Lors d'une excitation à 275 nm, le maximum d'émission ne correspond ni à l'émission de la matrice non dopée, ni à l'émission du complexe **111I** (Figure 3.30). De plus, le maximum d'émission subit un déplacement bathochrome d'autant plus important que le taux de dopage en complexe **111I** augmente. Ce phénomène semble indiquer une modification des propriétés d'émission de la matrice en présence du complexe **111I**. Enfin, l'émission des pastilles aux plus forts taux de dopage (0,5, 0,7 et 1,0%) présente une seconde composante correspondant à l'émission du complexe **111I**. Un taux de dopage minimum de 0,5% semble donc nécessaire à l'observation de l'émission du complexe lors de l'excitation de la matrice. Ce résultat indique que le transfert énergétique matrice-complexe **111I** serait possible.

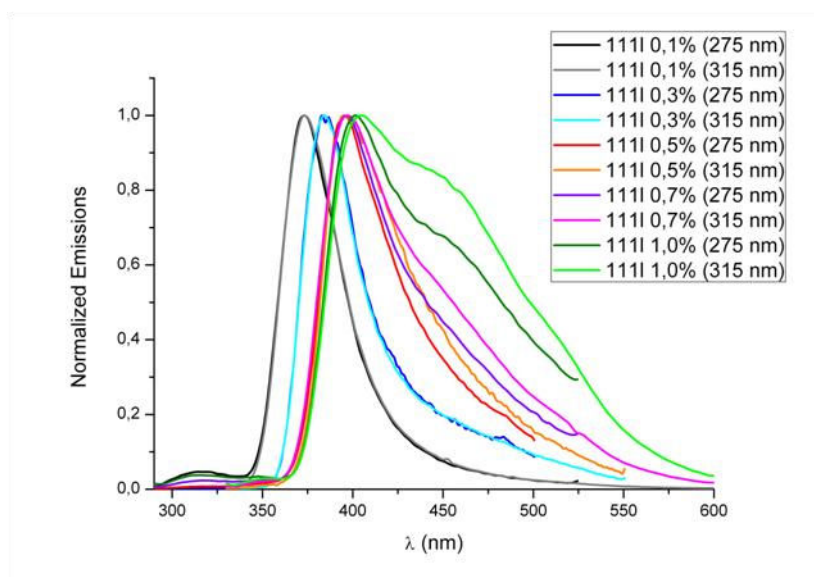


Figure 3.31. Spectres d'émission des matrices dopées avec **111I** à des taux de 0,1 à 1,0% en masse pour des λ_{exc} de 275 nm et 315 nm.

Lors d'une excitation à 315 nm, les spectres d'émission mesurés sont identiques à ceux obtenus pour une excitation à 275 nm pour des taux de dopage de 0,1 à 0,3% en complexe **111I**. Pour les taux de dopage de 0,7 à 1,0%, l'intensité de la composante d'émission due au complexe **111I** augmente. Cette augmentation pourrait provenir de l'excitation directe du complexe sans transfert énergétique complexe-matrice (Figure 3.31).

Les temps de vie des états excités des pastilles plastiques p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) dopées avec les complexes **111g** et **111I** ont été mesurés. Deux longueurs d'onde d'excitation ont été considérées, 290 nm, afin d'exciter la matrice polymère, et 310 nm, correspondant à la bande d'absorption MLCT des complexes **111g** et **111I** (Tableau 3.5). Pour chacune des longueurs d'onde d'excitation, les déclin de luminescence aux longueurs d'onde d'émission de la matrice (340 nm) et des complexes **111g** et **111I** (respectivement 493 et 458 nm) ont été mesurés et ajusté par des courbes mono-exponentielles ou bi-exponentielles.

Suite à l'excitation des pastilles à 290 nm, une décroissance rapide peut être mesurée pour une longueur d'onde d'émission de 340 nm, correspondant à l'émission de la matrice. Les pastilles dopées avec le complexe **111g** présente un déclin de luminescence rapide caractérisé par des τ d'environ 2,5 et 12 ns (Tableau 3.5 et Figure 3.32, a). Le τ de la composante rapide

des pastilles dopées avec **111l** varient selon le taux de dopage entre 4,2 et 9,4 ns (Tableau 3.5 et Figure 3.32, c). Ces valeurs sont légèrement plus faibles que le τ mesuré dans les mêmes conditions pour une pastille plastique de p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) non dopée ($\tau = 13$ ns).

Tableau 3.5. Temps de vie des états excités de la matrice p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) non dopée, des complexes **111g** et **111l** en poudre, ainsi que des pastilles plastiques p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) dopées avec **111g** et **111l**.

Echantillon		τ	
		$\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}^a ; 310 \text{ nm}^b$	
		τ rapide ^a (ns)	τ lent (μs)
p2-HOEtMA(2%)-pVT(98%) non dopé		13	-
111g en poudre		-	39 ^b
Pastilles de p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopées avec 111g	0,1 % en masse	9,4	12,7 ^a ; 12,7 ^b
	0,3 % en masse	2,8 (49%), 12,5 (51%)	12,6 ^a ; 12,2 μs^b
	0,5 % en masse	2,5 (47%), 12,5 (53%)	13,0 ^a ; 14,5 ^b
	0,7 % en masse	2,2 (50%), 9,5 (50%)	12,2 ^a ; 13,5 ^b
	1,0 % en masse	2,5 (63%), 11,0 (37%)	11,0 (50%), 37,0 (50%) ^a ; 10,2 (50%), 34,7 (50%) ^b
111l en poudre			11 μs^b
Pastilles de p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopées avec 111l	0,1 % en masse	9,5	14,1 ^a ; 16,4 ^b
	0,3 % en masse	1,7 (41%), 9,7 (59%)	11 ^a ; 16 ^b
	0,5 % en masse	4,2 (67%), 46,6 (33%)	24,1 ^a ; 20,9 ^b
	0,7 % en masse	7,6	14,0 ^a ; 15,0 ^b
	1,0 % en masse	4,2	14,1 ^a ; 14,9 ^b

^a irradiation à 290 nm, mesure du τ de la composante rapide de l'émission centrée à 350 nm (matrice) et mesure de la composante plus lente correspondant à l'émission du complexe **111g** (493 nm) ou **111l** (458 nm); ^b irradiation à 310 nm, mesure du τ de la composante plus lente de l'émission correspondant à l'émission du complexe **111g** (493 nm) ou **111l** (458 nm), aucune composante rapide n'a pu être mesurée sous irradiation à 310 nm.

D'autre part, sous la même longueur d'onde d'excitation (290 nm), un déclin d'états excités plus lent peut être mesuré pour des longueurs d'émission de 493 ou 458 nm correspondant aux maxima d'émission des complexes **111g** et **111l**. Les pastilles dopées avec le complexe **111g** présentent un déclin lent pour une longueur d'onde d'émission de 493 nm

avec une constante temporelle d'environ 12,5 μs (Tableau 3.5). Les pastilles dopées avec le complexe **111l** présente un déclin lent pour une longueur d'émission de 458 nm et un τ d'environ 14,0 μs (Tableau 3.5). Des temps de vie quasiment identiques sont mesurés lors de l'excitation des pastilles à 310 nm, soient environ 13 μs pour les pastilles dopées avec **111g** et environ 16 μs pour les pastilles dopées avec **111l** (Tableau 3.5 et Figure 3.32, b et d). Sous excitation à 310 nm, aucune décroissance rapide n'a pu être mesurée pour la longueur d'onde d'émission de la matrice (340 nm). Ces résultats mettent en évidence une différence entre les τ des complexes **111g** et **111l** dans la matrice polymère et ceux mesurés sur les complexes en poudre (respectivement 39 et 11 μs). De plus, l'excitation de la matrice polymère permet la détection de deux composantes lumineuses, une composante rapide de τ d'environ 10 ns à $\lambda_{\text{em}} = 340$ nm, maximum d'émission de la matrice, et une composante lente d'environ 13 à 16 μs aux longueurs d'onde d'émission des complexes **111g** et **111l** (respectivement 493 et 458 nm). Un transfert énergétique entre la matrice et les complexes **111g** et **111l** semble donc se produire.

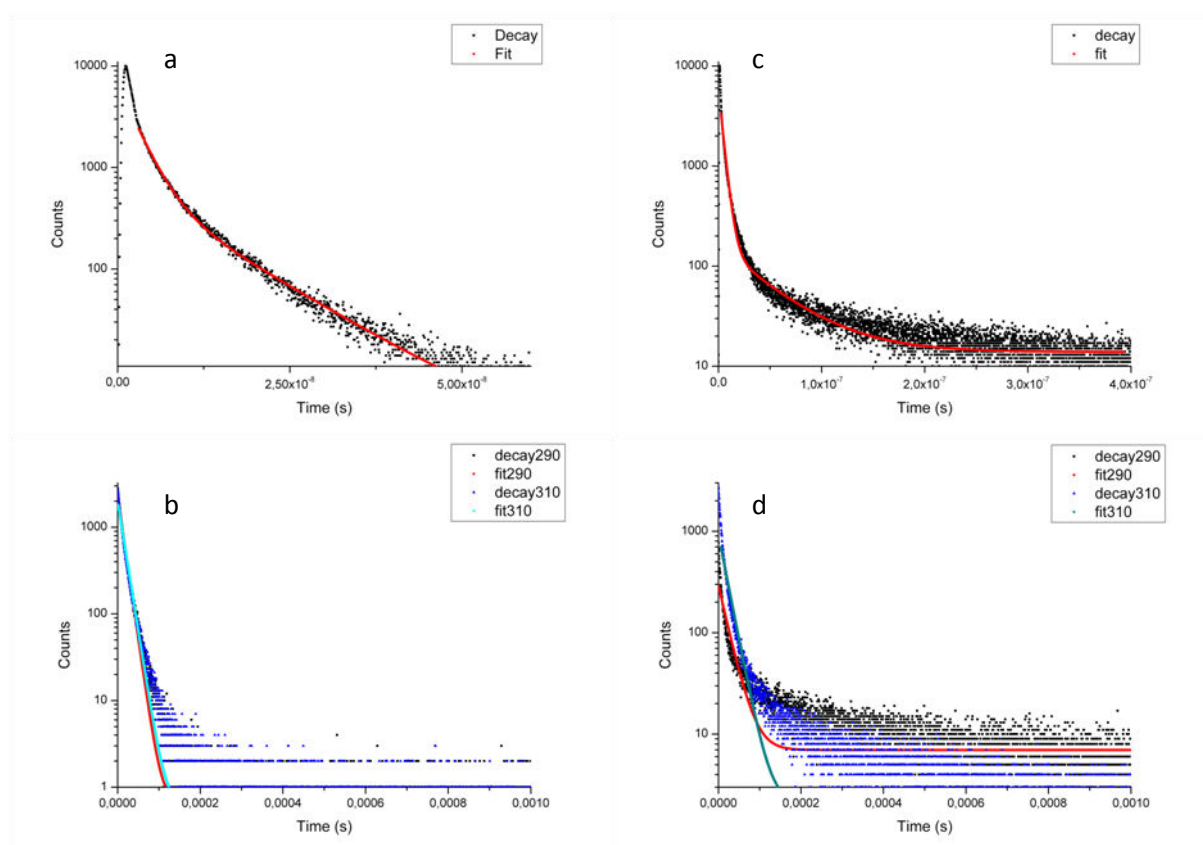


Figure 3.32. Exemples de mesures des temps de vie des états excités rapides (a, c) et lents (b, d) au sein des pastilles p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopées (0,5% en masse) avec **111g** (a, b) et avec **111l** (c, d).

Les spectres d'émission ainsi que les mesures des τ des pastilles de p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopées avec les complexes **111g** et **111l** montrent que le transfert énergétique matrice-complexe semble possible. Ces pastilles plastiques ont donc fait l'objet de tests de scintillation en présence de sources de radiations nucléaires.

1.3.4. Evaluation de la détection neutronique par les plastiques dopés avec les complexes **111g** et **111l**.

La capacité de détection des rayonnements nucléaires des pastilles plastiques p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopées avec les complexes **111g** et **111l** a été évaluée au Laboratoire de Physique Corpusculaire (LPC, Caen) par le Dr. Franck Delauney et le Dr. Marian Pârlog. Les pastilles dopées ainsi qu'une pastille non dopée ont été mise en présence d'une source de césium-137 (^{137}Cs). Le ^{137}Cs est un isotope radioactif au temps de demi-vie d'environ 30,15 ans et qui se désintègre en noyau métastable de baryum-137. Ce dernier atteint un état stable par émission d'un photon gamma (Figure 3.33). La détection des rayonnements gamma a ainsi pu être testée grâce à un système développé au LPC appelé FASTER.²³ Ce système électronique d'acquisition des données en sortie du photomultiplicateur permet l'obtention d'un signal de décroissance lumineuse (Figures 3.34-3.38).

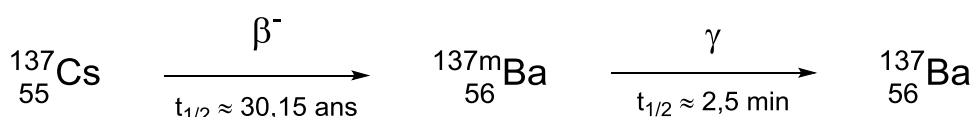


Figure 3.33. Schéma de désintégration du ^{137}Cs .

Des déclin de luminescence ont été mesurés lors de l'exposition des différentes pastilles plastiques p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) non dopée et dopées avec les complexes **111g** et **111l** et sont présentées en figures 3.34-3.38 et en partie expérimentale (partie 10). Un signal de décroissance rapide est mesuré en l'absence de source de radiations nucléaires avec les pastilles p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopées ou non (Figures 3.34 et 3.35). Ce signal est dû

²³ FASTER <http://faster.in2p3.fr/> (accessed Jun 30, 2017).

au « bruit » du photomultiplicateur (PM) dont la photocathode émet spontanément des électrons par agitation thermique. Ce signal a pu être ajusté grâce à une fonction exponentielle dont la constante de temps (τ) est comprise entre 3 et 4 ns selon la présence ou l'absence de la source ^{137}Cs .

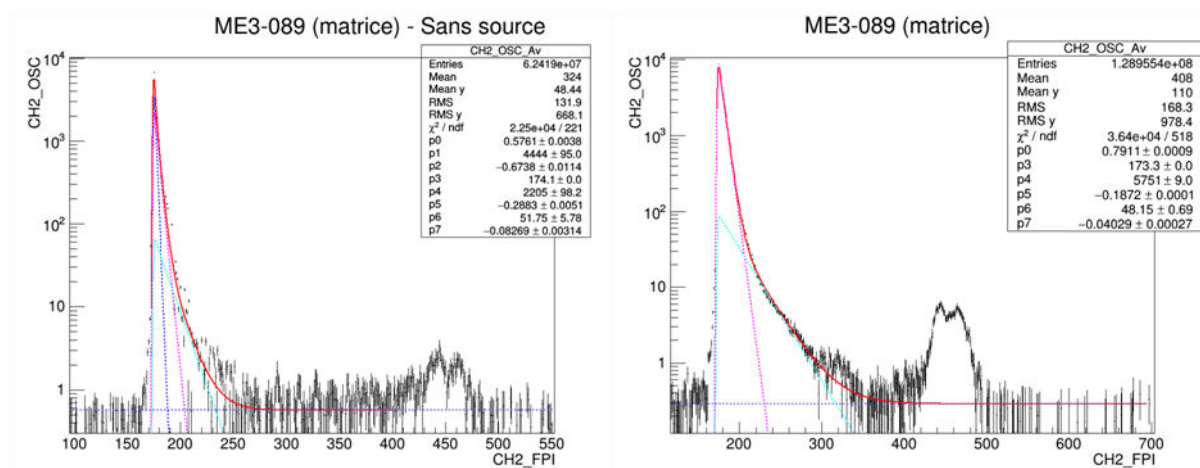


Figure 3.34. Déclins de luminescence mesurés sur le plastique p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) non dopé en l'absence (gauche) et en présence (droite) de ^{137}Cs .

D'une part, en présence de ^{137}Cs , la décroissance mesurée pour le plastique p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) non dopé peut être ajustée par une courbe bi-exponentielle qui donne accès aux constantes temporelles (τ) de 11 ns (96 %) et 50 ns (4%) (Figure 3.34). Ces τ montrent une bonne cohérence avec le τ mesuré par photoluminescence ($\tau = 13$ ns, Tableau 3.6).

D'autre part, les plastiques p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopés avec les complexes **111g** et **111l**, en présence de ^{137}Cs , présentent deux composantes, une rapide de l'ordre de la nanoseconde et une composante lente de l'ordre de 10 μs (Figures 3.36-3.38, Tableau 3.6). En l'absence de ^{137}Cs , aucune composante lente n'est observée, seul le bruit du PM est mesuré (Figure 3.35). Les plastiques dopés avec les complexes **111g** et **111l** présentent donc une scintillation en présence de rayonnements gamma.

L'ajustement des décroissances lumineuses mesurées sur les différents plastiques dopés avec **111g** et **111l** a nécessité l'emploi de plusieurs courbes exponentielles (équations présentées en partie expérimentale, partie 10). Les τ des différentes composantes ainsi que la

proportion de leur contribution par rapport au signal total (en %) sont présentées dans le tableau 3.6.

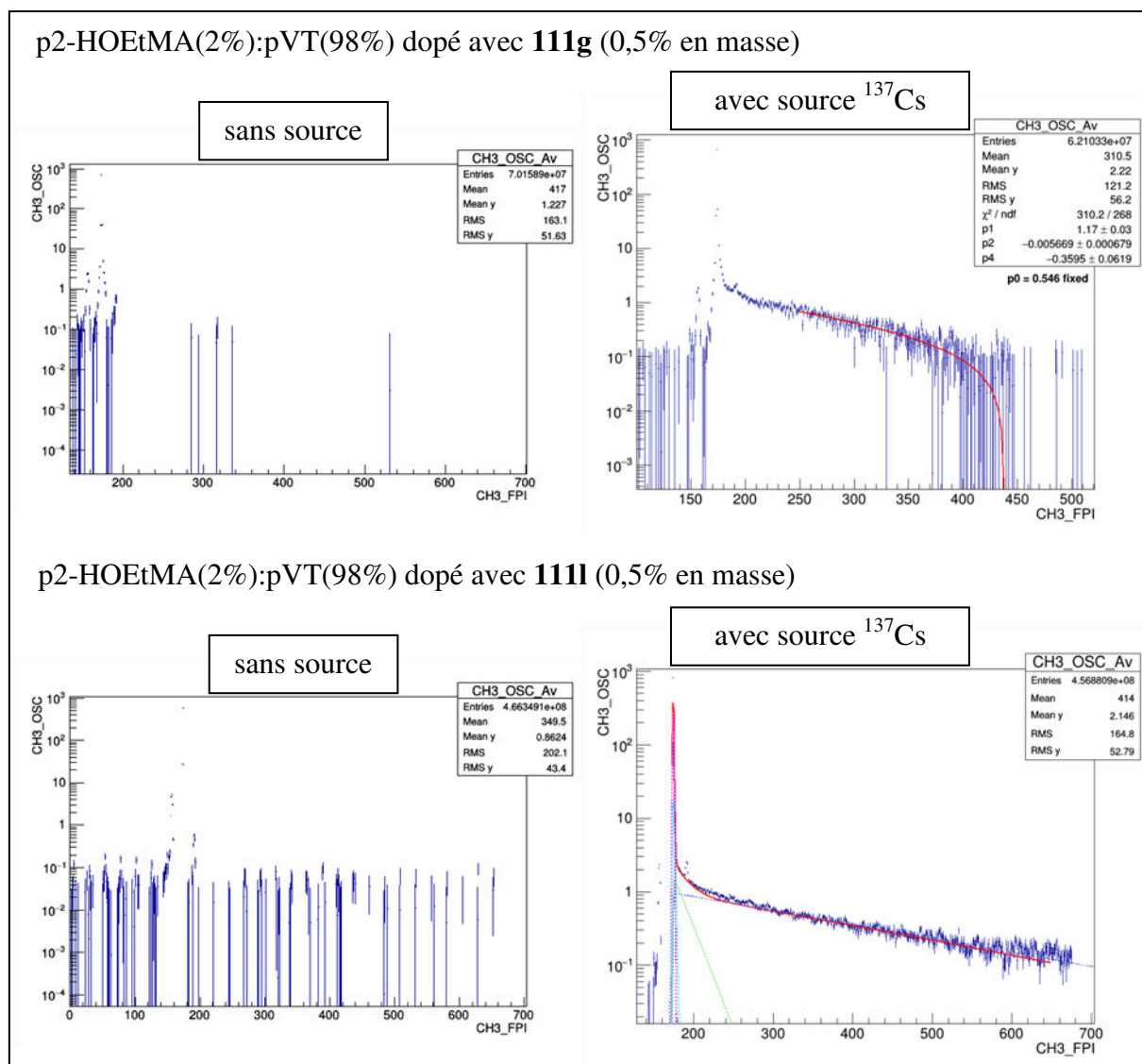


Figure 3.35. Déclins de luminescence mesurés sur les plastiques p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopés avec **111g** (0,5% en masse) (haut) et avec **111l** (0,5% en masse) (bas) en l'absence de source (gauche) et en présence de ^{137}Cs (droite) (échelle 700 = 22 μs).

Concernant les plastiques dopés avec le complexe **111g**, la composante lente de l'émission a pu être ajustée par une courbe exponentielle dont le τ est compris entre 6,2 et 5,1 μs selon le pourcentage de complexe dans la matrice (de 0,1 à 1,0% en masse) (Tableau 3.6, τ_5 , entrées 1-5). La proportion de cette composante lente par rapport au signal total est comprise entre 29% et 43% et ne semble pas dépendre du taux de dopage en masse de complexe **111g** dans la matrice. Pourtant, le τ de l'ordre de la microseconde indique que cette composante doit bien provenir de l'émission du complexe **111g**.

Tableau 3.6. Résultats des ajustements des déclin de luminescence mesurés sur les plastiques p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopés avec **111g** et **111l**.

Entrée	Dopant	% en masse	« Bruit » PM		Emission Matrice		a		a		Emission Complexe Cu(I)	
			τ_1 (ns)	% ₁ ^b	τ_2 (ns)	% ₂ ^b	τ_3 (ns)	% ₃ ^b	τ_4 (ns)	% ₄ ^b	τ_5 (μs)	% ₅ ^b
1	111g	0,1	3,3	24%	8,0	28%	29	3%	571	3%	6,2	43%
2		0,3	4,4	60%	-	-	169	1%	-	-	5,6	39%
3		0,5	4,1	67%	-	-	59	4%	-	-	5,6	29%
4		0,7	4,0	67%	-	-	-	-	1002	4%	5,8	29%
5		1,0	4,2	51%	-	-	-	-	737	8%	5,1	41%
6	111l	0,1	2,6	11%	9,7	69%	27	8%	165	1%	14,6	12%
7		0,3	2,7	20%	8,8	57%	27	7%	454	2%	7,4	15%
8		0,5	2,7	22%	7,8	54%	28	4%	506	2%	7,3	18%
9		0,7	2,6	19%	7,6	53%	29	4%	638	4%	7,7	21%
10		1,0	3,1	24%	6,7	53%	46	2%	492	2%	7,9	20%

^a composante de nature inconnue, qui pourrait correspondre à des transferts énergétiques et/ou des phénomènes de piégeage de luminescence ; ^b pourcentage indiquant la proportion relative d'une composante par rapport au signal total.

L'ajustement de la composante rapide nécessite l'utilisation de plusieurs courbes exponentielles (Figure 3.36, Tableau 3.6). La première exponentielle a une contribution importante (entre 24% et 67% du signal total) et présente des τ compris entre 4,0 et 4,4 ns (Tableau 3.6, τ_1). Cette exponentielle représente le bruit du photomultiplicateur et sa contribution dépend grandement de l'émission de la matrice polymère. En effet, dans le cas du plastique contenant 0,1% en masse de **111g**, la contribution du bruit du PM est nettement plus faible (24%) que dans les cas des plus forts taux de dopage (51%-67%). Comme il avait été observé sur les spectres d'émission de ces plastiques dopés avec **111l**, pour un dopage de 0,1% en masse de **111g**, l'émission de la matrice est fortement visible (Figure 3.29) tandis que pour des dopages de 0,3% à 1,0% l'émission de la matrice est peu intense. Cette émission de la matrice est caractérisée par un τ de l'ordre de 10 ns (Tableau 3.6). Ainsi, au sein du plastique dopé avec 0,1% en masse de **111g**, le déclin ajusté par une exponentielle de constante temporelle $\tau_2 = 8,0$ ns et qui représente 28% du signal total a pu être attribué à l'émission de la matrice (Tableau 3.6, entrée 1). Les deux autres exponentielles utilisées pour l'ajustement de la composante rapide ont des contributions minoritaires (3%) et des τ de 29 et 571 ns (Tableau 3.6, entrée 1, τ_3 et τ_4) et pourraient être attribuées à des transferts énergétiques au sein du plastique ou des piégeages de luminescence.

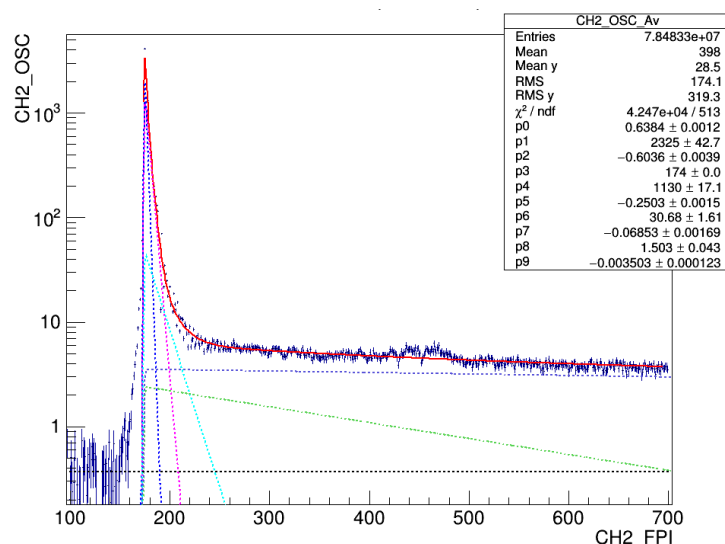


Figure 3.36. Déclin de luminescence mesuré sur le plastique p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopé avec le complexe **111g** (0,1% en masse) et ajustements exponentiels, zoom sur la composante rapide (échelle 700 = 14 ns).

Pour des dopages de 0,3% à 1,0% en masse de **111g**, l'émission de la matrice n'apparaît pas, le bruit du PM est donc la contribution majoritaire de la composante rapide. Cependant,

un autre déclin dont la contribution est faible (entre 1 et 8%) peut être ajusté par une exponentielle de constante temporelle comprise entre 59 ns et 1,0 μ s. De nouveaux, cette contribution minoritaire à la composante rapide de l'émission peut être attribuée à un transfert énergétique ou un piégeage de luminescence (Tableau 3.6, entrées 2-5).

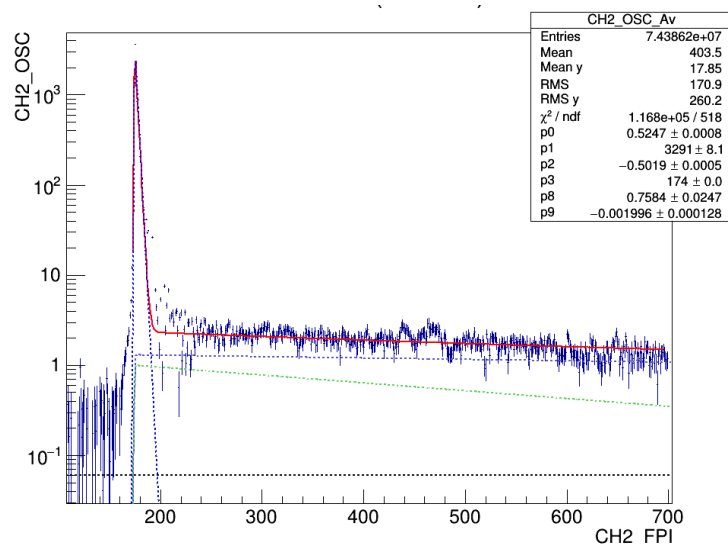


Figure 3.37. Déclin de luminescence mesuré sur le plastique p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopé avec le complexe **111g** (0,7% en masse) et ajustements exponentiels, zoom sur la composante rapide (échelle 700 = 14 ns).

Les plastiques dopés avec le complexe **111l** présentent aussi une scintillation constituée d'une composante rapide et une composante lente (Tableau 3.6, entrées 6-10). De nouveau, la composante rapide est constituée du bruit du PM (τ_1), de l'émission de la matrice (τ_2), ainsi que d'autres phénomènes (τ_3 , τ_4), dont la contribution est faible (de 1% à 8%) et qui peuvent être attribués à des transferts énergétiques ou des piégeages de luminescence. Il est à noter que la contribution du « bruit » du PM est plus faible dans le cas des plastiques dopés avec **111l** par rapport aux plastiques incorporant **111g** (entre 11% et 24% du signal total). Ceci peut être expliqué par la plus grande sensibilité du PM à l'émission de ces plastiques (située entre 375 et 475 nm) par rapport à ceux contenant **111g** (émission comprise entre 450 et 550 nm). Il avait été observé sur les spectres d'émission des plastiques dopés avec **111l** que l'émission de la matrice était toujours visible quel que soit le taux de dopage en complexe (Figure 3.30 et 3.31). Ainsi, le déclin de luminescence ajusté par l'exponentielle de constante de temps τ_2 est attribué à l'émission de la matrice et est toujours présent dans la composante rapide, quel que soit le taux de dopage en **111l**. De plus, la contribution de cette exponentielle diminue avec le taux de dopage (Tableau 3.6, entrées 6-10). Enfin, la composante lente du signal a été ajustée

par une exponentielle et présente un τ compris entre 7,3 et 14,6 μ s. La contribution de cette composante lente augmente avec le taux de dopage en complexe **111l** (de 12% à 21%) (Tableau 3.6, entrées 6-10, Figure 3.38). Cette composante lente est donc due à l'émission du complexe **111l**.

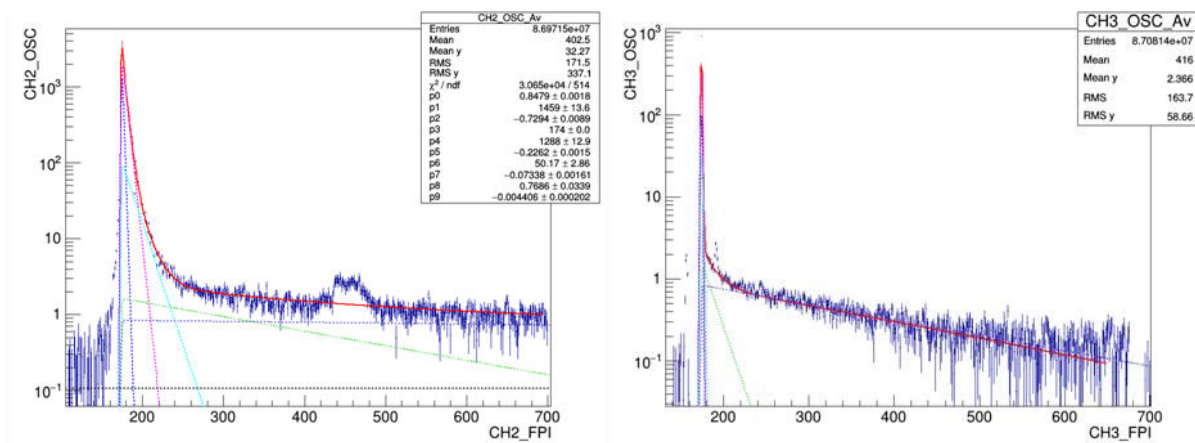


Figure 3.38. Déclins de luminescence mesurés sur le plastique p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopés avec le complexe **111l** (0,7% en masse) et ajustements exponentiels, zoom sur la composante rapide (échelle 700 = 14 ns) (gauche) et signal total (échelle 700 = 22 μ s) (droite).

Ces résultats indiquent donc que la composante lente du signal lumineux mesuré en présence de la source de radiations gamma ^{137}Cs provient bien des complexes de cuivre(I) **111g** et **111l**. Dans le cas des plastiques dopés avec **111g**, le transfert énergétique matrice-complexe semble efficace dès un dopage de 0,3% en masse de **111g** car l'émission de la matrice n'est plus observée dans la composante rapide de la scintillation. D'autre part, le transfert énergétique matrice-complexe **111l** n'est pas aussi efficace car l'émission de la matrice est toujours visible dans la composante rapide de la scintillation quel que soit le taux de dopage en complexe (entre 0,1 et 1,0%).

Tableau 3.7. Rendements de lumière en photons/MeV équivalent électron (ph/MeVee) des scintillateurs plastiques p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) incorporant les complexes **111g** et **111l** (comparaison au scintillateur commercial BC400 de Saint Gobain).

Scintillateur	% de l'intensité lumineuse du BC400	Rendement de lumière (ph/MeVee)
p2-HOEtMA(2%):pVT(98%)/ 111g (0,1%)	2,49	274
p2-HOEtMA(2%):pVT(98%)/ 111g (0,3%)	1,79	197
p2-HOEtMA(2%):pVT(98%)/ 111g (0,5%)	1,51	167
p2-HOEtMA(2%):pVT(98%)/ 111g (0,7%)	1,23	135
p2-HOEtMA(2%):pVT(98%)/ 111g (1,0%)	1,90	209
p2-HOEtMA(2%):pVT(98%)/ 111l (0,1%)	2,77	305
p2-HOEtMA(2%):pVT(98%)/ 111l (0,3%)	2,05	225
p2-HOEtMA(2%):pVT(98%)/ 111l (0,5%)	1,87	206
p2-HOEtMA(2%):pVT(98%)/ 111l (0,7%)	1,98	218
p2-HOEtMA(2%):pVT(98%)/ 111l (1,0%)	1,59	175

De façon à quantifier les photons émis par scintillation par les plastiques p2-HOEtMA(2%):pVT(98%) dopés avec les complexes **111g** et **111l**, l'intégrale des signaux acquis par le système FASTER a été comparée à l'intégrale d'un signal reçu dans les mêmes conditions (source ^{137}Cs , tension aux bornes du PM 2 kV) avec le scintillateur plastique commercial BC400 de Saint Gobain qui émet 11 000 ph/MeVee (Tableau 3.7). Il est à noter que ces valeurs sont des approximations étant donné les différences entre les spectres d'émissions des différents scintillateurs. Les maxima d'émission du BC400 et des plastiques dopés avec **111l** sont assez proches, aux environs de 425 nm, mais les spectres d'émission des plastiques dopés avec **111g**, maxima aux environs de 490 nm, sont très différents de celui du BC400. Ainsi, la sensibilité du PM est différente pour l'émission des scintillateurs comparés. Toutefois, ces approximations mettent en évidence une scintillation en présence de rayonnements gamma faible, de l'ordre de 200 ph/MeVee. Et de façon étonnante, ces performances semblent diminuer avec l'augmentation du taux de dopage en complexe **111g** ou **111l**.

Enfin, des premiers tests de détection neutronique ont été effectués au Grand Accélérateurs National d'Ions Lourds (GANIL) de Caen et aucune différence des signaux de scintillation n'a été observée en présence de neutrons ou de rayonnements gammas seuls. Les scintillateurs plastiques mis en œuvre lors de ces travaux ne permettent donc pas la discrimination neutrons/gamma.

1.4. Conclusion.

Les complexes de cuivre(I) luminescents de formule $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** ont été envisagés comme dopants pour la mise en œuvre de scintillateurs plastiques. La présence de TADF comme composante de l'émission de ces complexes auraient pu permettre la détection et la discrimination des rayonnements neutroniques et gammas. En effet, la présence d'une fluorescence rapide et d'une fluorescence retardée due à la TADF permet d'envisager des plastiques discriminant dopés avec un seul fluorophore.³⁸ Cependant, ces complexes à 16 électrons ne présentaient pas une stabilité suffisante à la préparation de scintillateurs plastiques. Les complexes à 18 électrons $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **110a-110p** et **111a-111p**, supposés plus stables, ont donc été envisagés comme alternative. La formulation d'une matrice polymère p2-HOEtMA:pVT a permis l'obtention de pastilles dopées avec les complexes **111g** et **111l** entre 0,1 et 1,0% en masse qui présente de bonnes propriétés optiques (transparence, absence de couleur). La détection de gammas par ces plastiques a été évaluée en présence d'une source de ^{137}Cs au LPC grâce au système FASTER. Les plastiques présentent une scintillation en présence de rayonnement gammas et cette scintillation est différente selon le complexe de cuivre(I) utilisé. Dans le cas des plastiques dopés avec le complexe **111g**, la scintillation est majoritairement due au complexe **111g**. Dans le cas des plastiques dopés avec le complexe **111l**, la scintillation présente une composante rapide due à l'émission de la matrice et une composante lente due à l'émission du complexe **111l**. D'autre part, les rendements de lumière mesurés en présence de rayonnements gammas sont faibles, de l'ordre de 200 ph/MeV, et ces scintillateurs ne présentent pas de discrimination neutrons/gammas.

Afin d'améliorer les rendements de lumière, l'utilisation de complexes ayant des rendements quantiques plus importants, comme le complexe **110n** ($\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ nm}$, $\Phi = 0,80$), pourraient être envisagés. La formulation d'une nouvelle matrice sera cependant nécessaire car la solubilité du complexe **110n** est faible dans les monomères actuellement utilisés. D'autre part, l'amélioration des transferts énergétiques matrice-complexe entraînerait aussi l'augmentation du rendement de lumière du scintillateur. Pour ce faire, la formulation d'une nouvelle matrice présentant un spectre d'émission centré entre 250 et 320 nm (zone d'absorption des complexes de cuivre(I) émettant dans le bleu) doit être envisagée.

2. Application des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ aux Cellules Electrochimiques Electroluminescentes (LECs).

2.1. Introduction

2.1.1. Les LECs, origine et structure.

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle et l'invention de la lampe à incandescence, l'homme s'éclaire majoritairement grâce à l'électricité. Durant le XX^{ème} siècle, différents systèmes d'éclairages de plus en plus performants ont été mis au point comme les tubes néons, les lampes halogènes ou les lampes à vapeur de sodium (Figure 3.39). Cependant, la lumière visible produite par tous ces systèmes n'est qu'un sous produit et la majeure partie de l'énergie électrique fournie est perdue sous forme de chaleur (rayonnements Infra-Rouge).

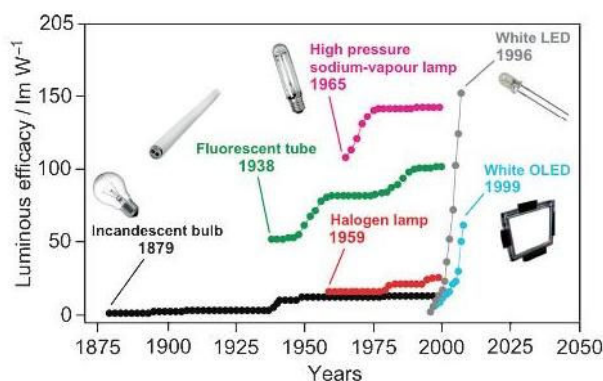


Figure 3.39. Historique de l'efficacité des sources de lumière artificielle.²⁴

L'utilisation massive d'éclairages publics et le début de « l'ère du numérique » a engendré la nécessité de nouvelles technologies présentant de meilleures efficacités (en lumen/Watt). De nouveaux matériaux émettant de la lumière basés sur des composés luminescents à l'état solide ont émergé à la fin du XX^{ème} siècle avec l'apparition des technologies LED (Diode ElectroLuminescente) et OLED (Diode ElectroLuminescente Organique). Les composés choisis pour la mise en œuvre de ces matériaux émettent directement des photons de lumière visible par électroluminescence, diminuant ainsi les pertes d'énergie par dégagement de chaleur. Rapidement, les LEDs ont atteint des efficacités sans précédent et sont aujourd'hui largement commercialisées. Les OLEDs présentent des performances inférieures aux LEDs (Figure 3.39) mais ils ne nécessitent aucun rétro-éclairage

²⁴ Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8178–8211.

ce qui permet de les appliquer à différents types de supports très fins ou souples et les rend très attractifs.²⁵

Le première OLED est apparue en 1987 et était composée de deux couches de molécules luminescentes superposées entre une anode et une cathode. Ce matériau luminescent était constitué d'une couche de tris(8-hydroxy-quinoline)aluminium, complexe luminescent, et d'une couche de la diamine luminescente 1,1-bis[(4-di-p-tolyl)aminophenyl]cyclohexane, jouant le rôle de transporteur de trous. Pour la première fois, une efficacité de 1,5 lm/W sous l'application d'un courant continu de 10 V était obtenue par électroluminescence avec un matériau organique.²⁶ En 1990, Burroughes et al. ont montré qu'un matériau électroluminescent pouvait être obtenu par simple spin coating d'un polymère conjugué, tel que le poly(p-phénylène vinylène), entre deux électrodes.²⁷ Cependant, ce nouveau matériau à l'architecture plus simple présente une faible efficacité en raison de la faible mobilité des charges au sein du polymère (rendement d'efficacité de 0,05% sous 14 V). Ainsi, deux nouveaux types de matériaux organiques luminescents ont vu le jour. La première technologie, OLED, est basée sur une architecture multi-couches et permet l'obtention de lumière à faible densité de courant. Le second type de matériaux, basé sur une architecture monocouche qui doit présenter une bonne conduction des charges, est appelé LEC (Cellule Electrochimique Luminescente) (Figure 3.40).

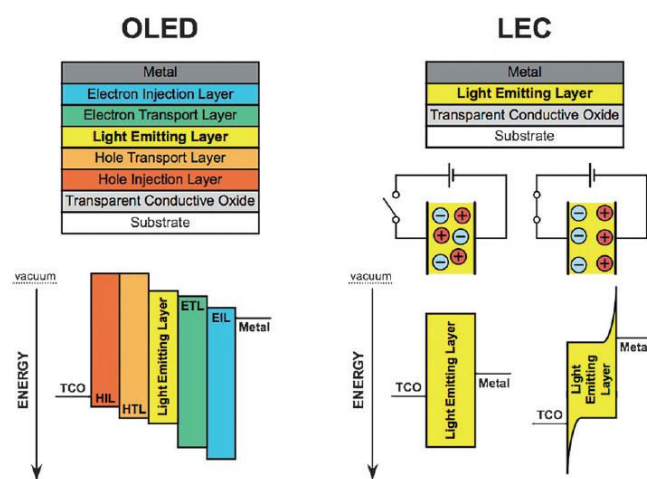


Figure 3.40. Structures et principes de fonctionnement des OLEDs et des LECs.

²⁵ a) Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. Polym. Int. **2006**, 55, 572–582. b) Thejokalyani, N.; Dhoble, S. J. Renew. Sustain. Energy Rev. **2014**, 32, 448–467.

²⁶ Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Appl. Phys. Lett. **1987**, 51, 913–916.

²⁷ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Nature **1990**, 347, 539–541.

Afin d'augmenter la conduction des charges au sein de la couche active des LECs, l'utilisation d'un environnement ionique pour les composés luminescents est apparu comme une évidence. Ainsi, la formulation d'une couche luminescente ionique permet de s'affranchir des couches d'injection et de transport de charges présentes dans les OLEDs (Figure 3.40). Des polymères conjugués luminescents, ioniques ou neutres, dans un environnement ionique ont tout d'abord été utilisés pour la fabrication de LECs,²⁸ mais très rapidement les complexes organométalliques luminescents ont été envisagés.²⁴ Des complexes de ruthénium(II) ou d'iridium(III) ont largement été utilisés dans le développement des LECs, mais récemment, les complexes de cuivre(I) cationiques luminescents ont suscité un fort intérêt.^{24,29} En effet, la grande variété des propriétés d'émission de ce type de complexes (cf. chap. 1) et le faible coût du cuivre par rapport aux métaux nobles rendent les complexes de cuivre(I) luminescents très attractifs.

2.1.2. Les complexes de cuivre(I) cationiques luminescents appliqués aux LECs.

2.1.2.1. Généralités : architecture et critères de performance des LECs.

A ce jour, 25 complexes de cuivre(I) cationiques luminescents (Figures 3.41-3.49) ont été utilisés dans le développement de matériaux LECs dont les architectures et les performances sont résumées dans le tableau 3.8. De manière générale, la couche active, composée du complexe luminescent est déposée sur une anode transparente d'oxyde d'indium-étain (ITO). Puis une cathode métallique, généralement d'aluminium (Al), mais aussi dans certains cas d'argent (Ag) ou de calcium (Ca), est déposée sur la couche active par évaporation thermique sous vide.

Différentes optimisations ont été mises au point en fonction des complexes de cuivre(I) utilisés. Afin d'améliorer l'adhésion de la couche active sur l'anode ITO, celle-ci est souvent recouverte d'un copolymère, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS). D'autre part, la couche active peut présenter différentes formulations. Les complexes de cuivre(I) luminescents peuvent être utilisés comme unique constituant (Tableau 3.8, entrées 1, 3-7, 10, 13, 16 et 35, 38-41). Un film mince de poly(méthylméthacrylate) (pMMA) ou de

²⁸ a) Pei, Q.; Yu, G.; Zhang, C.; Yang, Y.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, 269, 1086–1089. b) Pei, Q.; Yang, Y.; Yu, G.; Zhang, C.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3922–3929.

²⁹ Fresta, E.; Costa, R. D. J. *Mater. Chem. C* **2017**, 5, 5643-5675.

poly(vinylcarbazole) (pVK) incorporant le complexe peut être envisagé (Tableau 3.8, entrées 2, 36-37). Enfin, la couche active peut être constituée du complexe de cuivre(I) dans un liquide ionique, comme le 1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ([EMIM][PF₆]) (Tableau 3.8, entrées 8-9, 11-12, 14-15 et 17-34). Ces différentes formulations sont adoptées afin d'améliorer les performances des matériaux qui se définissent par 5 critères : la luminance, le temps de demi-vie ($t_{1/2}$), le temps d'allumage (t_{on}), l'efficacité et les coordonnées CIE (Comité International de l'Eclairage). La luminance, en candella par mètre carré (cd.m^{-2}), correspond à la densité de lumière émise par 1 mètre carré de matériau. Le temps de demi-vie est le temps nécessaire à la perte de la moitié de la luminance maximale du matériau. Le temps d'allumage est le temps nécessaire pour atteindre le maximum de luminance. L'efficacité, en candella par ampère (cd.A^{-1}), correspond à la densité lumineuse produite par le matériau par unité d'intensité de courant électrique. Enfin, les coordonnées CIE (x/y CIE) définissent la couleur d'émission du matériau. Ces critères de performances sont mesurés sous différentes conditions opératoires. Un balayage d'Intensité de courant-Tension-Luminance (I-V-L) permet de mesurer le courant et/ou la tension nécessaire pour atteindre le maximum de luminance du matériau, ensuite, les opérateurs peuvent choisir d'appliquer un courant continu ou un courant pulsé pour générer l'émission lumineuse des LECs (Tableau 3.8).

Tableau 3.8. Architectures et critères de performance des LECs incorporant des complexes de cuivre(I).

Entrée	Complexe	Architecture	Conditions d'opération	Luminance (cd.m ⁻²) [λ_{em}]	t _{1/2} (h)	t _{on} (h)	Efficacité (cd.A ⁻¹)	x/y CIE	Réf.
1	55	ITO/55/Al	I-V-L	-	-	-	0,16	0,57/0,42	51
2	20a	ITO/pMMA:20a 3:1/Ag	I-V-L				0,5-1,0	-	52
3		ITO/20a(200 nm)/Al	4 V ^a	10 [540 nm]	-	-	56	0,25/0,60	53
4		ITO/20a(200 nm)/Al	25 V ^a	1650 [540 nm]	-	-	40	0,25/0,60	53
5		ITO/20a(200 nm)/Ag	25 V ^a	365 [540 nm]	-	-	56	0,25/0,60	53
6		ITO/20a(200 nm)/Ca	25 V ^a	4100 [540 nm]	-	-	30	0,25/0,60	53
7	4a	ITO/4a(80 nm)/Al	10 V ^a	7,0 [570 nm]	1,97	0,98	0,17	-	54
8		ITO/4a:[EMIM][PF ₆] 1:1(80 nm)/Al	5 V ^a	60 [570 nm]	0,02	0,01	0,63	-	54
9		ITO/4a:[EMIM][PF ₆] 1:1(80 nm)/Al	3 V ^a	5,8 [570 nm]	4,1	1,1	4,55	-	54
10	6	ITO/6(80 nm)/Al	10 V ^a	7,7 [590 nm]	0,90	0,29	1,26	-	54
11		ITO/6:[EMIM][PF ₆] 1:1(80 nm)/Al	5 V ^a	23 [590 nm]	0,01	0,01	0,10	-	54
12		ITO/6:[EMIM][PF ₆] 1:1(80 nm)/Al	3 V ^a	10,6 [590 nm]	0,23	0,08	0,79	-	54
13	29a	ITO/29a(80 nm)/Al	10 V ^a	22,9 [615 nm]	0,25	0,15	0,36	-	54
14		ITO/29a:[EMIM][PF ₆] 1:1(80 nm)/Al	5 V ^a	25,8 [615 nm]	0,07	0,03	1,25	-	54
15		ITO/29a:[EMIM][PF ₆] 1:1(80 nm)/Al	4 V ^a	9,9 [615 nm]	7,8	0,43	1,64	-	54

^a courant continu ; ^b courant pulsé.

Tableau 3.8 (suite). Architectures et critères de performance des LECs incorporant des complexes de cuivre(I).

Entrée	Complexe	Architecture	Conditions d'opération	Luminance (cd.m ⁻²) [λ_{em}]	t _{1/2} (h)	t _{on} (h)	Efficacité (cd.A ⁻¹)	x/y CIE	Réf.
16		ITO/ 30 (80 nm)/Al	10 V ^a	9,2 [580 nm]	2,77	2,37	0,14	-	54
17	30	ITO/ PEDOT:PSS/ 30 :[EMIM][PF ₆] 1:1(80 nm)/Al	5 V ^a	12,2 [580 nm]	0,14	0,08	0,21	-	54
18		ITO/ PEDOT:PSS/ 30 :[EMIM][PF ₆] 1:1(80 nm)/Al	4 V ^a	5,13 [580 nm]	0,05	0,03	0,86	-	54
19	29b	ITO/ PEDOT:PSS/ 29b :[EMIM][PF ₆] 1:1/Al	4 V ^a	14,4 [574 nm]	0,58	0,15	0,1	-	55
20		ITO/ PEDOT:PSS/ 29b :[EMIM][PF ₆] 1:1/Al	10 mA.m ^{-2b}	6,2 [574 nm]	11,5	1,09	0,6	-	55
21	29c	ITO/ PEDOT:PSS/ 29c :[EMIM][PF ₆] 1:1/Al	4 V ^a	11,2 [577 nm]	1,05	0,35	3,0	-	55
22		ITO/ PEDOT:PSS/ 29c :[EMIM][PF ₆] 1:1/Al	10 mA.m ^{-2b}	53 [577 nm]	1,47	0,39	5,2	-	55
23	29e	ITO/ PEDOT:PSS/ 29e :[EMIM][PF ₆] 4:1 (130 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	53 [582 nm]	82	4,33	0,6	-	56
24	29f	ITO/ PEDOT:PSS/ 29f :[EMIM][PF ₆] 4:1 (130 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	21 [584 nm]	36	2,6	0,4	-	56
25	29h	ITO/ PEDOT:PSS/ 29h :[EMIM][PF ₆] 4:1 (130 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	90 [583 nm]	15	1,7	1,9	-	56
26	29i	ITO/ PEDOT:PSS/ 29i :[EMIM][PF ₆] 4:1 (130 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	77 [581 nm]	51	0,7	1,7	-	56
27	29j	ITO/ PEDOT:PSS/ 29j :[EMIM][PF ₆] 4:1 (130 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	145 [567 nm]	0,8	0,17	3,0	-	56
28	29k	ITO/ PEDOT:PSS/ 29k :[EMIM][PF ₆] 4:1 (130 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	5 [586 nm]	0,1	0,03	<0,1	-	56

^a courant continu ; ^b courant pulsé.

Tableau 3.8 (suite). Architectures et critères de performance des LECs incorporant des complexes de cuivre(I).

Entrée	Complexe	Architecture	Conditions d'opération	Luminance (cd.m ⁻²) [λ_{em}]	t _{1/2} (h)	t _{on} (h)	Efficacité (cd.A ⁻¹)	x/y CIE	Réf.
29	29t	ITO/ PEDOT:PSS/ 29t :[EMIM][PF ₆] 4:1 (100 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	52 [570 nm]	38	6,5	1,1	-	57
30	29u	ITO/ PEDOT:PSS/ 29u :[EMIM][PF ₆] 4:1 (100 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	10 [565 nm]	8,2	3,2	0,2	-	57
31	29x	ITO/ PEDOT:PSS/ 29x :[EMIM][PF ₆] 4:1 (100 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	14 [585 nm]	4,4	0,1	0,3	-	57
32	29y	ITO/ PEDOT:PSS/ 29y :[EMIM][PF ₆] 4:1 (100 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	129 [570 nm]	54	4,1	2,7	-	57
33	29z	ITO/ PEDOT:PSS/ 29z :[EMIM][PF ₆] 4:1 (100 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	87 [570 nm]	15,2	1,5	1,8	-	57
34	29ac	ITO/ PEDOT:PSS/ 29ac :[EMIM][PF ₆] 4:1 (100 nm)/Al	50 mA.m ^{-2b}	24 [585 nm]	61,2	5,3	0,5	-	57
35	41	ITO/PEDOT:PSS/ 41 (90 nm)/Al	7,5 mA.m ^{-2b}	13,9 [550 nm]	0,28	<1s	0,03	0,34/0,40	58
36	49	ITO/pVK: 49 7:1 (120 nm)/Al	20 V ^a	490 [590 nm]	-	-	-	-	59
37	51	ITO/pVK: 51 7:1 (120 nm)/Al	20 V ^a	330 [590 nm]	-	-	-	-	59
38	59	ITO/PEDOT:PSS/ 59 (40 nm)/Al	4 V ^a	59,5 [553 nm]	0,84	0,24	0,07	0,40/0,57	60
39		ITO/PEDOT:PSS/ 59 (40 nm)/Al	5 V ^a	108 [554 nm]	0,08	0,04	0,05	0,39/0,54	60
40	70a	ITO/ 70a (80 nm)/Al	5 V ^a	1,5 [530 nm]	0,36	9 min	0,15	0,33/0,45	61
41		ITO/ 70a (80 nm)/Al	8 V ^a	4,7 [530 nm]	87 s	53 s	0,06	0,33/0,45	61

^a courant continu ; ^b courant pulsé.

2.1.2.2. LECs émettant dans l'orange et le rouge.

La première LEC incorporant un complexe de cuivre(I) a été développée par le groupe de Fu en 2005 à partir du complexe dinucléaire **55** (Figure 3.41).³⁰ Trois différentes architectures ont été étudiées, ITO/**55**/Al, ITO/PEDOT:PSS/**55**/Al et ITO/PEDOT:PSS/pMMA:**55**/Al. Quelle que soit l'architecture du matériau, des mesures par I-V-L montrent qu'une faible tension (2 V) est nécessaire à l'obtention de l'émission. D'autre part, tous ces matériaux présentent une émission centrée à 590 nm correspondant aux coordonnées CIE 0,57/0,42 (orange) avec un maximum d'efficacité de 0,16 cd.A⁻¹ pour l'application d'une tension de 12 V (Tableau 3.8, entrée 1). De manière étonnante, lorsqu'une tension de -12 V est appliquée aux matériaux, un effet bathochrome sur l'électroluminescence est observé (le maximum d'émission varie entre 625 et 660 nm). Les auteurs avaient émis l'hypothèse que cet effet bathochrome était dû au changement de la nature des états excités par polarisation des complexes sous le champ électromagnétique. Leur hypothèse a pu être confirmée grâce aux mesures des spectres d'émission du complexe **55** dans des solvants de différentes polarités, mettant en évidence les mêmes déplacements bathochromes.

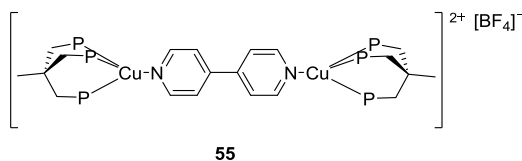


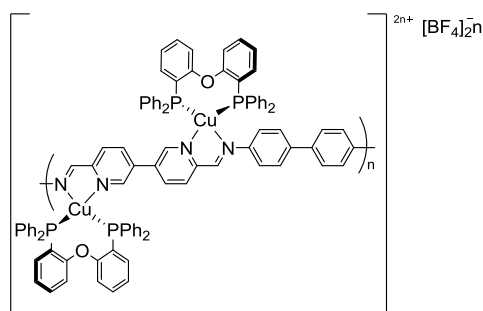
Figure 3.41. Structure du complexe **55**.

Un second exemple de LEC émettant dans l'orange a été développé par Friend et al. à partir du métallo-polymère **65** (Figure 3.42), d'architecture ITO/PEDOT:PSS/**65**/Al.³¹ Sous une tension modérée (8 V), le matériau présente une émission située dans l'Infra-Rouge (800 nm), tandis que lorsque la tension est augmentée (24 V), un effet hypsochrome est observé et le maximum d'émission se stabilise progressivement aux alentours de 610 nm (orange). Le même déplacement hypsochrome avait été observé sur l'émission du métallo-polymère **65** seul sous l'effet d'une augmentation de la température (160 °C). La réversibilité de ce phénomène a pu être démontrée sur le métallo-polymère **65**, par diminution de la température, et la LEC, par diminution de la tension appliquée. Cependant, l'application prolongée d'un courant électrique entraîne une dégradation du matériau LEC. Cette dégradation pourrait être

³⁰ Wang, Y.-M.; Teng, F.; Hou, Y.-B.; Xu, Z.; Wang, Y.-S.; Fu, W.-F. Appl. Phys. Lett. **2005**, 87, 233512.

³¹ Asil, D.; Foster, J. A.; Patra, A.; de Hatten, X.; del Barrio, J.; Scherman, O. A.; Nitschke, J. R.; Friend, R. H. Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, 53, 8388–8391.

due à la décoordination du polymère azoté, libérant le complexe $[\text{Cu}(\text{POP})]^+$ sous l'effet du champ électromagnétique.



65

Figure 3.42. Structure du métallopolymère **65**.

2.1.2.3. LECs émettant dans le vert et le jaune.

Les autres LECs développées à partir des complexes de cuivre(I) présentent des émissions dans le vert (490-560 nm) et le jaune (560-590 nm). Dès 2006 et les travaux des groupes d'Armaroli et Wang,³² les complexes luminescents de formule $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ ont suscité un fort intérêt pour la fabrication de LECs. Le premier complexe de ce type ayant été envisagé est le complexe **20a** portant un ligand **POP** et un ligand 1,10-phénanthroline (Figure 3.43). Une première LEC a été préparée par Armaroli et al. à partir d'une couche active constituée d'un film fin de pMMA incorporant le complexe **20a** entre des électrodes d'ITO et d'argent (Tableau 3.8, entrée 2).^{32a} Cette LEC présentait une émission dans le vert sous une tension minimale de 13 V et dont l'efficacité sous 15 V a été approximée entre 0,5 et 1,0 cd.A^{-1} .

³² a) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J.-F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. Adv. Mater. **2006**, 18, 1313–1316. b) Zhang, Q.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. Adv. Funct. Mater. **2006**, 16, 1203–1208.

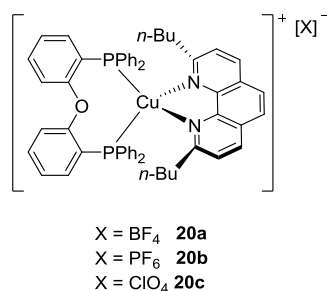


Figure 3.43. Structures des complexes **20a-c**.

En parallèle de ces travaux, Wang et al. ont étudié le rôle du contre-ion du complexe de cuivre(I), l'importance de l'épaisseur de la couche active et l'influence du métal constituant la cathode sur les performances des LECs incorporant les complexes **20a-c**.^{32b} Toutes les LECs préparées pour cette étude présentent une émission centrée à 540 nm dont les coordonnées CIE sont 0,25/0,60 (vert). Des mesures I-V-L ont mis en évidence que le temps d'allumage (t_{on}) augmentait avec la taille de l'anion du complexe **20a-c**. En effet, les anions $\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^-$ ont été considérés dans cette étude et des t_{on} respectifs de 290, 4,2 et 1,1 minutes ont été mesurés sous 25 V pour les matériaux incorporant les complexes **20a-c** correspondants. De plus l'anion BF_4^- permet d'atteindre les meilleures performances en termes de luminance et d'efficacité, 10 cd.m^{-2} et 56 cd.A^{-1} sous une tension de 4 V (Tableau 3.8, entrée 3). Des couches actives de 100 et 200 nm d'épaisseur ont été utilisées pour la préparation de LECs d'architecture ITO/**20a**/Al. Les matériaux aux couches actives les plus fines (100 nm) présentent des t_{on} plus courts, 0,4, 1,4 et 3,5 h sous des tensions continues respectives de 6, 8 et 10 V contre 1,3, 3,5 et 7,0 h pour les matériaux aux couches actives de 200 nm. Cependant, l'efficacité des matériaux aux couches actives plus épaisses (200 nm) sont meilleures, 42 cd.A^{-1} contre 7 cd.A^{-1} sous 10 V. Enfin, l'utilisation d'une cathode de calcium (Ca) permet d'améliorer nettement la luminance des matériaux, 150 et 4100 cd.m^{-2} sous 6 et 25 V, par rapport aux électrodes d'aluminium, 1650 cd.m^{-2} sous 25 V, ou d'argent, 6 et 365 cd.m^{-2} sous 6 et 25 V (Tableau 3.8, entrée 4-6). Ces premiers travaux ont montré qu'une optimisation de l'architecture des LECs incorporant des complexes de cuivre(I) pouvait conduire à d'importantes améliorations des performances d'émission.

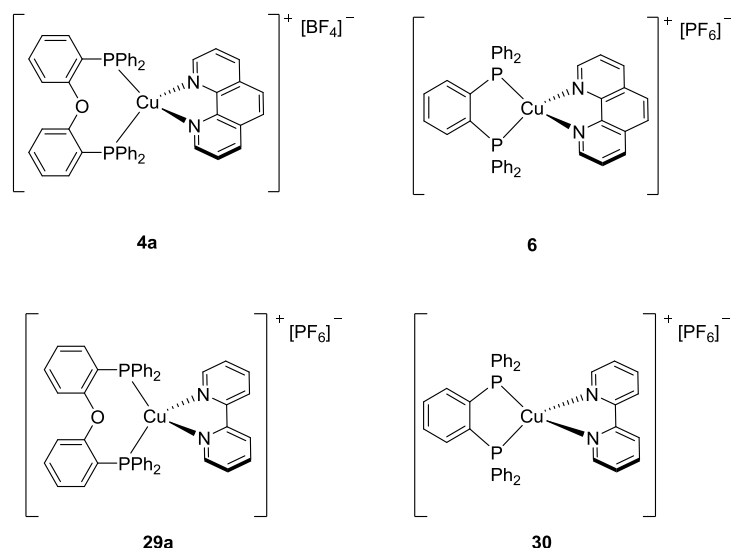


Figure 3.44. Structures des complexes **4a**, **6**, **29a** et **30**.

Deux autres complexes portant des ligands 1,10-phénanthroline ont été utilisés dans cette technologie LEC, les complexes **4a** et **6** dont les ligands P[^]P respectifs sont **POP** et **dppBz** (Figure 3.44, Tableau 3.8, entrées 7-12). Ces complexes ont été comparés à leurs analogues portant un ligand 2,2'-bipyridine, les complexes **29a** et **30** (Figure 3.44, Tableau 3.8, entrée 13-18).³³ Deux types de matériaux ont été préparés lors de cette étude avec une couche active constituée uniquement d'un des complexes **4a**, **6**, **29a** ou **30** (Tableau 3.8, entrées 7, 10, 13 et 16), ou bien un mélange d'un complexe avec le liquide ionique [EMIM][PF₆] dans un ratio de 1 : 1 (Tableau 3.8, entrées 8-9, 11-12, 14-15, 17-18). Les LECs ainsi obtenues présentaient des émissions situées entre 570 et 615 nm (vert à jaune) et la présence de liquide ionique n'affectait pas les maxima d'émission des matériaux. Pour les LECs dont la couche active est constituée uniquement des complexes, une tension minimale de 8 à 10 V était nécessaire à l'obtention d'une luminance supérieure à 5cd.m⁻² (Tableau 3.8, entrées 7, 10, 13 et 16) tandis que pour les matériaux incorporant des liquides ioniques, une tension de 3 à 4 V était suffisante (Tableau 3.8, entrées 9, 12, 15 et 18). L'ajout de liquide ionique dans la couche active permet donc l'amélioration de la luminance des matériaux incorporant les complexes **4a**, **6**, **29a** et **30** grâce à ses propriétés de conduction des charges. Des luminances maximales respectives de 60, 23, 25,8 et 12,2 cd.m⁻² ont été mesurées sous une tension de 5 V sur les LECs incorporant les complexes **4a**, **6**, **29a** et **30**. Cependant, l'efficacité reste inférieure à 1,25 cd.A⁻¹ dans tous les cas (Tableau 3.8, entrées 8, 11, 14 et 15). De plus, les temps nécessaires à l'obtention des maxima de luminance sont relativement

³³ Costa, R. D.; Tordera, D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Schönle, J.; Graber, S.; Housecroft, C. E.; Constable, E. C.; Zampese, J. A. J. Mater. Chem. **2011**, 21, 16108–16118.

longs, entre 0,6 et 4,8 minutes sous une tension de 5 V, néanmoins, ces matériaux sont les premières LECs incorporant des complexes de cuivre(I) présentant des temps de demi-vie de plusieurs heures (Tableau 3.8, entrées 9, 15 et 16). Ces résultats encourageants ont donné lieu à l'étude de LECs composées de différents complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ portant des ligands 2,2'-bipyridine substitués.

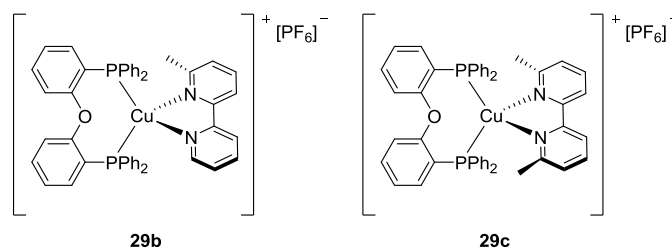


Figure 3.45. Structures des complexes **29b** et **29c**.

Les complexes **29b** et **29c** (Figure 3.45), portant un ou deux groupements méthyl sur les positions 6 et 6' de la 2,2'-bipyridine, ont été incorporés dans des LECs dont la couche active contient le liquide ionique $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$ et le complexe de cuivre(I) dans un ratio 1 : 1.³⁴ Les performances de ces matériaux ont été mesurées sous un courant continu de 4 V afin de les comparer à celles du matériau incorporant le complexe **29a** (Tableau 3.8, entrée 15). Les LECs élaborées avec les complexes **29b** et **29c** présentent des luminances respectives de 14,4 et 11,2 cd.m^{-2} situées respectivement à 574 et 577 nm, et des efficacités respectives de 0,1 et 3,0 cd.A^{-1} sous 4 V (Tableau 3.8, entrées 19 et 21). L'ajout d'un ou deux substituant(s) méthyl en positions 6 et 6' des ligands $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ des complexes permet d'améliorer la luminance mais pas l'efficacité des LECs. Un nouveau mode de fonctionnement a donc été envisagé pour ces matériaux : le courant pulsé, appliqué avec une densité de 10 mA.m^{-2} . L'efficacité et les temps de demi-vie des LECs sous courant pulsé sont nettement augmentés, respectivement 0,6 cd.A^{-1} et 11,5 h pour la LEC élaborée avec **29b** et 5,2 cd.A^{-1} et 1,47 h pour la LEC incorporant **29c** (Tableau 3.8, entrées 20 et 22). Le courant pulsé a donc été choisi pour générer la luminescence des LECs basées sur une couche active de complexe de cuivre(I) et de liquide ionique $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$.

³⁴ Keller, S.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Prescimone, A.; Longo, G.; Pertegás, A.; Sessolo, M.; Bolink, H. J. Dalton Trans. **2014**, 43, 16593–16596.

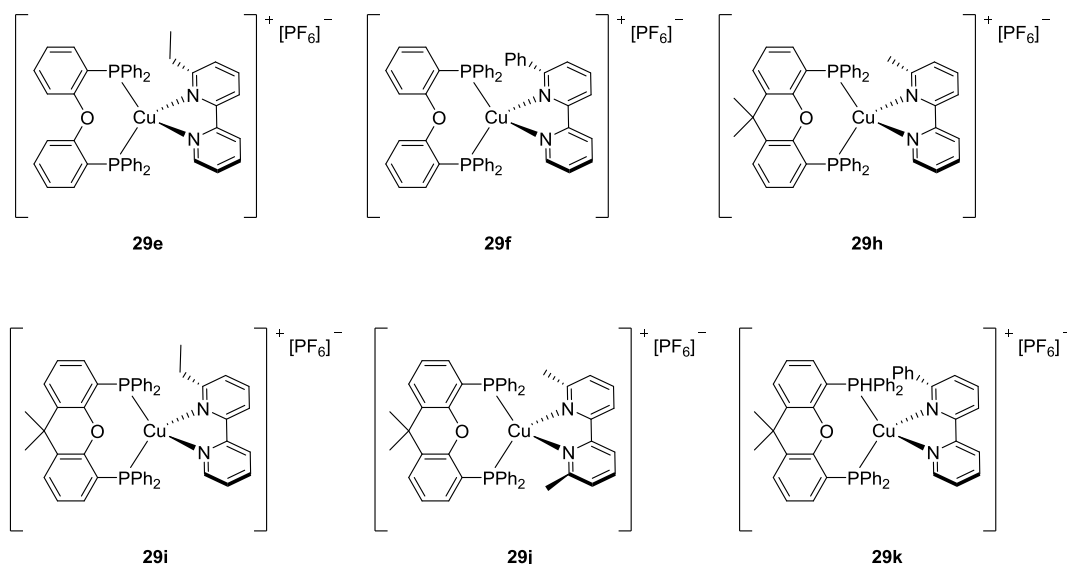


Figure 3.46. Structures des complexes **29e-29k**.

L'influence de deux modifications structurales des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligands 2,2'-bipyridine sur les performances des LECs a ensuite été étudiée.³⁵ L'ajout d'un substituant plus encombrant en position 3 (éthyl ou phényle, complexes **29e** et **29f**, Figure 3.46) et l'augmentation de la rigidité du ligand $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ grâce à l'utilisation du ligand **XantPhos** (complexes **29h-29k**, Figure 3.46) ont été considérés. Dans cette étude, le ratio complexe de cuivre(I):liquide ionique était de 4 : 1 ce qui permettait d'augmenter les temps de demi-vie d'émission des matériaux (Tableau 3.8, entrées 23-28). Remplacer le groupement méthyle en position 3 de la 2,2'-bipyridine par un groupement éthyle ou phényle ne permet pas d'améliorer les performances des LECs (Tableau 3.8, entrées 23 et 24 vs. 20). Par contre, remplacer le ligand **POP** par le ligand **XantPhos** plus rigide permet une augmentation de l'efficacité et du $t_{1/2}$ sans modifier de façon significative la longueur d'onde d'émission de la LEC. (Tableau 3.8, entrées 25 vs. 20, 26 vs. 23, 27 vs. 22 et 28 vs. 24). Par exemple, le complexe **22c** au ligand **POP** et le complexe **22j** au ligand **XantPhos** présentent des efficacités respectives de 3,0 et 5,2 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ et des $t_{1/2}$ de 1 h et 1,5 h et leur émissions respectives sont situées à 577 et 567 nm (jaune) (Tableau 3.8, entrées 27 vs. 22).

³⁵ Keller, S.; Pertegás, A.; Longo, G.; Martínez, L.; Cerdá, J.; Junquera-Hernández, J. M.; Prescimone, A.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Ortí, E.; Bolink, H. J. J. Mater. Chem. C **2016**, 4, 3857–3871.

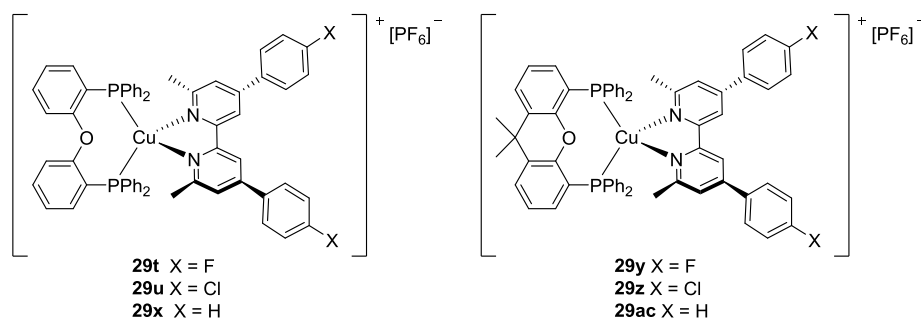


Figure 3.47. Structures des complexes **29t-29ac**.

Enfin, les complexes $[\text{Cu}(\text{P}^*\text{P})(\text{N}^*\text{N})][\text{X}]$ **29t-29ac** (Figure 3.47) à ligands 2,2'-bipyridine substitués sur les positions 6 et 6' par des méthyls et sur les positions 4 et 4' par des p-halogénophényles ont été étudiés dans des LECs dont la couche active est constituée d'un complexe et du liquide ionique $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$ (4:1).³⁶ Selon l'atome d'halogène des substituants phényle de la 2,2'-bipyridine, les LECs obtenues montrent des performances très différentes. Une électroluminescence a pu être mesurée pour les complexes **29t**, **29u**, **29x**, **29y**, **29z** et **29ac** dont les substituants phényles portent un atome de chlore, de fluor ou d'hydrogène (Tableau 3.8, entrées 29-34). De nouveau, les performances des matériaux basés sur les complexes à ligand **XantPhos** présentent de meilleures efficacités et temps de demi-vie que ceux à ligand **POP** (Tableau 3.8, entrées 29 vs. 32, 28 vs. 33 et 30 vs. 34). Les complexes **29t** et **29y**, porteurs d'atomes de fluor, présentent les meilleures performances en termes de luminance, respectivement 52 et 129 cd.m^{-2} , et d'efficacité, 1,1 et 2,7 cd.A^{-1} , avec de très longs temps de demi-vie, respectivement 38 h et 54 h. Ces très hautes performances d'émission dans le jaune (570 nm) sont cependant nuancées par des t_{on} très longs, respectivement 6,5 et 4,1 h (Tableau 3.8, entrées 29 et 32).

Ces différentes études montrent que la luminance et l'efficacité des LECs composées des complexes $[\text{Cu}(\text{P}^*\text{P})(\text{N}^*\text{N})][\text{X}]$ à ligands 2,2'-bipyridine peuvent être améliorées grâce à l'ajout de substituants sur le ligand N^*N et/ou l'utilisation du ligand rigide **XantPhos**. Cependant, l'inconvénient majeur de ces matériaux est leur t_{on} très long.

³⁶ Brunner, F.; Martínez-Sarti, L.; Keller, S.; Pertegás, A.; Prescimone, A.; Constable, E. C.; Bolink, H. J.; Housecroft, C. E. Dalton Trans. **2016**, 45, 15180–15192.

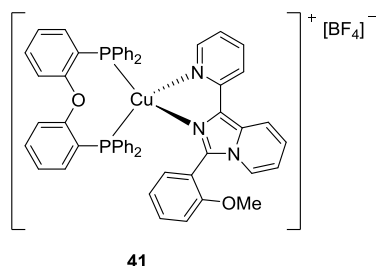


Figure 3.48. Structure du complexe **41**.

Le seul complexe de formule $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ portant un ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ de type 2-pyridyl-aza-hétérocycle ayant été appliqué à la technologie LEC est le complexe **41** (Figure 3.48).³⁷ Le complexe **41** émet dans le bleu à l'état solide (en poudre) ($\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$), mais la LEC incorporant ce complexe produit une émission jaune ($\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$, coordonnées CIE 0,34/0,40). Un effet bathochrome d'environ 20 nm est généralement observé entre la photoluminescence et l'électroluminescence des complexes de cuivre(I), mais dans ce cas, l'effet bathochrome mesuré est de 100 nm. Afin d'expliquer ce phénomène, l'écart énergétique de 0,44 eV entre les états excités S_1 et T_1 du complexe **41** a été estimé par calculs théoriques (B3LYP/6-31G**/LanL2DZ). Cet écart énergétique est trop important pour permettre la TADF au sein de ce complexe,³⁸ et implique donc la phosphorescence du complexe **41** sous l'effet du courant électrique. En effet, l'application d'un courant électrique génère une forte population d'états excités triplets par recombinaison électrons-trous (environ 75% contre 25 % d'états excités singulets). Cette LEC présente une luminance de $13,9 \text{ cd.m}^{-2}$, une efficacité de $0,03 \text{ cd.A}^{-1}$ avec un temps de demi-vie de 0,28 h sous un courant pulsé de $7,5 \text{ mA.m}^{-2}$ (Tableau 3.8, entrée 35).

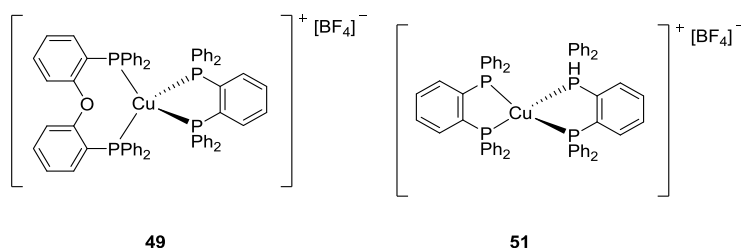


Figure 3.49. Structures des complexes **49** et **51**.

Les complexes de formule $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2][\text{BF}_4]$ **49** et **51** ont aussi été utilisés pour la préparation de LECs avec une couche active de poly(vinylcarbazole) (pVK) et de complexe

³⁷ Weber, M. D.; Garino, C.; Volpi, G.; Casamassa, E.; Milanese, M.; Barolo, C.; Costa, R. D. Dalton Trans. **2016**, 45, 8984–8993.

³⁸ Czerwieniec, R.; Leitl, M. J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. Coord. Chem. Rev. **2016**, 325, 2–28.

dans un ratio 7 : 1.³⁹ L'émission des matériaux a été mesurée à 590 nm et présente un important effet bathochrome, de près de 100 et 50 nm par rapport aux spectres d'émission des complexes mesurés en solution (maxima respectifs de 494 et 556 nm). Des luminances de 490 et 330 cd.m⁻² ont été mesurées par I-V-L mais aucune mention n'était faite de l'efficacité, ou des $t_{1/2}$ et t_{on} par les auteurs (Tableau 3.8, entrées 36 et 37).

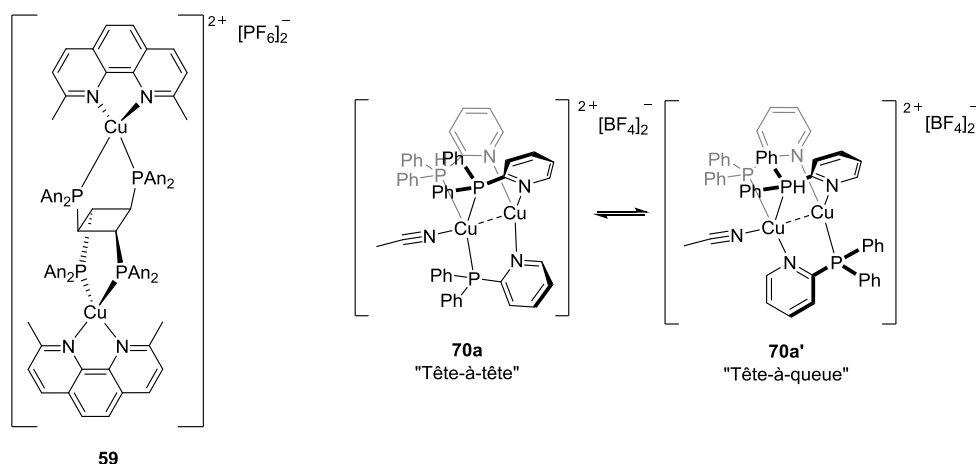


Figure 3.50. Structures des complexes **59** et **70a**.

Enfin, les complexes dinucléaires **59** et **70a** (Figure 3.50) ont été utilisés dans des LECs d'architectures respectives ITO/PEDOT:PSS/**59**/Al et ITO/**70a**/Al (Tableau 3.8, entrées 38-41). La LEC obtenue avec le complexe **59** présente des valeurs de luminance de 59,5 et 108 cd.m⁻² avec une émission située vers 555 nm (vert), et des efficacités de 0,07 et 0,05 sous des courants continus respectifs de 4 et 5 V. Le complexe **59** est un complexe émettant via un phénomène de TADF et aucun effet bathochrome entre la photoluminescence du complexe **59** et l'électroluminescence de la LEC n'a été remarqué. Les valeurs encourageantes de luminance doivent cependant être nuancées par les faibles temps de demi-vie des matériaux, respectivement 50 et 5 minutes sous 4 et 5 V.⁴⁰ D'autre part, les LECs obtenues avec le complexe **70a** présentent une émission centrée à 530 nm (vert, coordonnées CIE 0,33/0,45) avec de faibles valeurs de luminance (< 2cd.m⁻²) sous une tension de 5 V (Tableau 3.8, entrée 40). Une tension de courant continu de 8 V est nécessaire à l'obtention d'une luminance de 12 cd.m⁻², mais la LEC présente alors une efficacité de 0,06 cd.A⁻¹ (Tableau 3.8, entrée 41). De plus, les temps de demi-vie de ces LECs sont très faibles, respectivement 22

³⁹ Moudam, O.; Kaeser, A.; Delavaux-Nicot, B.; Duhayon, C.; Holler, M.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Ségué, I.; Navarro, J.; Destruel, P.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2007**, 29, 3077–3079.

⁴⁰ Bizzarri, C.; Strabler, C.; Prock, J.; Trettenbrein, B.; Ruggenthaler, M.; Yang, C.-H.; Polo, F.; Iordache, A.; Brügellier, P.; Cola, L. D. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10944–10951.

min et 87 s sous 5 et 8 V, indiquant une faible stabilité des complexes sous l'effet du courant électrique.⁴¹

Pour conclure, parmi les LECs développées à partir des complexes de cuivre(I) cationiques luminescents, seuls deux exemples présentent une émission dans l'orange ou le rouge. Les émissions des autres matériaux se situent entre 530 et 615 nm (vert à jaune). Différentes formulations ont été adoptées afin d'augmenter les performances des LECs impliquant un polymère ou un liquide ionique. D'autre part, l'utilisation d'un courant pulsé semble favoriser l'augmentation du temps de demi-vie et de l'efficacité des matériaux. Enfin, les meilleures performances en termes de luminance et d'efficacité ont été obtenues avec les complexes $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligands 2,2'-bipyridine **29a-ac**, cependant leur t_{on} restent très longs. Aucune LEC émettant dans le bleu n'avait été obtenue jusqu'à présent avec les différents complexes de cuivre(I) cationiques luminescents. Parmi les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** présentés dans ce manuscrit, certains présentaient une émission dans le bleu avec des rendements quantiques pouvant atteindre 0,86 (cf Chap. 2, paragraphe 1.5.). De plus, il avait été prouvé que la TADF était une composante de l'émission de ces complexes (Chap. 2, paragraphe 1.6.). Ainsi, le faible écart énergétique entre les états excités S_1 et T_1 des complexes **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** permettrait l'obtention de LECs aux émissions peuplées de l'émission des complexes à l'état solide. Certains des complexes **79a-79p**, **101a-104a** et **105a/b-109a/b** ont donc été envisagés pour la préparation de LECs.

2.2. Application des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ aux LECs.

Grâce à une collaboration avec le Dr. R. D. Costa et M. Weber de l'université d'Erlangen en Allemagne, la préparation de LECs incorporant certains complexes de formule $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ a été proposée. Les complexes **103a**, **79b** et **79n** (Figure 3.51) présentant des émissions dans les longueurs d'onde bleues (respectivement 479, 453 et 473 nm), avec les plus hauts rendements quantiques, respectivement 0,64, 0,86 et 0,73, ont été considérés. Les complexes **79a** et **79m** (Figure 3.51), aux émissions centrées respectivement à

⁴¹ Cid, J.-J.; Mohanraj, J.; Mohankumar, M.; Holler, M.; Monti, F.; Accorsi, G.; Karmazin-Brelot, L.; Nierengarten, I.; Malicka, J. M.; Cocchi, M.; Delavaux-Nicot, B.; Armaroli, N.; Nierengarten, J.-F. *Polyhedron* **2014**, 82, 158–172.

453 et 473 nm et aux rendements quantiques respectifs 0,22 et 0,17, ont également été considérés afin d'évaluer l'influence du rendement quantique d'émission des complexes sur les propriétés des LECs. Enfin, le complexe **79p** (Figure 3.51) présentant une émission centrée à 503 nm (vert) avec un fort rendement quantique (0,86) a aussi été appliqué à la technologie LEC afin de comparer les performances des LECs incorporant des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à celles des autres LECs basées sur des complexes de cuivre(I) émettant dans le vert ou le jaune publiés dans la littérature (paragraphe 2.1.2.).

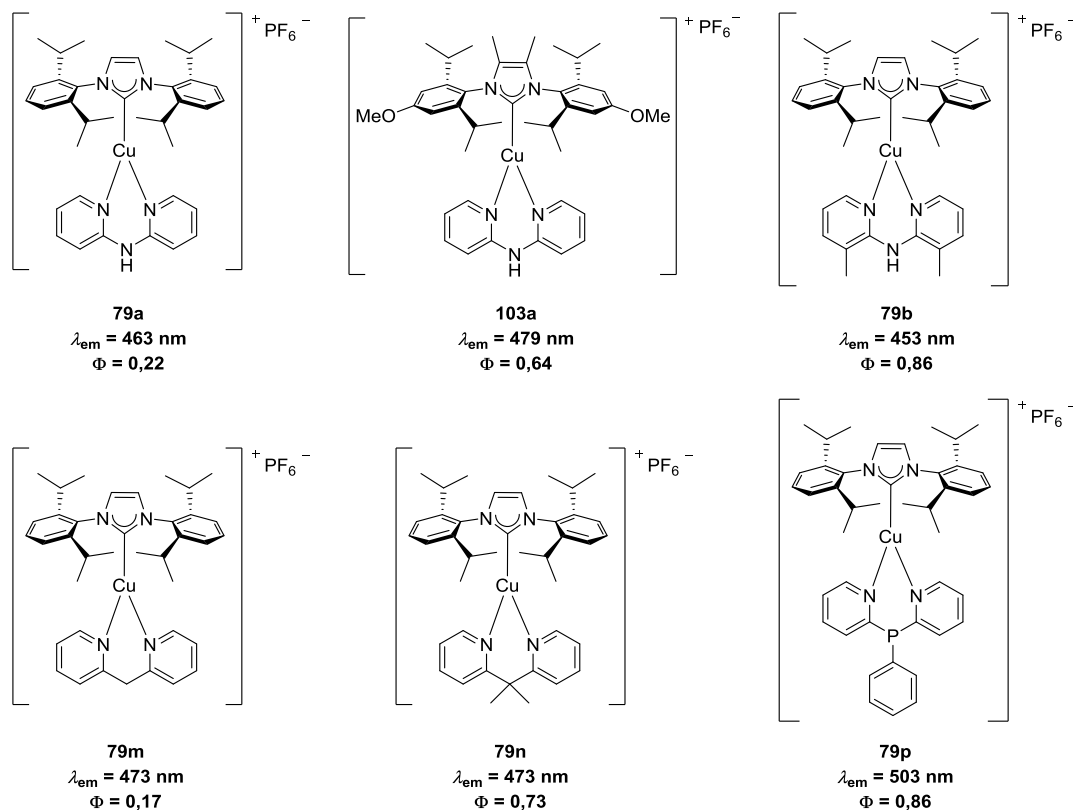
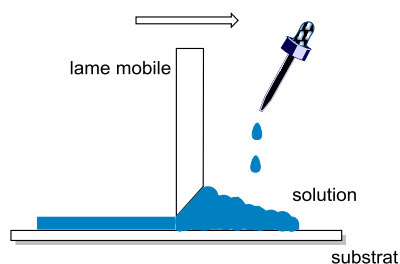


Figure 3.51. Structures des complexes **79a**, **103a**, **79b**, **79m**, **79n** et **79p** utilisés pour la préparation de LECs.

2.2.1. Préparation des LECs avec les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

Des LECs incorporant uniquement le complexe de cuivre(I) dans la couche active ont été préparés suivant une architecture ITO/PEDOT:PSS/Cu(I)/Al. La couche de copolymère PEDOT:PSS et la couche active (une solution de complexe de cuivre(I)), de 100 nm d'épaisseur chacune, ont été déposées séquentiellement sur l'anode ITO par la technique de doctor-blading (Figure 3.52). Le matériau est ensuite immédiatement introduit en boîte à gants sous atmosphère d'argon où le solvant est évaporé sous vide et où la cathode d'aluminium est déposée par évaporation thermique.



DOCTOR-BLADING

Figure 3.52. Représentation schématique de la technique de doctor-balding.

Le premier complexe testé dans l'élaboration des LECs est le complexe **79b** présentant le meilleur rendement quantique d'émission dans le bleu ($\Phi = 0,86$). Le tétrahydrofurane et l'acétonitrile ont été utilisés pour solubiliser le complexe et préparer la couche active. Des mesures Intensité-Tension-Luminance (I-V-L) sur des LECs préparées à partir des deux solutions ont mis en évidence une luminance maximale plus faible du matériau dont la couche active a été préparée avec une solution du complexe **79b** dans l'acétonitrile (4 cd.m^{-2} sous 10 V) par rapport au matériau préparé avec la solution dans le tétrahydrofurane (225 cd.m^{-2} sous 12 V) (Figure 3.53). La stabilité du complexe **79b** dans ces deux solvants a donc été étudiée par mesure des spectres d'absorption, par RMN du proton, ainsi que par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

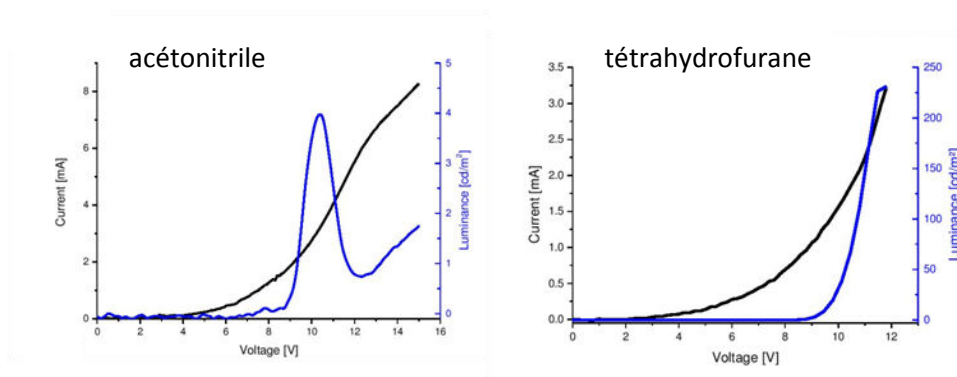


Figure 3.53. Mesures I-V-L effectuée sur des LECs dont la couche active a été préparée à partir d'une solution de **79b** dans l'acétonitrile (gauche) ou le tétrahydrofurane (droite).

La mesure des spectres d'absorption du complexe **79b** dans le tétrahydrofurane au cours du temps met en évidence l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption située entre

350 et 400 nm qui n'était pas visible sur le spectre d'absorption mesurés dans le chloroforme (Figure 3.54). L'intensité de cette nouvelle bande d'absorption augmente progressivement au cours du temps puis se stabilise au bout de 2 h après la préparation de la solution. D'autre part, aucune évolution rapide du spectre d'absorption du complexe **79b** dans l'acétonitrile n'a été observée. Une nouvelle bande d'absorption située entre 350 et 400 nm apparaît seulement 48 h après la préparation de la solution (Figure 3.54).

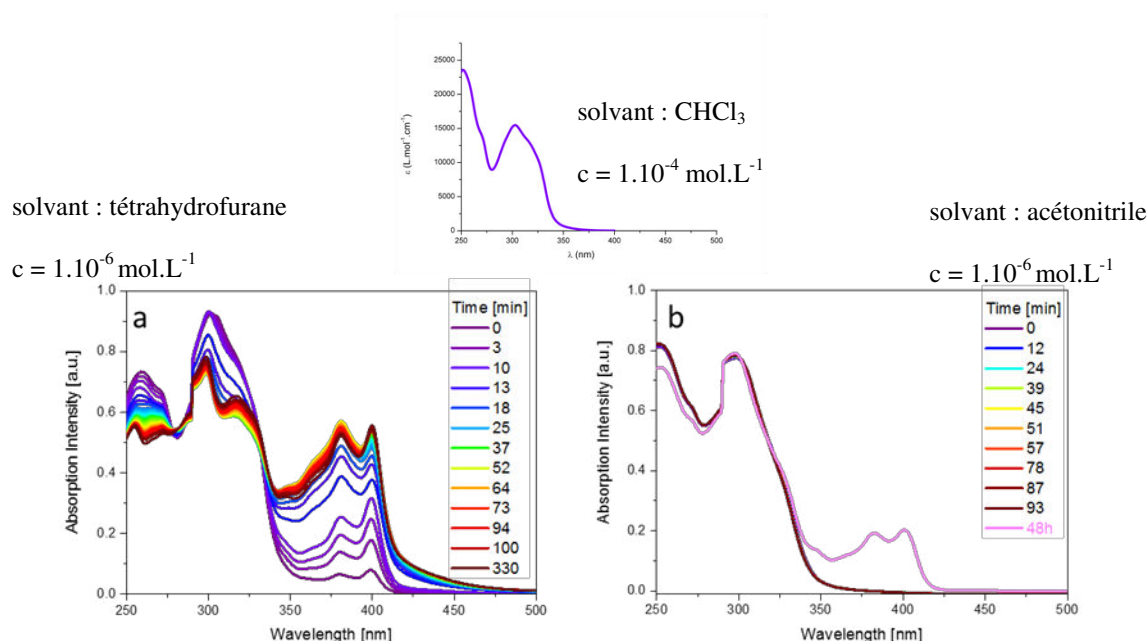


Figure 3.54. Spectres d'absorption du complexe **79b** dans le chloroforme ($c = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (haut), puis dans le tétrahydrofurane (a) et l'acétonitrile (b) ($c = 1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) en fonction du temps écoulé depuis la préparation de la solution (bas).

Cette nouvelle bande d'absorption peut être due à la formation des complexes homoleptiques $[\text{Cu}(\mathbf{b})_2][\text{PF}_6]$ (**122**) et $[\text{Cu}(\mathbf{IPr})_2][\text{PF}_6]$ (**123**) (Figure 3.55) ou l'oxydation du cuivre(I) en cuivre(II) au sein du complexe **79b**. La formation des complexes homoleptiques **122** et **123** est possible si la décooordination-recombinaison du ligand **b** se produit en solution, comme cela avait été observé par McMillin sur des complexes $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.⁴² Afin d'appréhender l'éventuelle formation de ces nouvelles espèces, le complexe homoleptique $[\text{Cu}(\mathbf{b})_2][\text{PF}_6]$ (**122**) a été synthétisé à partir du précurseur $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ et du ligand **b**. Le complexe $[\text{Cu}(\mathbf{IPr})_2]$ (**123**) avait déjà été obtenu et décrit par les groupes de Nolan et Cazin.⁴³ Le spectre d'absorption du complexe **122** a été mesuré dans le tétrahydrofurane et

⁴² Palmer, C. E. A.; McMillin, D. R.; Kirmaier, C.; Holten, D. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3167–3170.

⁴³ a) Díez-González, S.; Scott, N. M.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2006**, 25, 2355–2358. b) Lazreg, F.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Cazin, C. S. J. *Organometallics* **2015**, 34, 419–425.

l'acétonitrile (Figure 3.56). Ces spectres présentent une première bande d'absorption vers 320 nm ainsi qu'une double bande d'absorption entre 350 et 400 nm. Cette dernière pourrait correspondre à la bande d'absorption qui apparaît sur les spectres d'absorption de **79b** (Figure 3.54).

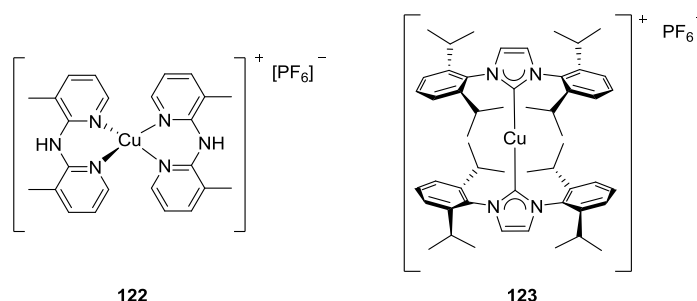


Figure 3.55. Structures des complexes homoleptiques **122** et **123**.

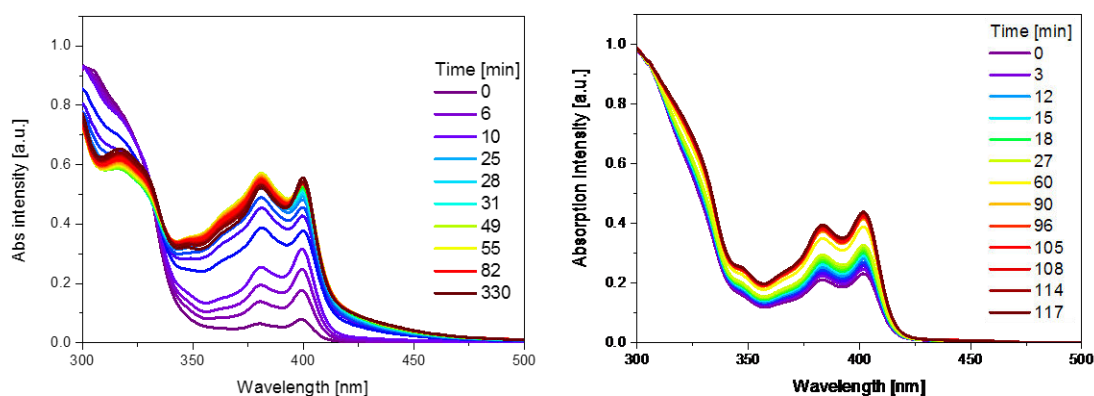


Figure 3.56. Spectres d'absorption mesurés au cours du temps du complexe **122** dans le tétrahydrofurane (gauche) et l'acétonitrile (droite) ($c = 1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Un suivi de l'évolution du complexe **79b** en solution dans les solvants deutérés THF- d_8 et CD_3CN a donc été effectué par RMN du proton afin de détecter l'apparition éventuelle des complexes homoleptiques **122** et **123**. Des spectres ont été mesurés toutes les 15 minutes pendant 3 heures (Figures 3.57 et 3.58).

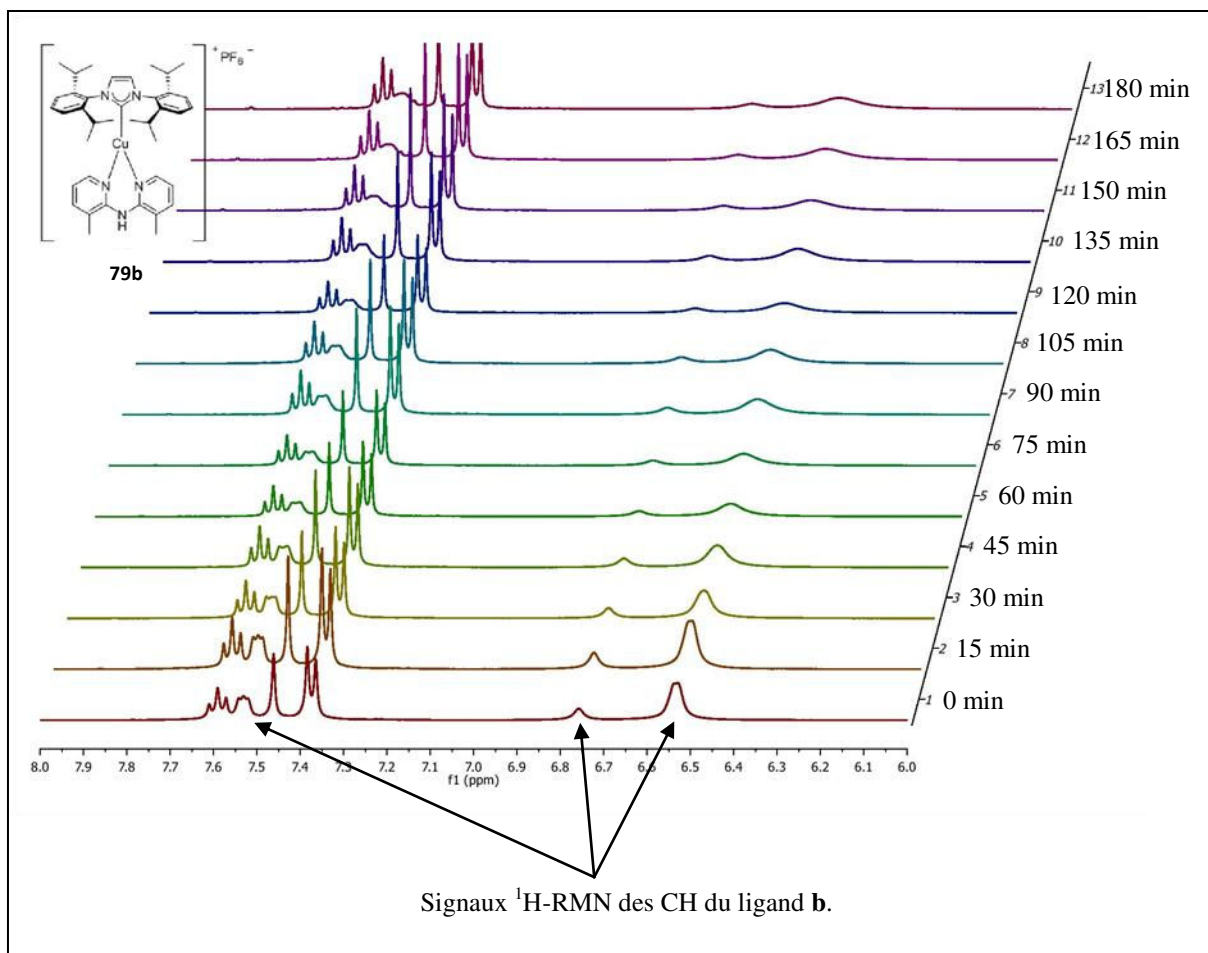


Figure 3.57. Spectres ^1H -RMN du complexe **79b** dans CD_3CN au cours du temps (zoom sur la zone des 6,0-8,0 ppm).

Dans le CD_3CN comme dans le THF-d_8 , aucune trace des complexes homoleptiques **122** et **123** n'a pu être détectée (Figure 3.57 et 3.58). Par contre, les spectres ^1H -RMN du complexe **79b** dans le CD_3CN montrent une coalescence progressive des signaux du ligand **b** (Figure 3.57) au cours du temps. L'intégration des signaux reste toutefois constante au cours du temps, ce qui semble indiquer que le ligand **b** est toujours coordonné au centre métallique. L'acétonitrile est connu pour être aussi un ligand. Comme les complexes de formule $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ sont des complexes tricoordonnés à 16 électrons, le centre métallique présente un site de coordination vacant. Il est donc possible qu'une molécule d'acétonitrile deutéré se coordonne au cuivre(I), ainsi, deux complexes, **79b** et $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{b})(\text{CD}_3\text{CN})][\text{PF}_6]$ seraient présents. La présence de ces deux complexes pourrait expliquer la coalescence des signaux du ligand **b** dont l'environnement est différent dans les deux complexes. Dans le THF-d_8 , aucune coalescence des signaux n'a été observée et les spectres ^1H -RMN restent identiques au cours du temps. Le tétrahydrofurane pourrait être trop volumineux pour atteindre le site vacant. La formation du complexe

$[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{b})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{PF}_6]$ dans l'acétonitrile pourrait expliquer les différences de luminescence des matériaux préparés avec le tétrahydrofurane ou l'acétonitrile. En effet, le changement de géométrie du complexe induit par la coordination d'une molécule d'acétonitrile sur le cuivre(I) pourrait entraîner la perte des propriétés d'émission sans toutefois perturber de façon importante ses propriétés d'absorption.

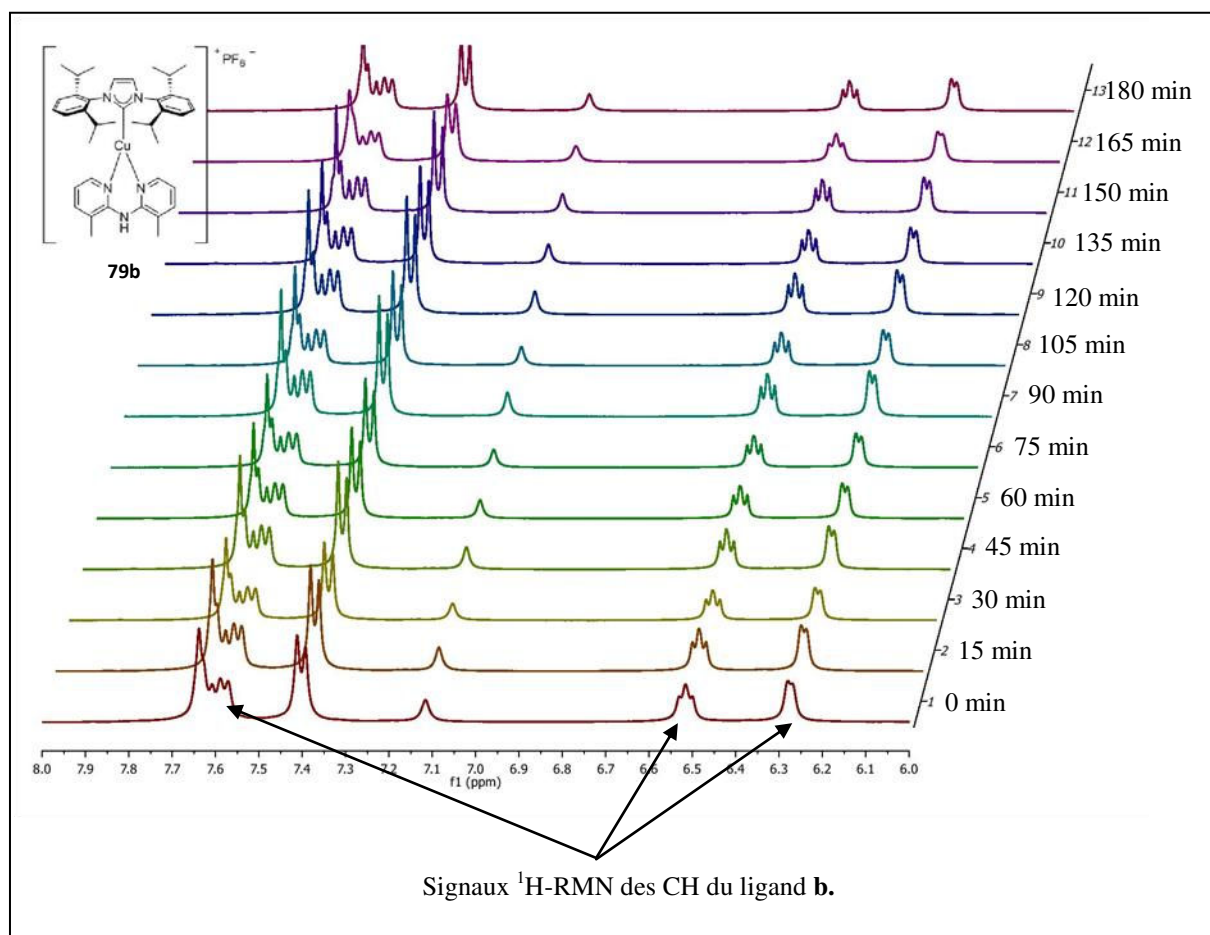


Figure 3.58. Spectres ^1H -RMN du complexe **79b** dans THF-d_8 au cours du temps (zoom sur la zone des 6,0-8,0 ppm).

Afin d'établir la provenance de la nouvelle bande d'absorption observée avec la solution de **79b** dans le tétrahydrofurane, des expériences de RPE ont été envisagées afin d'évaluer la dégradation par oxydation du complexe **79b**. Des solutions de **79b** dans l'acétonitrile et le tétrahydrofurane (de concentration 1,1 mM) ont été préparées et des expériences RPE à 80 K ont été effectuées immédiatement, 2 h et 24 h après la préparation des solutions (Figures 3.59, détails en partie expérimentale, partie 11). Ces mesures RPE mettent en évidence une bande caractéristique du $\text{Cu}(\text{II})$ située à $g = 2,055$ (^{63}Cu : $I = 3/2$, 69.17%, ^{65}Cu : $I = 3/2$, 30.83%) observée immédiatement dans le THF. L'intensité de cette

bande caractéristique augmente avec le temps, indiquant l'oxydation du complexe **79b** dans le THF. Dans l'acétonitrile, l'apparition de cette bande à $g = 2,055$ n'est pas visible immédiatement mais apparaît dès 2 h après la préparation de la solution et son intensité augmente également avec le temps (Figure 3.59).

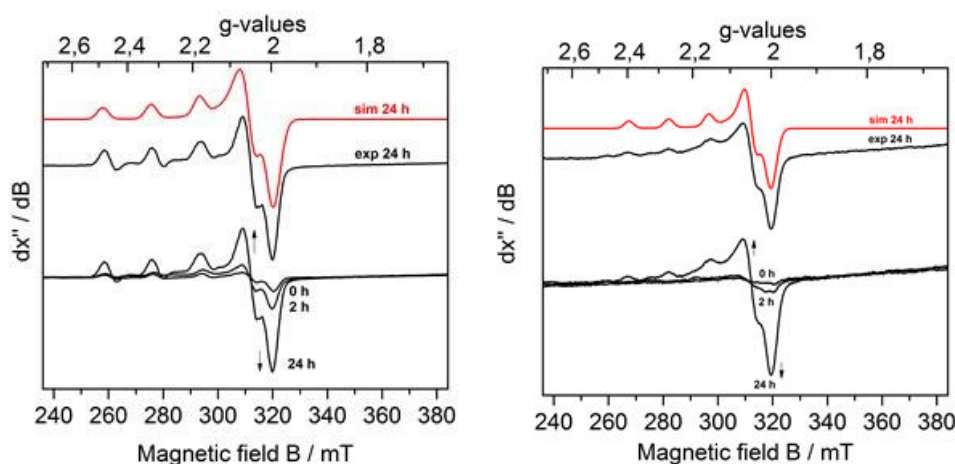


Figure 3.59. Mesures (bas, noir) et simulations (haut, rouge) RPE des solutions de **79b** dans le tétrahydrofurane (gauche) et l'acétonitrile (droite) effectuées à 80 K (détails, cf. partie expérimentale).

Pour conclure, ces résultats mettent en évidence l'oxydation immédiate du complexe **79b** dans le tétrahydrofurane. Cependant, la présence de ces complexes de cuivre(II) n'affecte pas la luminescence du matériau. D'autre part, dans l'acétonitrile, l'oxydation du complexe **79b** est beaucoup plus lente, mais l'acétonitrile semble se coordonner sur le centre métallique et former des espèces qui inhibent la luminescence du matériau. Le tétrahydrofurane a donc été choisi pour la mise en œuvre des LECs avec les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, les solutions seront étalées sur l'anode ITO/PEDOT:PSS par doctor-blading immédiatement après avoir été préparées afin de limiter au maximum l'oxydation des complexes.

2.2.2. Performances des LECs incorporant les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

Le complexe **79b** a été utilisé pour la préparation de la première LEC. Afin d'évaluer la tension électrique nécessaire à la production de lumière par cette LEC, des mesures Intensité-Tension-Luminance (I-V-L) ont été effectuées. Lors de ces mesures, un temps d'allumage (t_{on}) très court ($< 1\text{s}$) a été observé. Une tension de 11 V permet d'atteindre, lors du premier balayage en tension, une valeur de luminance de 225 cd.m^{-2} (Figure 3.60, a). Cependant, le

maximum de luminance diminue lors de la répétition des mesures I-V-L (Figure 3.60, b). D'autre part, les spectres d'électroluminescence du matériau ont été mesurés et un effet bathochrome a été observé lors de la répétition des mesures I-V-L (Figure 3.60, c). Ce phénomène peut être expliqué par une dégradation du complexe **79b** lors de l'application d'une forte tension. Le même phénomène (effet bathochrome sur l'émission et diminution de la luminance) a été observé lors des mesures I-V-L sur les LECs préparées avec les complexes **79a** et **103a** (cf partie expérimentale, partie 11). Un courant pulsé sera utilisé pour l'étude des performances des LECs incorporant le complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ afin de limiter la dégradation des complexes et l'effet bathochrome sur l'électroluminescence du matériau.

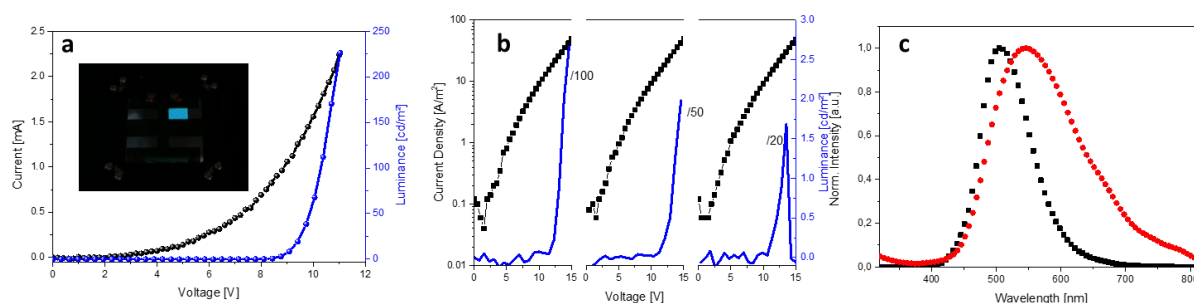


Figure 3.60. Mesures I-V-L effectuées à une vitesse de balayage de 0,2 V/s sur une gamme de 0 à 11 V (a), répétition des mesures I-V-L (b) et spectres d'électroluminescence (c) mesurés lors du premier (noir) et du troisième (rouge) balayage I-V-L effectuée sur la LEC incorporant le complexe **79b**.

Les critères de performances des LECs ont été mesurés sous des courants pulsés de différentes intensités (Tableau 3.9). Les LECs préparées avec les complexes **79b** et **79n** et **79p**, de rendement quantiques respectifs 0,86, 0,73 et 0,86, présentent des luminances maximales respectives de 22,2, 21,5 et 32,0 cd.m^{-2} avec des efficacités respectives de 0,22, 0,067 et 0,10 cd.A^{-1} sous un courant de 5 mA (Tableau 3.9, entrée 1, 5 et 7). Par contre, la LEC incorporant le complexe **103a**, de rendement quantique 0,64, nécessite l'application d'un courant pulsé de 50 mA pour présenter une luminance maximale supérieure à 5 cd.cm^{-2} (10 cd.cm^{-2} , Tableau 3.9, entrée 8). Le même phénomène a été observé sur les LECs préparées avec les complexes **79a** et **79m** aux plus faibles rendements quantiques (respectivement 0,22 et 0,17). Une luminance de 5,9 cd.m^{-2} et une efficacité de 0,004 cd.A^{-1} sont obtenues sous 50 mA avec la LEC incorporant le complexe **79a** (Tableau 3.9, entrée 9), et des performances de 2,2 cd.m^{-2} et 0,01 cd.A^{-1} ont été mesurées sur la LEC incorporant de complexe **79m** sous un courant de 5 mA (Tableau 3.9, entrée 11). Le rendement quantique

d'émission du complexe constituant la couche active semble influencer grandement les performances des LECs.

Tableau 3.9. Critères de performances des LECs incorporant des complexes de cuivre(I) **79a**, **103a**, **79b**, **79m**, **79n** et **79p**.

Entrée	Complexe	Architecture	Courant pulsé ^a (mA)	Luminance (cd.m ⁻²) [λ_{em}]	t _{1/2} (min)	Efficacité (cd.A ⁻¹)	x/y CIE
1			5	22,2 [497 nm]	16,5	0,22	
2	79b	ITO/PEDOT:PSS/ 79b /Al	10	48,2 [497 nm]	2,7	0,29	0,23/0,28 (bleu)
3			20	80,3 [497 nm]	3,0 s	0,24	
4	79n	ITO/PEDOT:PSS/ 79n /Al	0,5	6,2	3,0	0,19	0,23/0,39 (bleu-vert)
5			5	21,5	5,4	0,067	
6	79p	ITO/PEDOT:PSS/ 79p /Al	0,5	13,0	6,3 s	0,39	0,31/0,51 (vert)
7			5	32,0	10 s	0,10	
8	103a	ITO/PEDOT:PSS/ 103a /Al	50	10 [493 nm]	1,2	0,006	0,23/0,29 (bleu)
9	79a	ITO/PEDOT:PSS/ 79a /Al	50	5,9 [495 nm]	1,3	0,004	0,23/0,29 (bleu)
10			5	2,6 [495 nm]	44 s	0,007	
11	79m	ITO/PEDOT:PSS/ 79m /Al	5	2,2	36 s	0,001	0,30/0,42 (bleu-vert)

^a courant pulsé de signal carré et de fréquence 1 kHz.

D'autre part, le temps de vie des matériaux est aussi très faible, de 6,3 s à 16,5 min selon les conditions opératoires. La stabilité des complexes de cuivre(I) sous l'application d'un courant pulsé est donc relativement faible. Toutefois, sous courant pulsé, le spectre d'électroluminescence ne subit aucune modification durant le temps de vie du matériau (Figure 3.61). Les LECs élaborées avec les complexes **79a**, **103a** et **79b** présentent des coordonnées CIE respectives de 0,23/0,29, 0,23/0,29 et 0,23/0,28 correspondant à une

émission de lumière bleu (Tableau 3.9, entrée 1-3, 6-8). Ces matériaux sont les premières LECs émettant dans le bleu incorporant des complexes de cuivre(I). Des émissions bleu-vertes de coordonnées CIE 0,30/0,42 et 0,23/0,49 sont obtenues avec les LECs incorporant respectivement les complexes **79m** et **79n** (Tableau 3.9, entrées 4-5 et 9). Enfin, la LEC préparée avec le complexe **79p** émet dans le vert (coordonnées CIE 0,31/0,51, Tableau 3.9, entrée 10-11).

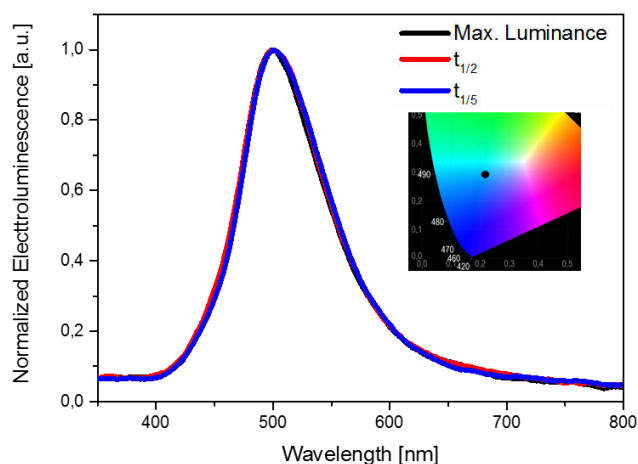


Figure 3.61. Spectres d'électroluminescences mesurés sur la LEC basée sur **79b**, à $t = 30$ s (max. Luminance, noir), $t_{1/2}$ (rouge) et $t_{1/5}$ (bleu) sous courant pulsé de $9,97 \text{ mA.cm}^{-2}$ et coordonnées CIE sur le diagramme en encart.

Des mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées afin d'évaluer les propriétés de réversibilité rédox des complexes et comprendre leur faible stabilité sous l'application d'un courant électrique (Figures 3.62 et 3.63). Pour tous les complexes **79a**, **103a**, **79b**, **79m**, **79n** et **79p**, ces mesures ont mis en évidence deux vagues d'oxydation et une vague de réduction. La première oxydation, située vers 1 V, est quasi-réversible comme le montrent les mesures sous différentes vitesses de balayage en tension (Figures 3.62 et 3.63) et est attribuée à l'oxydation du métal Cu(I)-Cu(II). La deuxième oxydation, située vers 2 V, est irréversible et proviendrait de l'oxydation du ligand N^N. Enfin, la réduction du Cu(I) en Cu(0) est située entre -1 V et -1,5 V et est aussi irréversible.

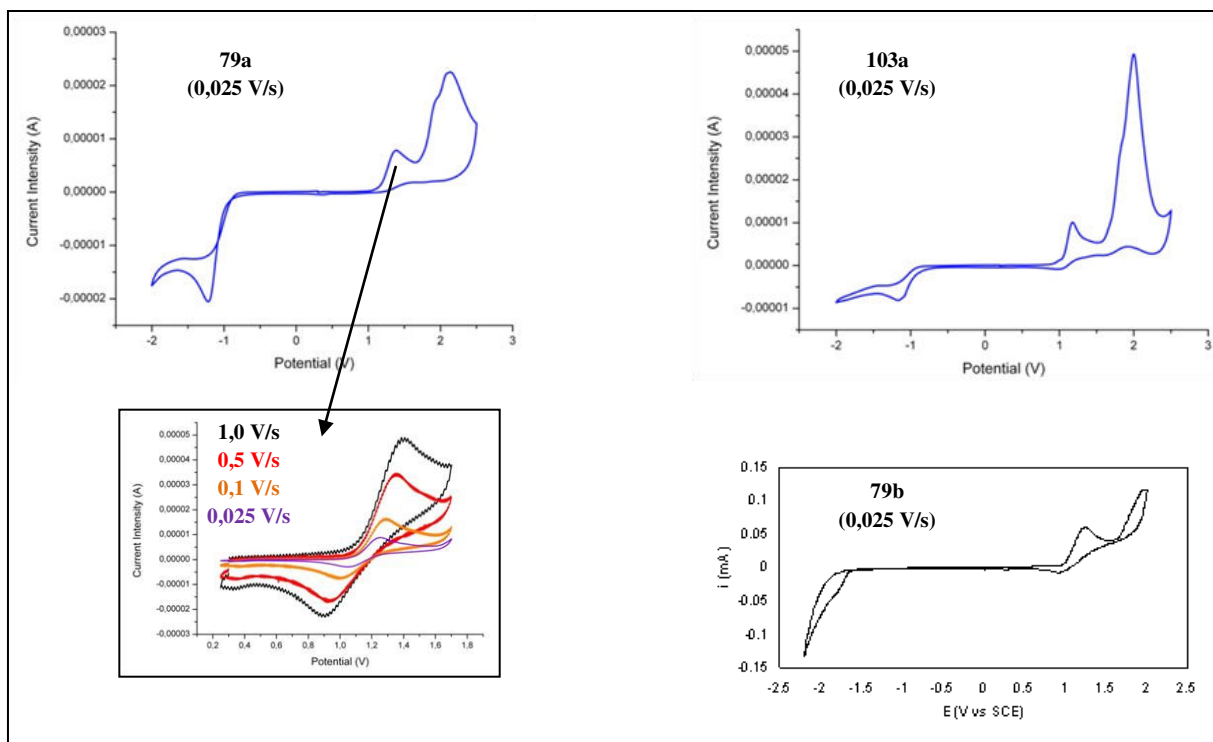


Figure 3.62. Voltampérométries cycliques des complexes **79a**, **103a** et **79b** en solution dans le dichlorométhane ($1,5 \cdot 10^{-3}$ M) en présence de $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ (0,1 M).

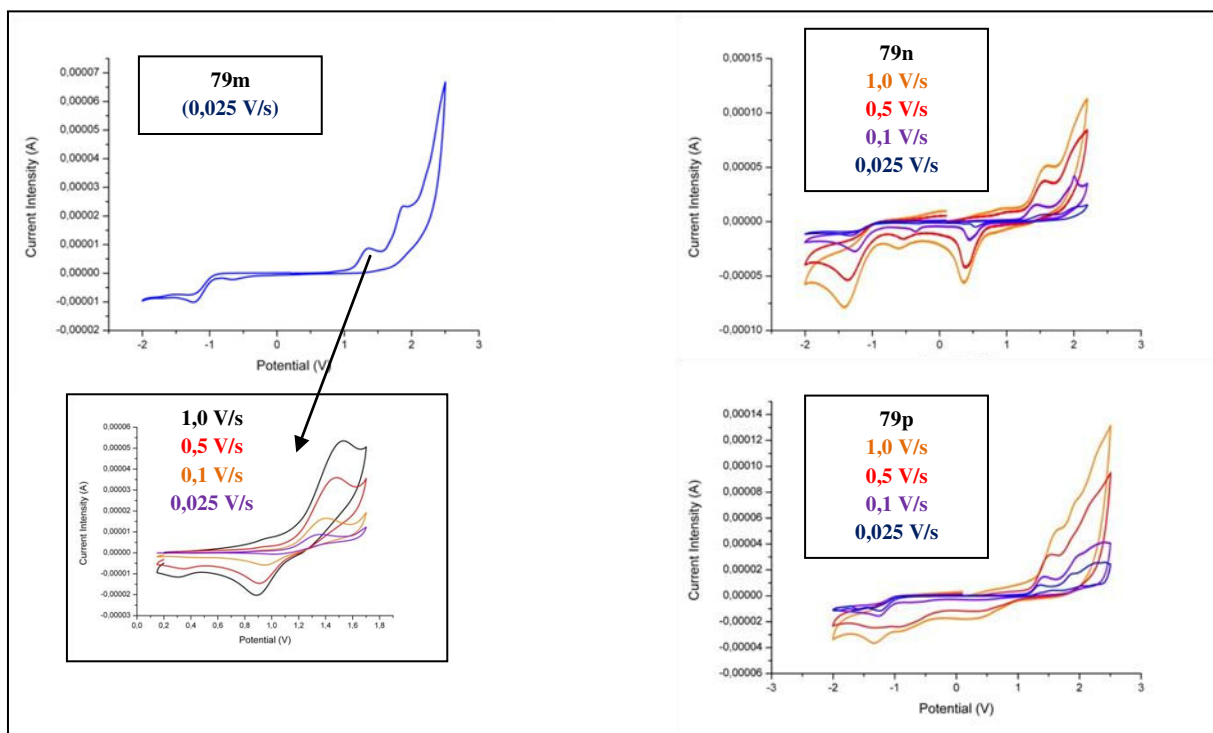


Figure 3.63. Voltampérométries cycliques des complexes **79m**, **79n** et **79p** en solution dans le dichlorométhane ($1,5 \cdot 10^{-3}$ M) en présence de $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ (0,1 M).

Le manque de réversibilité des processus d'oxydation et de réduction du cuivre(I) au sein des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ implique la perte des propriétés d'émission de ces complexes sous l'application d'un courant électrique. Ce phénomène explique les faibles temps de vie des LECs incorporant ces complexes.

D'autre part, les fortes différences entre les performances des LECs incorporant les complexes **79m** et **79n** (Figure 3.64, Tableau 3.9, entrées 9 et 4-5), peuvent aussi être expliquées par l'oxydation du ligand 2,2'-dipyridylméthane (**m**) en 2,2'-dipyridylcétone (**o**). En effet, l'atome de carbone central du ligand **m** est fortement oxydable en raison de sa substitution par deux pyridines, équivalente à une position bis-benzylique. Comme la couche active des LECs est préparée sans être placée en atmosphère inerte, cette couche active contient de l'oxygène. Ainsi, lors de l'application du courant électrique, le ligand du complexe **79m** pourrait s'oxyder et mener à la transformation du complexe **79m**, émissif dans le bleu, en complexe **79o** (Figure 3.64), ne présentant aucune propriété d'émission. Cependant, les mesures de voltampérométrie cyclique, réalisées dans des solutions dégazées et sous atmosphère d'argon, n'ont pas permis l'observation de ce phénomène. Toutefois, le complexe **79n**, dont le ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ porte un atome central gem-diméthylé, présente une meilleure stabilité dans les LECs (Tableau 3.9, entrées 5 vs. 11).

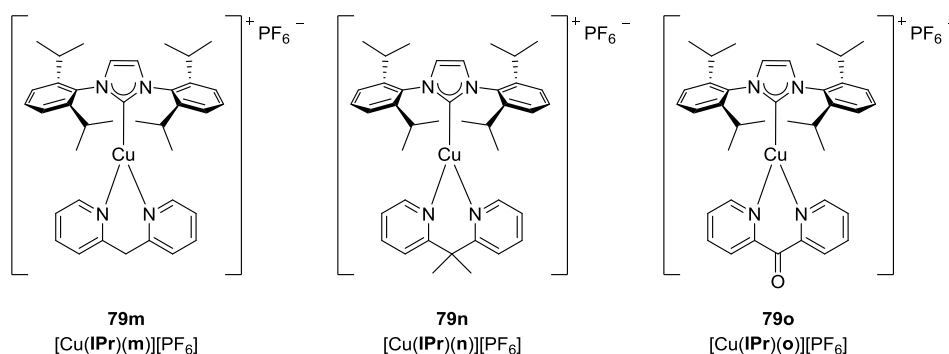


Figure 3.64. Structures des complexes **79m-79o**.

2.3. Conclusion.

Les complexes luminescents de formule $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a**, **103a**, **79b**, **79m**, **79n** et **79p** ont été appliqués à la technologie LECs et ont permis l'obtention de matériaux présentant des émissions bleue, bleu-verte et verte sous l'application d'un courant pulsé. Les meilleures performances en termes de luminance ($22,2$ et $21,5 \text{ cd.m}^{-2}$), d'efficacité ($0,22$ et $0,067 \text{ cd.A}^{-1}$) et de temps de vie ($16,5$ et $5,4 \text{ min}$) des LECs ont été obtenues respectivement avec les complexes **79b** et **79n** sous un courant de 5 mA . La LEC incorporant le complexe **79b** est la première LEC élaborée avec un complexe de cuivre(I) émettant une lumière bleu et dont les performances sont comparables aux LECs incorporant des complexes d'iridium(III) émettant dans le bleu.⁴⁴ Cependant, le manque de réversibilité des processus d'oxydation et de réduction au sein des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ entraîne leur dégradation sous l'application d'un courant et la perte de leurs propriétés d'émission. L'amélioration des propriétés redox est donc nécessaire afin d'obtenir des LECs plus stables dans le temps. Les mesures par voltampérométrie cyclique effectuées sur les complexes de formule $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ **110a-110p** et **111a-111p** mettent en évidence une meilleure réversibilité des processus d'oxydation dans certains cas (Figure 3.65, partie expérimentale, partie 7). De plus, ces complexes ont montré une meilleure stabilité, notamment dans la mise en œuvre de scintillateurs plastiques. Ces complexes pourraient être envisagés comme alternative aux complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ dans le développement de LECs émettant dans le bleu si la TADF est effectivement présente au sein de leur émission.

⁴⁴ a) Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8723–8732. b) He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Wang, R.; Wei, P.; Wang, L.; Qiu, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2123–2131. c) Yang, C.-H.; Beltran, J.; Lemaire, V.; Cornil, J.; Hartmann, D.; Sarfert, W.; Fröhlich, R.; Bizzarri, C.; De Cola, L. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9891–9901. d) Mydlak, M.; Bizzarri, C.; Hartmann, D.; Sarfert, W.; Schmid, G.; De Cola, L. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1812–1820. e) He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Zhang, D.; Wang, L.; Qiu, Y. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6467–6469. f) Hu, T.; Duan, L.; Qiao, J.; He, L.; Zhang, D.; Wang, R.; Wang, L.; Qiu, Y. *Org. Electron.* **2012**, 13, 1948–1955. g) Meier, S. B.; Sarfert, W.; Junquera-Hernández, J. M.; Delgado, M.; Tordera, D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Kessler, F.; Scopelliti, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E. J. *Mater. Chem. C* **2013**, 1, 58–68. h) Sunesh, C. D.; Mathai, G.; Choe, Y. *Org. Electron.* **2014**, 15, 667–674. i) Evariste, S.; Sandroni, M.; Rees, T. W.; Roldán-Carmona, C.; Gil-Escrig, L.; Bolink, H. J.; Baranoff, E.; Zysman-Colman, E. J. *Mater. Chem. C* **2014**, 2, 5793–5804. j) Hasan, K.; Donato, L.; Shen, Y.; D. Slinker, J.; Zysman-Colman, E. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 13672–13682. k) Monti, F.; Baschieri, A.; Gualandi, I.; Serrano-Pérez, J. J.; Junquera-Hernández, J. M.; Tonelli, D.; Mazzanti, A.; Muzzioli, S.; Stagni, S.; Roldán-Carmona, C.; Pertegás, A.; Bolink, H. J.; Ortí, E.; Sambri, L.; Armaroli, N. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7709–7721. m) Sunesh, C. D.; Shanmugasundaram, K.; Subeesh, M. S.; Chitumalla, R. K.; Jang, J.; Choe, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 7741–7751.

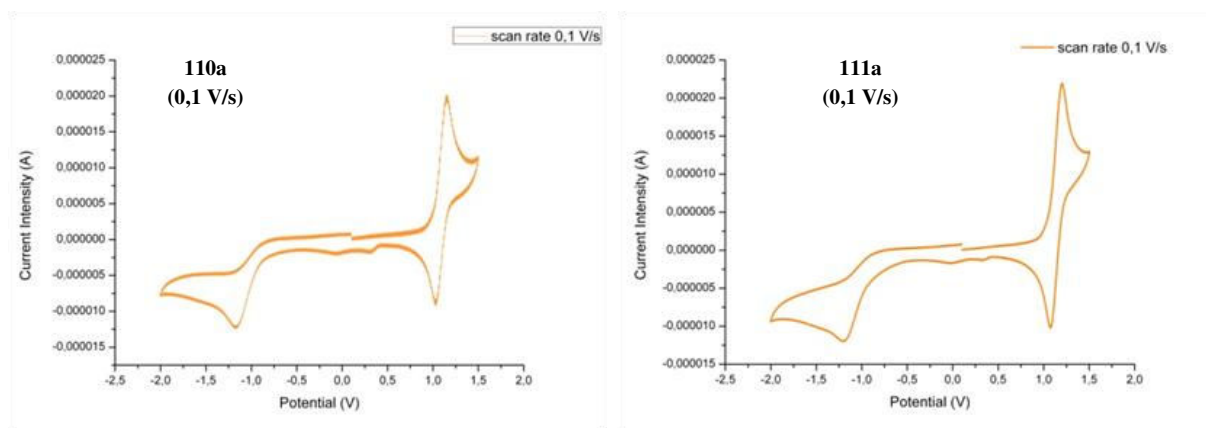


Figure 3.65. Voltampérométries cycliques des complexes **110a** et **111a** en solution dans le dichlorométhane ($c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M) en présence de $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ ($c = 0,1$ M).

*Chapitre 4 : Activités
anti-cancereuses
des complexes
[Cu(NHC)(N[^]N)][X]*

1. Introduction.

Depuis la découverte de l'activité cytotoxique du cis-platine (**109**) (Figure 4.1) envers les cellules cancéreuses en 1969¹ et son agrémentation en 1978,² les complexes organométalliques ont suscité un grand intérêt dans la recherche en chimiothérapie des cancers.³

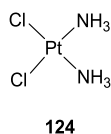


Figure 4.1. Structure du cis-platine (**124**).

Parmi les complexes de métaux utilisés dans le développement d'agents anti-cancer, les complexes de cuivre n'ont été étudiés que récemment et la majorité d'entre eux sont des complexes de cuivre(II).⁴ Seulement peu d'exemples de complexes de cuivre(I) ont été développés pour des applications en chimiothérapie. Pourtant, le cuivre à l'état d'oxydation +I est présent chez les mammifères et peut être intégré au milieu intracellulaire via des protéines de transport. Si ce phénomène n'a pas été largement exploité, c'est en raison de la faible stabilité des complexes de cuivre(I), notamment en milieu aqueux. En effet, la stabilité de ces complexes dépend de l'encombrement et la rigidité de ses ligands (cf Chap. I). Pour des applications en chimiothérapie, des complexes de cuivre(I) suffisamment stables à l'air et en solution aqueuse, et cytotoxiques envers les cellules tumorales, doivent être envisagés. Or, si le centre métallique est bien protégé par ses ligands, l'activité biologique du complexe risque d'être faible voire inexistante. Il faut donc que les complexes de cuivre(I) présentent des sites de coordination vacants ou des ligands labiles. Suivant ces principes, deux types de complexes de cuivre(I) cytotoxiques ont été synthétisés et étudiés, des complexes tétra-coordonnés à ligands phosphine et/ou diazotés, et des complexes di-coordonné(s) à ligands monodentates phosphine ou carbène N-hétérocycliques (NHC) (Figures 4.2-4.4).

¹ Rosenberg, B.; VanCamp, L.; Trosko, J. E.; Mansour, V.H. *Nature* **1969**, 222, 385.

² Rosenberg, B.; VanCamp, L. *Cancer Res.* **1970**, 30, 1799.

³ Pour une vision d'ensemble, consulter le numéro spécial 48 de *Dalton Trans.* **2009** et les articles : Natile, G.; Arnesano, F. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2070-2081. Frezza, M.; Hindo, S.; Chen, D.; Davenport, A.; Schmitt, S.; Tomco, D.; Dou, Q. P. *Curr. Pharm. Des.* **2010**, 16, 1813-1825. Zhang, J.; Zhang, F.; Liu, C.; Xia, J.; Ma, L.; Chu, W.; Zhang, Z.; Chen, C.; Li, S.; Wang, S. *Curr. Med. Chem.* **2012**, 19, 2957-2975. Romero-Canelón, I.; Sadler, P. J. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12276-12291. Baile, M. B.; Kohle, N. S.; Deotarse, P. P.; Jain, A. S.; Kulkarni, A. A. *IJPRR* **2015**, 4, 59-66. Bergamo, A.; Sava, G. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 8818-8835.

⁴ revue sur les complexes de cuivre aux activités anti-cancer : Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; Marzano, C. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 815-862.

Des complexes mononucléaires de cuivre(I) coordonnés à quatre phosphines hydrosolubles ont été synthétisés par le groupe de Marzano et leurs activités cytotoxiques ont été évaluées sur différentes lignées de cellules cancéreuses humaine in vitro.⁵ Le complexe **125** présentait les meilleures activités, notamment contre le cancer du colon à différents stades de progressions (lignées de cellules LoVo, DLD-1, SW480, HDT-15 et Caco-2). Son activité était 10 fois supérieure à celle du cis-platine contre ces différentes lignées et il présentait une grande sélectivité pour les cellules cancéreuses par rapport aux cellules saines. Le mécanisme d'action n'a pas été élucidé à ce jour mais l'absence des marqueurs de l'apoptose indique que la mort des cellules cancéreuses provient d'une autre action biologique. La décooordination d'un ou plusieurs ligand(s) phosphine dans le milieu intracellulaire pourrait expliquer la forte cytotoxicité du complexe **125**.^{5c}

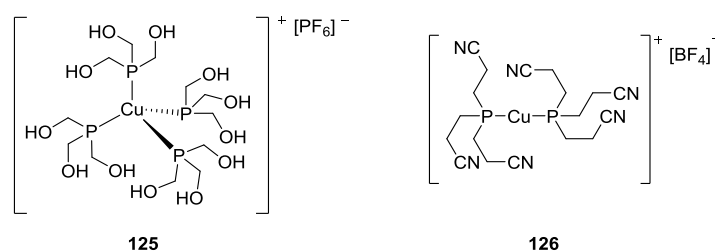


Figure 4.2. Structures des complexes de cuivre(I) **125** et **126**.

Le même groupe a aussi envisagé la stratégie qui consiste à utiliser un complexe de cuivre(I) présentant des sites de coordination vacants.⁶ Parmi les complexes di-coordonnés étudiés, le complexe **126** (Figure 4.2) présente les meilleures activités cytotoxiques. Cependant ces activités anticancéreuses sont faibles en raison des ligands phosphines qui adoptent une forme de « parapluie » autour du métal, rendant ce dernier peu disponible pour des interactions avec les substrats biologiques.

La cytotoxicité des complexes $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**127**) et $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**128**) a aussi été évaluée in vitro sur les cellules tumorales LMS (Léiomyosarcome, muscle),

⁵ a) Marzano, C.; Gandin, V.; Pellei, M.; Colavito, D.; Papini, G.; Gioia Lobbia, G.; Del Giudice, E.; Porchia, M.; Tisato, F.; Santini, C. *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 798-808. b) Santini, C.; Pellei, M.; Papini, G.; Morresi, B.; Galassi, R.; Ricci, S.; Tisato, F.; Porchia, M.; Rigobello, M. P.; Gandin, V.; Marzano, C. *J. Inorg. Biochem.* **2011**, 105, 232-240. c) Porchia, M.; Benetollo, F.; Refosco, F.; Tisato, F.; Marzano, C.; Gandin, V. *J. Inorg. Biochem.* **2009**, 103, 1644-1651.

⁶ Gandin, V.; Pellei, M.; Tisato, F.; Porchia, M.; Santini, C.; Marzano, C. *J. Cell. Mol. Med.* **2012**, 16, 142-151.

MCF-7 (cancer du sein) et montrent des activités importantes (IC_{50} , concentration d'inhibition de 50% de la division cellulaire, de l'ordre de 5-6 μM).⁷

Des complexes dinucléaires de cuivre(I) portant des ligands 2,2-bipyridine ou 1,10-phénanthroline et différents ligands cyclodiphosphazane ont été synthétisés et testés sur différentes lignées de cellules cancéreuses.⁸ Dans cette étude, le complexe **129** (Figure 4.3) montre les meilleures activités contre les lignées HeLa (cancer du col de l'utérus), MCF-7 et MDA-MB (cancers du sein) et agit via une dégradation de l'ADN entraînant l'interruption de la mitose (division cellulaire) puis l'apoptose (mort programmée) de la cellule.

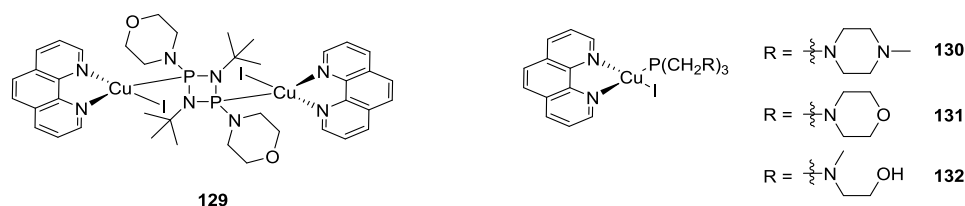


Figure 4.3. Structures des complexes **129-132**.

Le groupe de Starosta a aussi utilisé le ligand 1,10-phénanthroline pour le développement des complexes de cuivre(I) cytotoxiques **130-132**.⁹ Ces complexes présentent de très bonnes activités contre les cellules cancéreuses MDAH-2774 (cancer du poumon à petites cellules) et la lignée résistante au cis-platine (**124**) SKOV3 (cancer des ovaires).

⁷ Lazarou, K.; Bednarz, B.; Kubicki, M.; Verginadis, I. I.; Charalabopoulos, K.; Kourkoumelis, N.; Hadjikakou, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 763-772.

⁸ Balakrishna, M. S.; Suresh, D.; Rai, A.; Mague, J. T.; Panda, D. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8790-8801.

⁹ Starosta, R.; Stokowa, K.; Florek, M.; Krol, J.; Chwilkowska, A.; Kulbacka, J.; Saczko, J.; Skala, J.; Jezowska-Bojczuk, M. J. *Inorg. Biochem.* **2011**, 105, 1102-1108.

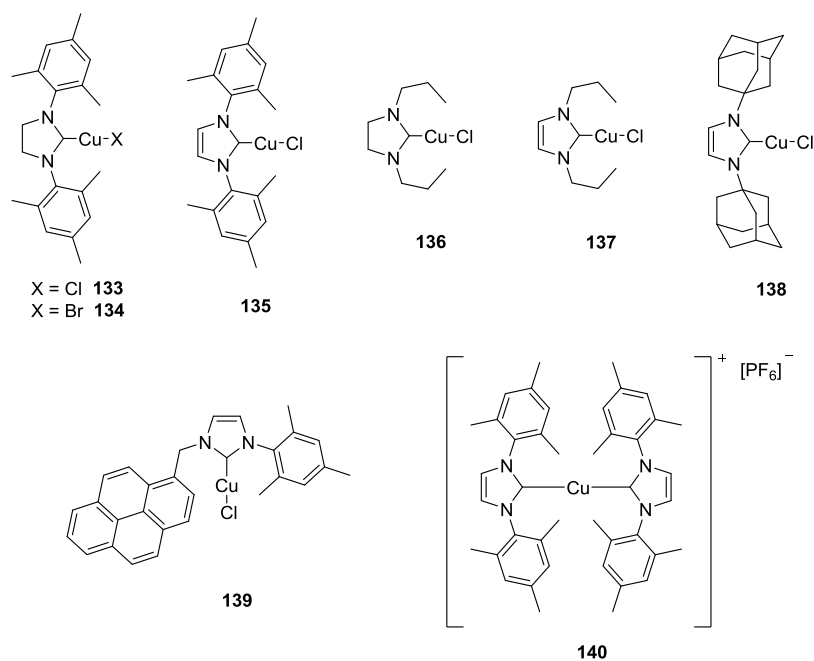


Figure 4.4. Structures des complexes de cuivre(I)NHC **133-140**.

Enfin, Morel, Gautier et al. ont évalué l'activité des complexes de cuivre(I) portant un ou deux ligands NHC (complexes **133-140**, Figure 4.4) contre différentes lignées de cellules cancéreuses.¹⁰ Ces complexes présentent des activités nettement supérieures au cis-platine (**124**) contre de nombreux types de cellules tumorales. Des IC₅₀ de l'ordre de 0,1 µM ont été mesurées sur la lignée MCF-7 du cancer du sein pour tous les complexes **133-140**, à l'exception du complexe **138** qui présente une activité nettement inférieure (Tableau 4.1).

Tableau 4.1. IC₅₀ obtenues sur la lignée MCF-7 du cancer du sein avec le cisplatine (**x**) et les complexes **118-125**.

Complexe	Cis-platine (124)	[CuCl(SI Mes)] (133)	[CuCl(IM es)] (135)	[CuCl(SI prop)] (136)
IC ₅₀ (µM)	10,4 ± 0,1	0,075 ± 0,005	0,13 ± 0,04	0,04 ± 0,01
Complexe	[CuCl(I prop)] (137)	[CuCl(I Ad)] (138)	139	[Cu(IM es) ₂][PF ₆] (140)
IC ₅₀ (µM)	0,075 ± 0,005	4,4 ± 0,08	0,25 ± 0,03	0,32 ± 0,03

¹⁰ a) Teyssot, M.-L.; Jarrousse, A.-S.; Chevry, A.; De Haze, A.; Beaudoin, C.; Manin, M.; Nolan, S. P.; Díez-González, S.; Morel, L.; Gautier, A. Chem. - Eur. J. **2009**, 15, 314–318. b) Teyssot, M.-L.; Jarrousse, A.-S.; Manin, M.; Chevry, A.; Roche, S.; Norre, F.; Beaudoin, C.; Morel, L.; Boyer, D.; Mahiou, R.; Gautier, A. Dalton Trans. **2009**, 6894–6902.

L'étude du mécanisme d'action du complexe **133** a révélé qu'il pourrait agir selon un mécanisme d'activation de l'oxygène, comme les complexes de cuivre(II) à ligand 1,10-phénanthroline.¹¹ Le centre métallique du complexe **133** activerait l'oxygène dans le milieu intracellulaire, créant ainsi des dérivés oxygénés réactifs. Ces espèces induiraient des processus radicalaires entraînant la dégradation de l'ADN (ruptures des brins) et perturberaient ainsi la phase G1 de la mitose (préparation de la duplication de l'ADN). Les cellules affectées ne peuvent donc plus se diviser et meurent par apoptose.¹⁰ Le complexe **139**, portant une sonde fluorescente (groupement pyrène) sur le ligand NHC, a été synthétisé afin de suivre le complexe dans le milieu intracellulaire par microscopie de fluorescence. Ce type d'étude a déjà été effectué sur des complexes analogues d'or,¹² mais aucun résultat n'a encore été publié à ce jour sur le complexe **139**.^{10b}

Les ligands NHC semblent être adaptés au développement des complexes du groupe XI à activités anti-cancéreuses. En effet, des complexes d'or(I) et d'argent(I) portant un (ou deux) ligand(s) NHC sont aussi connus pour leurs activités anti-cancéreuses.¹³ Il a été démontré que les complexes d'or(I)-NHC étaient impliqués dans le déclenchement de l'apoptose des cellules cancéreuses grâce à une action sur les mitochondries.¹⁴

Aux vues de ces derniers résultats, l'étude des activités cytotoxiques des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X] à ligands 2,2'-dipyridylamine a été envisagée. En effet, ces complexes à 16 électrons présentent un site de coordination vacant sur le centre métallique et sont très stables à l'état solide. De plus, la fonctionnalisation facile des ligands NHC et N[^]N peut permettre de faire varier les propriétés électroniques et la lipophilie des complexes. Il a été montré avec des complexes d'or Au(I)-NHC que la modification de ces propriétés pouvait permettre une meilleure sélectivité des complexes envers les cellules tumorales par rapport aux cellules saines.¹⁴ Le ligand 2,2'-dipyridylamine présente aussi un avantage

¹¹ a) Pitié, M.; Donnadiou, B.; Meunier, B. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3486–3489. b) Pitié, M.; Croisy, A.; Carrez, D.; Boldron, C.; Meunier, B. *Chem. BioChem.* **2005**, 6, 686–691.

¹² Citta, A.; Schuh, E.; Mohr, F.; Folda, A.; Massimino, M. L.; Bindoli, A.; Casini, A.; Rigobello, M. P. *Metallomics* **2013**, 5, 1006.

¹³ revues sur les activités cytotoxiques des complexes NHC-Au(I), voir : a) Liua, W.; Gust, R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 755–773. b) Aher, S. B.; Muskawar, P. N.; Thenmozhi, K.; Bhagat, P. R. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 81, 408–419. c) Cisnetti, F.; Gautier, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11976–11978. Pour d'autres exemples NHC-Au(I) et NHC Ag(I), voir d) Bertrand, B.; de Almeida, A.; van der Burgt, E. P. M.; Picquet, M.; Citta, A.; Folda, A.; Rigobello, M. P.; Le Gendre, P.; Bodio, E.; Casini, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4532–4536. e) Visbal, R.; Fernández-Moreira, V.; Marzo, I.; Laguna, A.; Gimeno, M. C. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 15026–15033. f) Arambula, J. F.; McCall, R.; Sidoran, K. J.; Magda, D.; Mitchell, N. A.; Bielawski, C. W.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Arumugan, K. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 1245–1256. g) Marinelli, M.; Pellei, M.; Cimarelli, C.; Dias, H. V. R.; Marzano, C.; Tisato, F.; Porchia, M.; Gandin, V.; Santini, C. *J. Organomet. Chem.* **2016**, 806, 45–53.

¹⁴ Barnard, P. J.; Berners-Price, S. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1889–1902.

supplémentaire, son atome d'azote central peut être aisément fonctionnalisé, ce qui permet d'envisager une vectorisation des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ afin d'augmenter leur sélectivité.

2. Activités cytotoxiques des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

Les complexes **79a**, **101a-104a** aux différents ligands NHC, **79f**, **79g**, **79i** et **79j** aux ligands $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ substitués par différents groupements électro-donneurs et/ou électro-attracteurs (Figure 4.5) ont été considérés pour l'étude des activités anticancéreuses des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ afin d'évaluer l'influence des propriétés électroniques des ligands NHC et dpa sur leur cytotoxicité. Les complexes **105a-109a**, aux différents anions, ont également été considérés car il a été démontré que les différents anions modifient les propriétés de solubilité des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ (chap. 3, paragraphe 1.2.2.). Ces différents anions pourraient donc avoir un impact sur la lipophilie des complexes, paramètre important pour une action biologique.

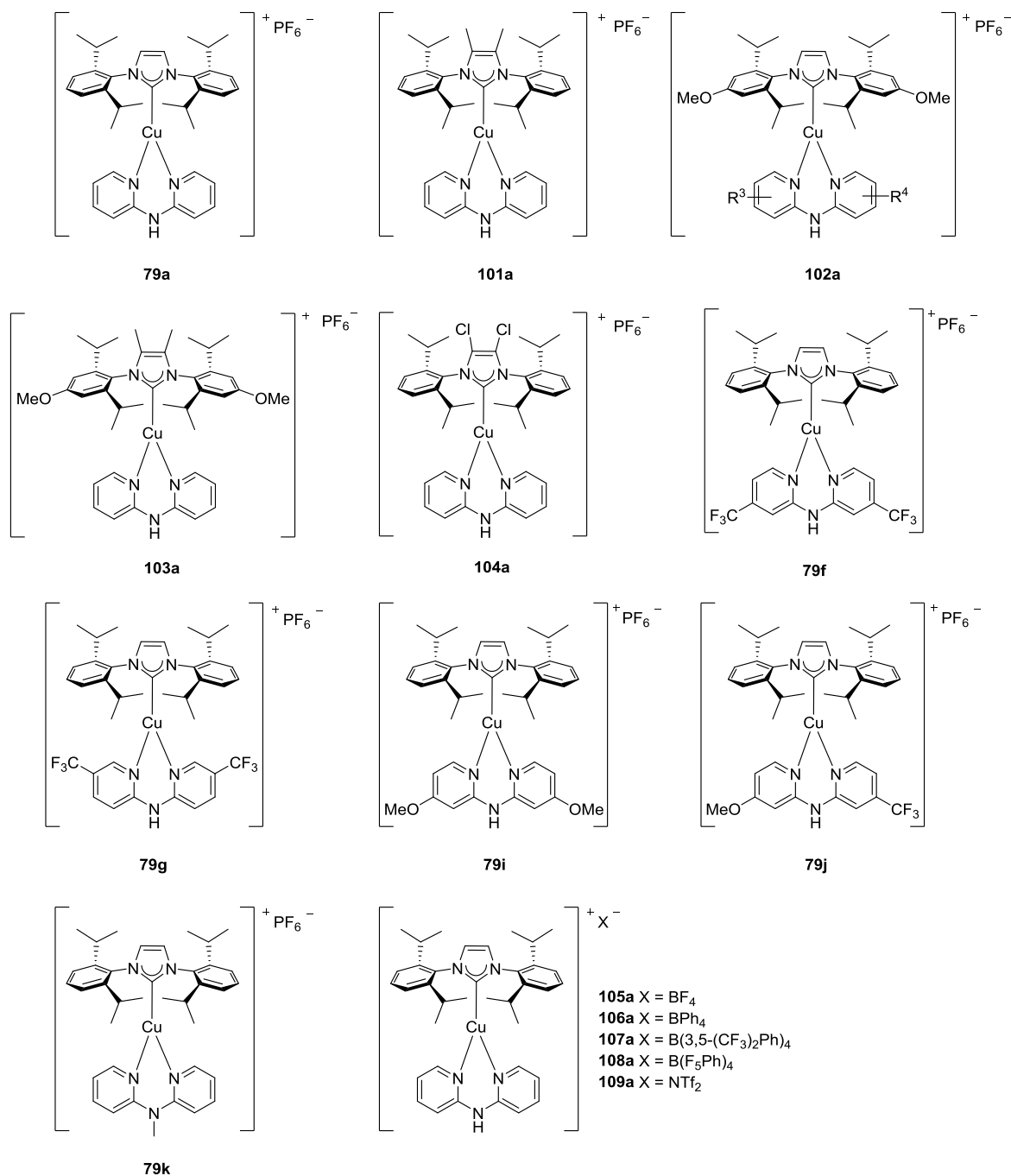


Figure 4.5. Complexes [Cu(NHC)(N^N)]X étudiés comme agents anticancéreux.

De plus, les complexes neutres **95-100** et **141-143** (Figure 4.6) ont également été étudiés dans les mêmes conditions afin de comparer leurs activités anticancéreuses avec celles des complexes [Cu(NHC)(N^N)]X. Cette comparaison permettra d'évaluer l'influence du ligand N^N sur la cytotoxicité de complexes et si la vectorisation de ces complexes pourrait être pertinente. Enfin, les complexes [CuCl(SIMes)] **133** et [CuCl(IMes)] **135** ont également été

sélectionnés afin de comparer les résultats obtenus lors de cette étude avec ceux publiés dans la littérature.¹⁰

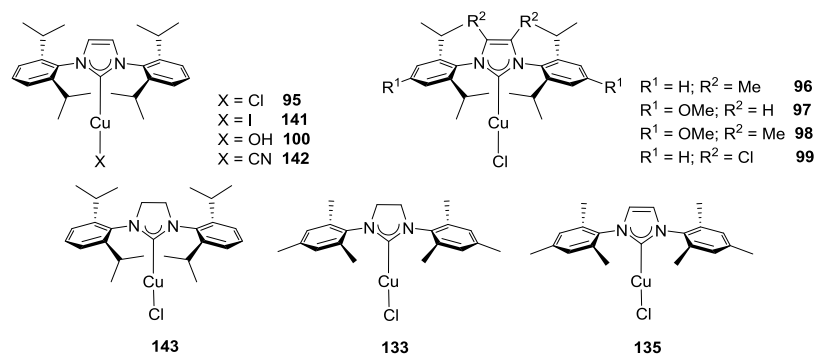


Figure 4.6. Complexes neutres $[\text{CuX}(\text{NHC})]$ étudiés comme agents anti-cancer.

L'évaluation des activités cytotoxiques de ces complexes ont été réalisées par le Dr. E. Duverger du groupe du Pr. R. Daniellou de l'ICOA d'Orléans. Quatre lignées de cellules cancéreuses humaines ont été utilisées pour ces analyses, la lignée MCF-7 du cancer du sein, le carcinome du poumon A-549, la lignée de mélanome SK-Mel-28 et le gliome du cerveau HS-683. Des cultures de cellules cancéreuses ont été incubées en l'absence (témoin) ou en présence des complexes de cuivre(I) à différentes concentrations dans le milieu (détails exposés en partie expérimentale, partie 12). Après une incubation de 72 h, les IC_{50} , concentrations nécessaires à l'inhibition de la division cellulaire de 50%, ont été mesurées par la méthode colorimétrique MTT. Cette méthode consiste à ajouter une solution de MTT (bromure de 3-(4,5-diméthylthiazol-2-yl)-2,5-diphényl tétrazolium) au milieu de culture après l'incubation. Le MTT (jaune) est oxydé en formazan (violet-bleu) par les déshydrogénases des mitochondries des cellules vivantes. Ainsi, la comparaison des mesures de l'absorbance à 540 nm par spectroscopie UV-visible d'un lot de cultures témoin et d'un lot de cultures incubées avec un complexe de cuivre(I) donne l'accès à la proportion de cellules vivantes et permet ainsi de déterminer l' IC_{50} de ce complexe.

Les complexes neutres **95-100**, **141-143**, **133** et **135**, ainsi que les complexes cationiques **79a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **105a-109a** ont montrés des activités cytotoxiques sur les 4 lignées de cellules cancéreuses nettement supérieures aux activités du cis-platine (**124**) (Tableaux 4.2-4.5).

Les activités anticancéreuses des complexes neutres **95-100**, **141-143**, **133** et **135** contre les cellules de la lignée MCF-7 se traduisent par des IC_{50} comprises entre $0,015 \pm 0,02$ (complexes **142** et **143**, Tableau 4.2, entrées 8 et 9), et $1,45 \pm 0,1 \mu\text{M}$ (complexe **133**,

Tableau 4.2, entrée 10). De façon étonnante, lors de cette étude, le complexe **133** présente une activité nettement inférieure à celle observée par Gautier et al. sur une lignée de cellules cancéreuses identique (MCF-7) (Tableau 4.2, entrée 11).¹⁰ Par contre, l'activité du complexe **135** reste identique sur les deux études (Tableau 4.2, entrées 12 et 13).

Tableau 4.2. IC₅₀ mesurées in vitro (μM) sur la lignée de cancer du sein MCF-7.

Entrée	Complexes neutres	IC ₅₀ (μM) ^a	Entrée	Complexes cationiques	IC ₅₀ (μM) ^a
1	[CuCl(IPr)] 95	0,15 ± 0,03	16	79a	0,16 ± 0,10
2	[CuCl(^{Me} IPr)] 96	0,14 ± 0,02	17	105a	0,08 ± 0,02
3	[CuCl(IPr ^{OMe})] 97	0,03 ± 0,03	18	106a	0,1 ± 0,01
4	[CuCl(^{Me} IPr ^{OMe})] 98	0,3 ± 0,05	19	107a	1,6 ± 0,4
5	[CuCl(^{Cl} IPr)] 99	0,03 ± 0,04	20	108a	0,6 ± 0,1
6	[IPrCuOH] 100	0,22 ± 0,05	21	109a	0,03 ± 0,01
7	[CuI(IPr)] 141	0,3 ± 0,05	22	101a	0,22 ± 0,09
8	[CuCN(IPr)] 142	0,015 ± 0,02	23	102a	0,15 ± 0,90
9	[CuCl(SIPr)] 143	0,015 ± 0,02	24	103a	0,04 ± 0,03
10	[CuCl(SIMes)] 133	1,45 ± 0,10	25	104a	0,28 ± 0,05
11	[CuCl(SIMes)] 133^b	0,075 ± 0,002	26	79f	0,20 ± 0,10
12	[CuCl(IMes)] 135	0,1 ± 0,01	27	79g	1,00 ± 0,80
13	[CuCl(IMes)] 135^b	0,13 ± 0,04	28	79i	0,22 ± 0,12
14	Cis-platine 124¹⁰	10,1 ± 0,1	29	79j	0,15 ± 0,07
15	Cis-platine 124^{13g}	8,8 ± 1,3	30	79k	0,19 ± 0,17

^a ± valeur, écarts-types mesurés sur 6 répliques, ^b IC₅₀ des complexes **133** et **135** mesurées par Gautier et al.¹⁰

D'autre part, les IC₅₀ des complexes cationiques [Cu(NHC)(N[^]N)][X] sont comprises entre 0,03±0,01 μM (**109a**, Tableau 4.2, entrée 21) et 1,6±0,4 μM (**107a**, Tableau 4.2, entrée 19). Les complexes cationiques **79a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **105a-109a** ont donc une activité cytotoxique envers la lignée MCF-7 comparable aux complexes neutres **95-100**, **141-143**, **133** et **135** (Tableau 4.2, Figure 4.7) et donc nettement supérieure au cis-platine (**124**) (Tableau 4.2, entrées 14-15). Si une comparaison est faite entre les complexes cationiques, l'anion du complexe joue un rôle primordial sur leur activité. La présence des anions fluorés volumineux [B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄]⁻ et [B(F₅Ph)₄]⁻ entraîne une augmentation des IC₅₀ des complexes **107a** et **108a** par rapport au complexe **79a** de référence (Tableau 4.2,

entrées 19-20 vs. 16, Figure 4.7), tandis que les anions BF_4^- , BPh_4^- et NTf_2^- semblent favoriser la cytotoxicité des complexes vis-à-vis de la lignée MCF-7 (**105a**, **106a** et **109a**, Tableau 4.2, entrées 17, 18 et 21 vs. 16, Figure 4.7). L'ajout de substituants donneurs ou attrapeurs sur le ligand NHC n'entraîne pas de variation notable des IC_{50} des complexes **101a-104a** par rapport au complexe **79a** (Tableau 4.2, entrées 22-25 vs. 16, Figure 4.7) à l'exception du complexe **103a** présentant l'une des meilleures activités cytotoxique vis-à-vis de la lignée MCF-7 (IC_{50} de $0,04 \pm 0,03 \mu\text{M}$, Tableau 4.2, entrée 23).

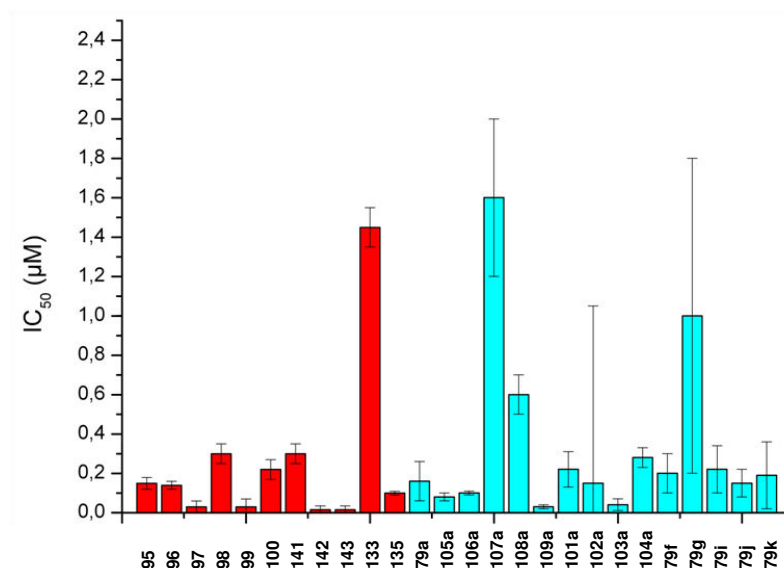


Figure 4.7. IC_{50} des complexes neutres Cu(I)(NHC) **95-100**, **141-143**, **133** et **132** (rouge) et des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a**, **105a-109a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **79k** (bleu) sur la lignée de cellules cancéreuses MCF-7.

L'ajout de substituants méthoxy et/ou trifluorométhyl sur le ligand 2,2'-dipyridylamine n'a pas d'influence sur l'activité des complexes **79f**, **79g**, **79i** et **79j** (Tableau 4.2, entrées 16 et 26-29 et Figure 4.7). Il est à noter que le fort écart-type observé sur les mesures d' IC_{50} effectuées pour le complexe **79g** montre une trop grande variabilité pour pouvoir conclure sur son activité par rapport aux complexes **79a**, **79j**, **79i** et **79j** (Figure 4.7). De manière intéressante, l'activité du complexe **79k** portant le ligand N-méthyl-2,2'-dipyridylamine, présente la même activité que le complexe **79a** au ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ non substitué (Tableau 4.2, entrées 16 et 30, Figure 4.7). Ainsi, la fonction amine secondaire du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ne semble pas nécessaire à l'activité cytotoxique des complexes cationiques $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ sur la lignée MCF-7, ce qui permettrait d'envisager l'ajout d'un vecteur sur l'atome d'azote central du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ de ces complexes.

Tableau 4.3. IC₅₀ mesurées in vitro (μM) sur la lignée de carcinome du poumon A-549.

Entrée	Complexes neutres	IC ₅₀ (μM) ^a	Entrée	Complexes cationiques	IC ₅₀ (μM) ^a
1	[CuCl(IPr)] 95	0,04 ± 0,01	14	79a	1,60 ± 0,10
2	[CuCl(^{Me} IPr)] 96	0,07 ± 0,01	15	105a	0,05 ± 0,02
3	[CuCl(IPr ^{OMe})] 97	0,05 ± 0,005	16	106a	0,06 ± 0,02
4	[CuCl(^{Me} IPr ^{OMe})] 98	0,3 ± 0,06	17	107a	2 ± 0,2
5	[CuCl(^{Cl} IPr)] 99	0,05 ± 0,005	18	108a	0,60 ± 0,1
6	[CuOH(IPr)] 100	0,10 ± 0,02	19	109a	0,06 ± 0,01
7	[CuI(IPr)] 141	0,07 ± 0,03	20	101a	0,56 ± 0,17
8	[CuCN(IPr)] 142	0,6 ± 0,2	21	102a	0,66 ± 0,13
9	[CuCl(SIPr)] 143	0,08 ± 0,02	22	103a	0,63 ± 0,20
10	[CuCl(SIMes)] 133	3,0 ± 0,4	23	104a	0,70 ± 0,10
11	[CuCl(IMes)] 135	0,15 ± 0,03	24	79f	1,70 ± 0,40
12	Cis-platine 124 ^{13d}	8,0 ± 0,5	25	79g	1,30 ± 0,10
13	Cis-platine 124 ¹⁵	59,4 ± 13,6	26	79i	1,47 ± 0,50
			27	79j	2,90 ± 0,40
			28	79k	0,78 ± 0,10

^a ± valeur, écarts-types mesurés sur 6 réplicas.

Des IC₅₀ micromolaires et sub-micromolaires ont aussi été mesurées sur les lignées de cellules cancéreuses A-549 incubées avec les complexes de cuivre(I) neutre **95-100**, **141-143**, **133** et **135**, et cationiques **79a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **105a-109a** (Tableau 4.3, Figure 4.8).

Les complexes neutres **95-100**, **141-143**, **133** et **135** présentent des IC₅₀ comprises entre 0,04±0,01 μM (**95**, Tableau 4.3, entrée 1) et 0,15±0,03 μM (**135**, Tableau 4.3, entrée 11), sauf pour le complexe **133** qui présente une activité beaucoup plus faible (IC₅₀ de 3,0±0,4 μM, Tableau 4.3, entrée 10). Les complexes cationiques **79a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **105a-109a** présentent des IC₅₀ supérieures aux complexes neutres sauf dans le cas des complexes **105a**, **106a** et **109a** aux anions respectifs [BF₄]⁻, [BPh₄]⁻ et [NTf₂]⁻ dont les IC₅₀ sont respectivement 0,05 ± 0,02 ; 0,06 ± 0,02 et 0,06 ± 0,01 μM (Tableau 4.3, entrées 15, 16 et 19, Figure 4.8). Ainsi, pour la lignée A-549 comme pour la lignée MCF-7, la présence des anions [BF₄]⁻, [BPh₄]⁻ et [NTf₂]⁻ apportent une augmentation de l'activité des complexes

¹⁵ Berger, G.; Gasper, R.; Lamoral-Theys, D.; Wellner, A.; Glebcke, M.; Gust, R.; Nève, J.; Kiss, R.; Goormaghtigh, E.; Dufrasne, F. Int. J. Oncol. **2010**, 37, 679-686.

cationiques $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$. D'autre part, l'ajout de substituants sur le ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ n'a pas d'influence sur l'activité cytotoxique des complexes **79f**, **79g**, **79i** et **79j** par rapport au complexe **79a** (Tableau 4.3, entrées 24-27 vs. 14 et Figure 4.8). Par contre, l'ajout de substituants sur le ligand NHC entraîne une diminution des IC_{50} mesurées avec les complexes **101a-109a** par rapport au complexe **79a** (Tableau 4.3, entrées 20-23 vs. 14, Figure 4.8). Toutefois les IC_{50} mesurées pour ces complexes **101a-104a**, respectivement $0,22 \pm 0,09$; $0,15 \pm 0,90$; $0,04 \pm 0,03$ et $0,28 \pm 0,05$ μM , sont supérieures à celles obtenues avec les complexes **105a**, **106a** et **109a** aux anions $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BPh}_4]^-$ et $[\text{NTf}_2]^-$ (Tableau 4.3, entrées 20-23 vs. 15, 16 et 19, Figure 4.8). Enfin, l'ajout d'un substituant méthyl sur l'atome d'azote central du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ semble favoriser l'activité cytotoxique du complexe **79k** par rapport au complexe **79a** (Tableau 4.3, entrées 28 vs. 14, Figure 4.8), ce qui est un avantage pour une éventuelle vectorisation des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$.

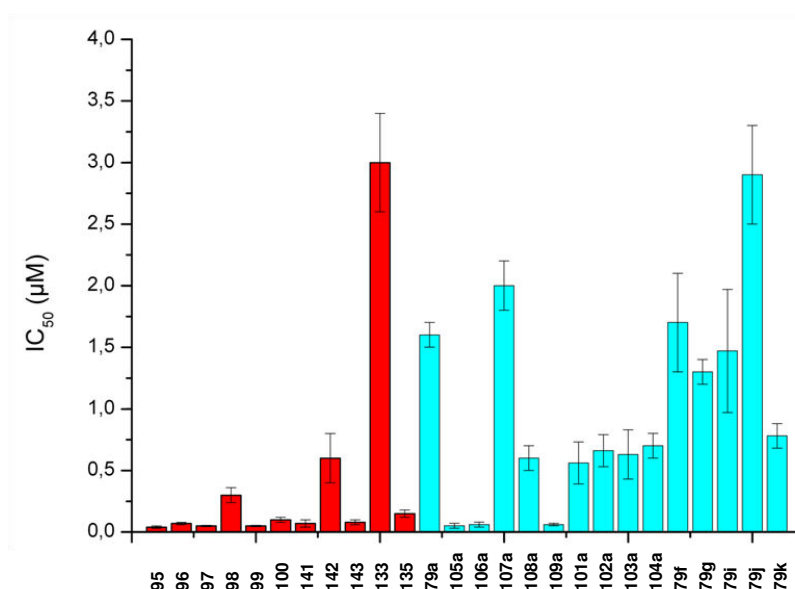


Figure 4.8. IC_{50} des complexes neutres $\text{Cu}(\text{I})(\text{NHC})$ **95-100**, **141-143**, **133** et **132** (rouge) et des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ **79a**, **105a-109a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **79k** (bleu) sur la lignée de cellules cancéreuses A-549.

Pour la lignée de cellules cancéreuses SK-Mel-28, des IC_{50} du même ordre de grandeur que pour les lignées MCF-7 et A-549 ont été mesurées pour les complexes **95-100**, **141-143**, **133** et **135** (Tableau 4.4, Figure 4.9). Les mêmes observations que pour la lignée MCF-7 peuvent être faites pour cette lignée du cancer du poumon. Les plus faibles IC_{50} ont été mesurées pour les complexes neutres **95** et **96**, respectivement $0,045 \pm 0,005$ et $0,04 \pm 0,002$ μM (Tableau 4.4, entrées 1-2). Les IC_{50} les plus faibles mesurées pour les complexes cationiques sont du même ordre et ont été obtenues avec les complexes **109a**, **103a**, **106a** et

107a, respectivement $0,03 \pm 0,01$; $0,04 \pm 0,03$; $0,08 \pm 0,02$ et $0,1 \pm 0,01$ μM (Tableau 4.4, entrées 19, 22, 15 et 16).

Tableau 4.4. IC_{50} mesurées in vitro (μM) sur la lignée de mélanome SK-Mel-28.

Entrée	Complexes neutres	IC_{50} (μM) ^a	Entrée	Complexes cationiques	IC_{50} (μM) ^a
1	[CuCl(IPr)] 95	$0,045 \pm 0,005$	14	79a	$0,16 \pm 0,10$
2	[CuCl(^{Me} IPr)] 96	$0,04 \pm 0,002$	15	105a	$0,08 \pm 0,02$
3	[CuCl(IPr ^{OMe})] 97	$0,18 \pm 0,4$	16	106a	$0,1 \pm 0,01$
4	[CuCl(^{Me} IPr ^{OMe})] 98	$0,13 \pm 0,01$	17	107a	$1,6 \pm 0,4$
5	[CuCl(^{Cl} IPr)] 99	$0,25 \pm 0,04$	18	108a	$0,6 \pm 0,1$
6	[CuOH(IPr)] 100	$0,1 \pm 0,025$	19	109a	$0,03 \pm 0,01$
7	[CuI(IPr)] 141	$0,16 \pm 0,03$	20	101a	$0,22 \pm 0,09$
8	[CuCN(IPr)] 142	$0,16 \pm 0,02$	21	102a	$0,15 \pm 0,90$
9	[CuCl(SIPr)] 143	$0,21 \pm 0,01$	22	103a	$0,04 \pm 0,03$
10	[CuCl(SIMes)] 133	$0,42 \pm 0,04$	23	104a	$0,28 \pm 0,05$
11	[CuCl(IMes)] 135	$0,35 \pm 0,25$	24	79f	$0,20 \pm 0,10$
13	Cis-platine 124 ¹⁶	$15,6 \pm 2,26$	25	79g	$1,00 \pm 0,80$
14	Cis-platine 124 ¹⁵	$17,9 \pm 1,2$	26	79i	$0,22 \pm 0,12$
			27	79j	$0,15 \pm 0,07$
			28	79k	$0,19 \pm 0,17$

^a $\pm$ valeur, écarts-types mesurés sur 6 réplicas.

¹⁶ Tsoli, M.; Kuhn, H.; Brandau, W.; Esche, H.; Schmid, G. Small **2005**, 1, 841-844.

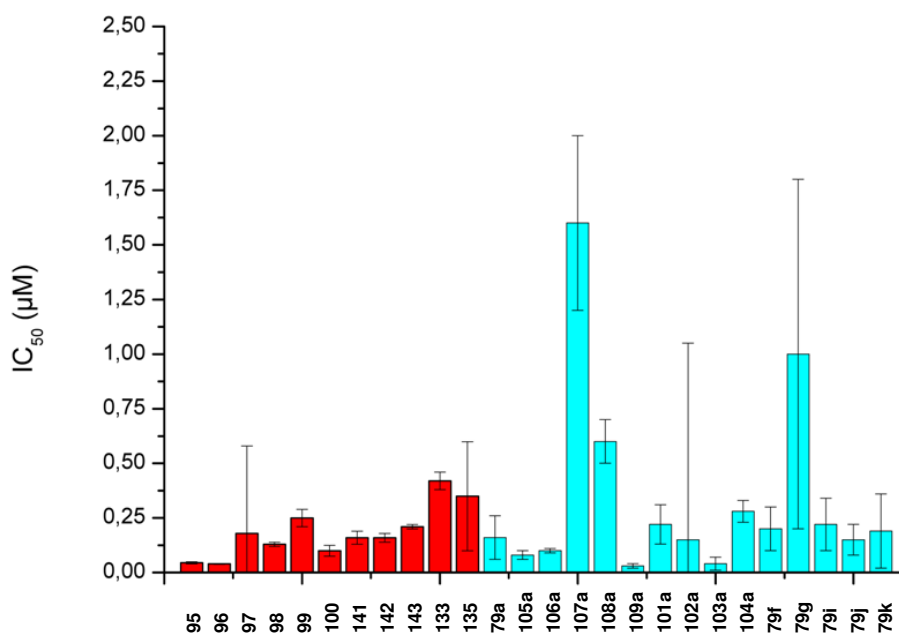


Figure 4.9. IC₅₀ des complexes neutres Cu(I)(NHC) **95-100**, **141-143**, **133** et **135** (rouge) et des complexes [Cu(NHC)(N^N)][X] **79a**, **105a-109a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **79k** (bleu) sur la lignée de cellules cancéreuses SK-Mel-28.

Enfin, dans le cas de la lignée HS-682 du gliome du cerveau, les IC₅₀ mesurées avec les complexes **95-100**, **141-143**, **133** et **135** et **79a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **105a-109a** sont généralement 10 fois supérieures à celles mesurées avec les trois autres lignées de cellules cancéreuses. Cependant, des IC₅₀ sub-micromolaires peuvent être observées dans certains cas (Tableau 4.5, Figure 4.10). Contrairement aux lignées MCF-7, A-549 et SK-Mel-28, dans le cas de la lignée HS-683, les complexes neutres **133** et **135** ont de meilleures activités (IC₅₀ respectifs de 0,41 ± 0,02 μM et 0,2 ± 0,05 μM, Tableau 4.5, entrées 10-11), que les complexes **95-100** (IC₅₀ comprises entre 0,21 ± 0,01 μM et 1,1 ± 0,2 μM, Tableau 4.5, entrées 1-6). Le motif **IMes** serait donc plus favorable que le motif **IPr** pour la synthèse d'un complexe cationique [Cu(NHC)(N^N)][X] spécifique de cette lignée de cellules cancéreuses.

Tableau 4.5. IC₅₀ mesurées in vitro (μM) sur la lignée de gliome du cerveau HS-683.

Entrée	Complexe neutre	IC ₅₀ (μM)	Entrée	Complexe cationiques	IC ₅₀ (μM)
1	[CuCl(IPr)] 95	0,65 ± 0,01	13	79a	1,30 ± 0,10
2	[CuCl(^{Me} IPr)] 96	0,21 ± 0,01	14	105a	1,07 ± 0,7
3	[CuCl(IPr ^{OMe})] 97	0,39 ± 0,12	15	106a	0,22 ± 0,01
4	[CuCl(^{Me} IPr ^{OMe})] 98	1,1 ± 0,2	16	107a	> 3
5	[CuCl(^{Cl} IPr)] 99	0,39 ± 0,01	17	108a	> 3
6	[CuOH(IPr)] 100	0,77 ± 0,01	18	109a	0,89 ± 0,18
7	[CuI(IPr)] 141	0,58 ± 0,03	19	101a	0,63 ± 0,20
8	[CuCN(IPr)] 142	1,5 ± 0,2	20	102a	1,10 ± 0,10
9	[CuCl(SIPr)] 143	0,81 ± 0,13	21	103a	0,80 ± 0,20
10	[CuCl(SIMes)] 133	0,41 ± 0,02	22	104a	1,40 ± 0,20
11	[CuCl(IMes)] 135	0,2 ± 0,05	23	79f	0,7 ± 0,10
12	Cis-platine 124 ¹⁵	69,7 ± 7,9	24	79g	3,50 ± 0,70
			25	79i	2,10 ± 0,10
			26	79j	3,60 ± 0,40
			27	79k	1,80 ± 0,10

^a ± valeur, écarts-types mesurés sur 6 répliques.

Les complexes cationiques **79a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **105a-109a** présentent des IC₅₀ supérieures aux complexes neutres, excepté dans le cas du complexe **106a**, à l'anion [BPh₄]⁻, dont l'IC₅₀ est de 0,22 ± 0,01 μM (Tableau 4.5, entrée 15). Comme pour la lignée A-549, l'ajout de substituant sur le ligand NHC des complexes cationiques permet d'améliorer l'activité cytotoxique des complexes envers les cellules de la lignée HS-683. En effet, les complexes **101a-103a** portant des groupements donneurs sur leurs ligands NHC ont des IC₅₀ respectives de 0,63 ± 0,20 ; 1,10 ± 0,10 ; 0,80 ± 0,20 μM, inférieures à celle du complexe **79a** (1,30 ± 0,10 μM) (Tableau 4.5, entrées 19-22 vs. 13 et Figure 4.10). Par contre, l'ajout de substituant sur le ligand N[^]N des complexes entraîne une augmentation des IC₅₀ par rapport au complexe **79a** (complexes **79g**, **79i** et **79j**, Figure 4.10, Tableau 4.5, entrées 24-26 vs. 13) sauf dans le cas du complexe **79f** dont l'IC₅₀ est de 0,7 ± 0,10 μM (Tableau 4.5, entrée 23). Enfin, sur cette lignée HS-683, une augmentation de l'IC₅₀ du complexe **79k** par rapport à celle du complexe **79a** est observée (Tableau 4.5, entrées 27 vs. 13 et Figure 4.10). La substitution de l'atome d'azote central du ligand N[^]N des complexes [Cu(NHC)(N[^]N)][X] diminuerait donc leur activité cytotoxique dans ce cas particulier.

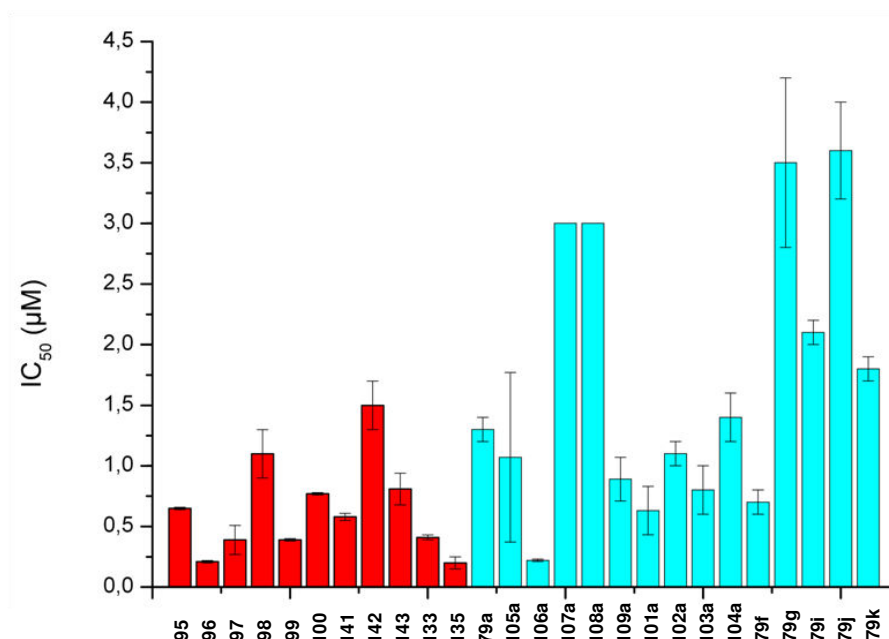


Figure 4.10. IC₅₀ des complexes neutres Cu(I)(NHC) **95-100**, **141-143**, **133** et **135** (rouge) et des complexes [Cu(NHC)(N^N)]⁺[X] **79a**, **105a-109a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **79k** (bleu) sur la lignée de cellules cancéreuses HS-683.

3. Conclusion.

L'étude de l'activité des complexes neutres [CuX(NHC)] **95-100**, **141-143**, **133** et **135** et des complexes cationiques [Cu(NHC)(N^N)]⁺[X] **79a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **105a-109a** sur quatre lignées de cellules cancéreuses (MCF-7, A-549, SK-Mel-28 et HS-683) a montré que tous ces complexes pouvaient être considérés comme des agents anticancéreux. Des IC₅₀ sub-micromolaires ont pu être mesurées pour toutes les lignées de cellules cancéreuses, rendant ces complexes attractifs par rapport aux complexes d'argent ou d'or à ligand NHC.¹³ Les complexes [Cu(NHC)(N^N)]⁺[X] **79a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **105a-109a** présentent des activités similaires à leur analogues neutres, montrant ainsi que le ligand 2,2'-dipyridylamine de ces complexes n'inhibe pas l'activité cytotoxique du centre métallique, ce qui peut présenter plusieurs avantages. En effet, la cytotoxicité des complexes cationiques **79a**, **101a-104a**, **79f**, **79g**, **79i**, **79j** et **105a-109a** peut être améliorée par le choix judicieux de l'anion du complexe, mais aussi grâce à l'ajout de substituants électro-donneurs sur le ligand NHC. Et enfin, l'activité des complexes [Cu(NHC)(N^N)]⁺[X] n'est que faiblement impactée par l'ajout d'un groupement méthyl sur l'atome d'azote central du ligand N^N, ce qui permet de considérer l'ajout d'un vecteur sur ce ligand afin de rendre les complexes plus sélectifs des cellules cancéreuses ciblées.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le développement de complexes de cuivre(I) aisément accessibles et polyvalents était l'objectif majeur de ces travaux de thèse. Deux nouvelles familles de complexes de cuivre(I) cationiques, de formules générales $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ et $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$, ont été obtenues avec des ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés, chélates à six chaînons, facilement modulables. Ces complexes présentent des émissions à l'état solide centrées entre 455 et 520 nm (bleu à vert), avec de larges décalages de Stokes et des rendements quantiques pouvant atteindre 0,86. Ces complexes de cuivre(I) ont été utilisés dans deux applications pour des matériaux luminescents, les scintillateurs plastiques et les matériaux optoélectroniques de type LECs.

Les complexes de formule générale $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ ont permis l'obtention de scintillateurs plastiques présentant un rendement de scintillation d'environ 200 ph.MeVee⁻¹ en présence d'une source de rayonnements gammas (¹³⁷Cs). Ces rendements de scintillation sont faibles et ne permettent pas encore d'envisager la discrimination neutrons/gammas. Cependant, ces plastiques sont les premiers scintillateurs incorporant des complexes de cuivre(I) et pourraient être améliorés par de nouvelles formulations de matrices polymères plus adéquates à un meilleur transfert énergétique matrice-complexe. De plus, des complexes présentant de meilleurs rendements quantiques pourraient être envisagés afin d'obtenir de meilleurs rendements de lumière des plastiques.

Les complexes de formule générale $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ ont été utilisés pour la fabrication de Cellules Electrochimiques Luminescentes (LECs) et ont permis l'obtention des premières LECs émettant de la lumière bleue élaborées avec des complexes de cuivre(I).¹ Ces matériaux présentent les mêmes performances en termes de luminance et d'efficacité que les

¹ a) Elie, M.; Sguerra, F.; Di Meo, F.; Weber, M. D.; Marion, R.; Grimault, A.; Lohier, J.-F.; Stallivieri, A.; Brosseau, A.; Pansu, R. B.; Renaud, J.-L.; Linares, M.; Hamel, M.; Costa, R. D.; Gaillard, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 14678–14691. b) Elie, M.; Weber, M. D.; Di Meo, F.; Sguerra, F.; Lohier, J.-F.; Pansu, R. B.; Renaud, J.-L.; Hamel, M.; Linares, M.; Costa, R. D.; Gaillard, S. (manuscrit soumis).

LECs bleues incorporant des complexes d'iridium(III).² Cependant, les temps de vie de ces nouvelles LECs, de l'ordre de la minute, restent trop faibles. Ces faibles temps de vie ont été attribués au manque de réversibilité des processus rédox des complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$. Les complexes de formule générale $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ ont montré une meilleure réversibilité rédox et une meilleure stabilité. Ces résultats devraient permettre d'améliorer la durée de vie de ces appareils d'éclairage, qui représentent une réelle innovation dans la problématique actuelle d'économie de l'énergie et des ressources.

Enfin, les complexes de formule générale $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligand 2,2'-dipyridylamine présentent une activité cytotoxique envers les lignées de cellules cancéreuses MCF-7 (cancer du sein), A-549 (carcinome du poumon), SK-Mel-28 (mélanome), HS-683 (gliome du cerveau).³ Des IC_{50} submicromolaires ont pu être mesurées sur des cultures de cellules cancéreuses in vitro, indiquant une haute cytotoxicité de certains complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$. De plus, ces activités anticancéreuses sont supérieures ou du même ordre que celles des complexes neutres de formule générale $[\text{CuX}(\text{NHC})]$, prouvant que le ligand 2,2'-dipyridylamine n'inhibe pas l'action du centre métallique et pourrait donc permettre de meilleures activité et sélectivité grâce à l'ajout d'un fragment moléculaire spécifique des cellules cibles (vecteur).

Ces travaux ont permis de démontrer que les complexes de cuivre(I) de formules $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ et $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ peuvent être utilisés pour plusieurs applications allant des matériaux luminescents (scintillateurs et LECs), à la chimie médicinale pour les

² a) Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8723–8732. b) He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Wang, R.; Wei, P.; Wang, L.; Qiu, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2123–2131. c) Yang, C.-H.; Beltran, J.; Lemaire, V.; Cornil, J.; Hartmann, D.; Sarfert, W.; Fröhlich, R.; Bizzarri, C.; De Cola, L. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9891–9901. d) Mydlak, M.; Bizzarri, C.; Hartmann, D.; Sarfert, W.; Schmid, G.; De Cola, L. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1812–1820. e) He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Zhang, D.; Wang, L.; Qiu, Y. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6467–6469. f) Hu, T.; Duan, L.; Qiao, J.; He, L.; Zhang, D.; Wang, R.; Wang, L.; Qiu, Y. *Org. Electron.* **2012**, 13, 1948–1955. g) Meier, S. B.; Sarfert, W.; Junquera-Hernández, J. M.; Delgado, M.; Tordera, D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Kessler, F.; Scopelliti, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E. *J Mater Chem C* **2013**, 1, 58–68. h) Sunesh, C. D.; Mathai, G.; Choe, Y. *Org. Electron.* **2014**, 15, 667–674. i) Evariste, S.; Sandroni, M.; Rees, T. W.; Roldán-Carmona, C.; Gil-Escrig, L.; Bolink, H. J.; Baranoff, E.; Zysman-Colman, E. *J Mater Chem C* **2014**, 2, 5793–5804. j) Hasan, K.; Donato, L.; Shen, Y.; D. Slinker, J.; Zysman-Colman, E. *Dalton Trans* **2014**, 43, 13672–13682. k) Monti, F.; Baschieri, A.; Gualandi, I.; Serrano-Pérez, J. J.; Junquera-Hernández, J. M.; Tonelli, D.; Mazzanti, A.; Muzzioli, S.; Stagni, S.; Roldán-Carmona, C.; Pertegás, A.; Bolink, H. J.; Ortí, E.; Sambri, L.; Armaroli, N. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7709–7721. m) Sunesh, C. D.; Shanmugasundaram, K.; Subeesh, M. S.; Chitumalla, R. K.; Jang, J.; Choe, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 7741–7751.

³ Elie, M.; Duverger, E.; Renaud, J.-L.; Daniellou, R.; Gaillard, S. (manuscrit en préparation).

complexes de formule $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$. Le cuivre étant un métal relativement abondant et accessible, le développement de complexes de cuivre(I) polyvalents est, de nos jours, une alternative pour éventuellement remplacer les métaux nobles dans différents domaines d'application. Enfin, les ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés, chélates à 6 chaînons, sont particulièrement intéressants pour le développement de ces complexes polyvalents. En effet, ces ligands sont facilement accessibles et modulables, leurs propriétés électroniques et structurales confèrent aux complexes de formules $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ et $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ des propriétés d'émissions intéressantes et ils donnent aussi la possibilité de greffer différents motifs sur leur atome central. Ces ligands donnent à l'imagination les clés de nombreuses portes qui s'ouvrent sur de multiples applications.

Experimental Section

Table of contents:

General Considerations	241
Part 1: Synthesis of ligands b-q	243
Part 2: Synthesis of diimines 91-94 and imidazolium salts for NHC ligands.	250
Part 3: Synthesis of [CuX(NHC)] complexes 95-100, 141-142	256
Part 4: Synthesis of the copper complexes [Cu(NHC)(N [^] N)][PF ₆] 79a-79q, 101a-104a and copper complex [Cu(b) ₂][PF ₆] 122	260
Part 5: Synthesis of the copper complexes [Cu(IPr)(N [^] N)][X] 105a-109a and 105b-109b	272
Part 6: Synthesis of the copper complexes [Cu(P [^] P)(N [^] N)][X] 110a-110p and 111a-111p	279
Part 7: Description of the complexes 79a-111p : photophysical data, cyclic voltamperometry, (TD-)DFT study....	288
Part 8: Crystallographic details.....	333
Part 9: Computational details.....	338
Part 10: Fabrication of plastic scintillators and FASTER analysis in presence of ¹³⁷ Cs.....	348
Part 11: LECs fabrication and characterization	357
Part 12: Anticancer activity study, operation details	361

Synthesis - General Considerations. All reactions were carried out using standard Schlenk technique under an atmosphere of dry argon. Solvents were purchased from Carlo Erba and degassed prior to use by bubbling argon gas directly in the solvent. Solvents for NMR spectroscopy were dried over molecular sieves. NMR spectra were recorded on 400 MHz and 500 MHz Brücker spectrometers. Proton (^1H) NMR information is given in the following format: multiplicity (s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; qui, quintet; sex, sextet; sept, septet; m, multiplet), coupling constant(s) (J) in Hertz (Hz), number of protons. The prefix app is occasionally applied when the true signal multiplicity was unresolved and br indicates the signal in question is broadened. Carbon (^{13}C) NMR spectra are reported in ppm (δ) relative to residual CHCl_3 (δ 77.0) unless noted otherwise. HRMS were performed by LCMT analytical services. NMR solvent was passed through a pad of basic alumina before uses. 2,2'-dipyridylamine was purchased from Sigma-Aldrich and used without prior purification. The complexes $[\text{CuCl}(\text{SIMes})]$ (**133**), $[\text{CuCl}(\text{IMes})]$ (**135**) and $[\text{CuCl}(\text{SIPr})]$ (**143**) were purchased from Strem and used without prior purification.

Photophysical measurements – General considerations: UV-visible absorption spectra were measured at room temperature in CH_2Cl_2 on a Perkin Elmer Lambda 40 UV-visible spectrometer, wavelengths are given in nm and extinction coefficients ϵ are presented in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Steady-state emission spectra were measured at room temperature in solid state on a Perkin Elmer LS 55 spectrofluorometer. The excited state lifetimes were recorded at room temperature in solid state on a Horiba Scientific DeltaFlex TCSPC Spectrometer.

Cyclic voltamperometry – General considerations: Voltamperometric experiments were carried out on an Autolab PGSTAT101 potentiostat unit from Metrohm with the Nova software package. A vitreous carbon working electrode, a platinum wire auxiliary electrode and a saturated calomel electrode (SCE) were used in a standard three-electrodes configuration. Cyclic voltamperometries were performed with the copper(I) complexes (Concentration = $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in a 0.1 M anhydrous degassed solution of $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in dichloromethane.

Crystallographic data – General considerations: Crystallographic data sets were collected from single crystals samples. Collections were performed using a Brüker Kappa APEXII CCD diffractometer. The initial unit cell parameters were determined by a least-squares fit of the angular setting of strong reflections, collected by a 6.0 ° scan in 12 frames over three different part of the reciprocal space (36 frames total). Cell refinement and data reduction were performed with SAINT (Brüker AXS). Absorption correction was done by multiscan method using SADABS 2012/1 (Brüker AXS). The structure was solved by direct method and refined using SHELXL-97 or SHELXL-2013 (Sheldrick). All non-H atoms were refined by full-matrix least-squares with anisotropic displacement parameters while hydrogen atoms were placed in idealized positions.

(TD-)DFT calculations– General considerations: Calculations were performed using the Gaussian 09 Revision D.01 package.¹ Geometries were optimized with the ω B97xD or B3LYP-D3 functional in which the DFT-D3 dispersion correction² was added in the post-SCF fashion. The effective core potential SDD was used for the copper atom and the 6-31+G(d,p) basis set for carbon, nitrogen, hydrogen, phosphorous and oxygen atoms. Frequency calculations were performed to ensure that the obtained optimized geometries were in the global minimum energy of the potential surface. TD-DFT calculations were performed with ω B97xD or PBE0. Visualizations were carried out with the VMD program.³

¹ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09 Revision D01, Gaussian, Inc.:Wallingford, CT, USA, **2009**.

² Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. J. Chem. Phys. **2010**, 132, 154104.

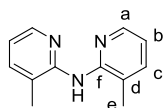
³ Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. J. Mol. Graphics **1996**, 14, 33-38.

Part 1: Synthesis of ligands **b-q**.

General procedure **A** for the synthesis of dipyridylamine derivatives.⁴

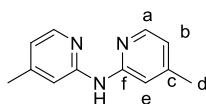
In a dry flamed Schlenk tube under an atmosphere of dry argon, Pd(dba)₂ (0.02 equiv.) and dppp (0.04 equiv.) were dissolved in dry and degassed toluene (25 ml). The 2-bromopyridine derivative (1 equiv.) was added, successively followed by the 2-aminopyridine derivative (1.2 equiv.) and KOtBu (1.4 equiv.). The reaction mixture was heated at 110 °C overnight. After cooling to room temperature, the solution was filtered through a pad of Celite®. The cake was washed with ethyl acetate. The filtrate was concentrated under vacuum, leading to a brownish solid. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel.

3,3'-dimethyl-2,2'-dipyridylamine (**b**)



Using 2-bromo-3-methylpyridine (3.44 g, 20.0 mmol) and 2-amino-3-methylpyridine (2.59 g, 24.0 mmol) and following the general procedure **A**, the dpa derivative **b** (eluent pentane/EtOAc: 50/50) was obtained as a beige powder (2.36 g, 60% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 2.24 (s, 6H, H_e), 6.40-6.51 (br s, NH), 6.88 (t, J = 6.0 Hz, 2H, H_b), 7.46 (d, J = 7.3 Hz, 2H, H_c), 8.14 (d, J = 3.9 Hz, 2H, H_a) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 18.1 (2xCH₃, C_e), 118.0 (2xCH, C_b), 123.5 (2xC, C_d), 138.7 (2xCH, C_c), 145.4 (2xCH, C_a), 153.5 (2xC, C_f) ppm (In good agreement with the literature).⁵

4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridylamine (**c**)

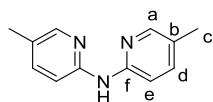


Using 2-bromo-4-methylpyridine (994 mg, 5.78 mmol) and 2-amino-4-methylpyridine (750 mg, 6.94 mmol) and following the general procedure **A**, the dpa derivative **c** (eluent pentane/EtOAc: 20/80) was obtained as a beige powder (991 mg, 72% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 2.34 (s, 6H, H_d), 6.69 (d, J = 5.1 Hz, 2H, H_b), 7.36 (s, 2H, H_c), 8.12 (d, J = 5.1 Hz, 2H, H_a) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 21.3 (2xCH₃, C_d), 111.9 (2xCH, C_e), 117.7 (2xCH, C_b), 147.2 (2xCH, C_a), 149.0 (2xC, C_c), 154.2 (2xC, C_f) ppm (In good agreement with the literature).⁵

⁴ Gaillard, S.; Elmkaddem, M. K.; Fischmeister, C.; Thomas, C. M.; Renaud, J.-L. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3471-3474.

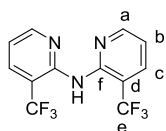
⁵ Marion, R.; Sguerra, F.; Di Meo, F.; Sauvageot, E.; Lohier, J.-F.; Daniellou, R.; Renaud, J.-L.; Linares, M.; Hamel, M.; Gaillard, S. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9181-9191.

5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridylamine (d)



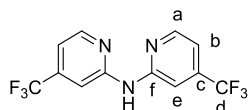
Using 2-bromo-5-methylpyridine (1.30 g, 7.71 mmol) and 2-amino-5-methylpyridine (1.00 g, 9.25 mmol) and following the general procedure **A**, the dpa derivative **d** (eluent pentane/EtOAc: 60/40) was obtained as a beige powder (1.27 g, 83% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 2.25 (s, 6H, H_c), 7.40 (s, 4H, H_d and H_e), 8.06 (s, 2H, H_a) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 17.7 (2xCH₃, C_c), 111.1 (2xCH, C_e), 125.1 (2xC, C_b), 138.6 (2xCH, C_d), 147.4 (2xCH, C_a), 152.2 (2xC, C_f) ppm (In good agreement with the literature).⁵

3,3'-di(trifluoromethyl)-2,2'-dipyridylamine (e)



Using 2-bromo-3-trifluoromethylpyridine (678 mg, 3.0 mmol) and 2-amino-3-trifluoromethylpyridine (584 mg, 3.6 mmol) and following the general procedure **A**, the dpa derivative **e** (eluent pentane/EtOAc: 70/30) was obtained as a beige powder (249 mg, 27% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 7.06-7.15 (br s, 2H, H_b), 7.36-7.45 (br s, 1H, NH), 7.94 (d, J = 7.5 Hz, 2H, H_c), 8.50-8.59 (br s, 2H, H_a) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 115.8 (q, J = 36.3 Hz, 2xC, C_d), 117.8 (s, 2xCH, C_b), 123.6 (q, J = 543.7 Hz, 2xC, C_e), 135.9 (s, 2xCH, C_c), 150.7 (s, 2xC, C_f), 151.9 (s, 2xCH, C_a) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ -62.76 ppm. **IR (neat)** ν 1646, 1583, 1557, 1446, 1424, 1318, 1217, 1134, 1114, 1032, 778, 759, 697 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₁₂H₈N₃F₆ [M+H]⁺: 308.0622; found 308.0632.

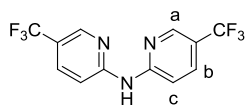
4,4'-di(trifluoromethyl)-2,2'-dipyridylamine (f)



Using 2-bromo-4-trifluoromethylpyridine (737 mg, 3.26 mmol) and 2-amino-4-trifluoromethylpyridine (348 μL, 3.92 mmol) and following the general procedure **A**, the dpa derivative **f** (eluent pentane/EtOAc: 70/30) was obtained as a beige powder (996 mg, 99% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 7.12 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_b), 7.86 (s, 2H, H_c), 8.15 (s, 1H, NH), 8.46 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_a) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 108.0 (q, ³J_{13C-19F} = 4.0 Hz, 2xCH, C_b), 112.5 (q, ³J_{13C-19F} = 3.3 Hz, 2xCH, C_e), 122.8 (q, ¹J_{13C-19F} = 273 Hz, 2xC, C_e), 140.2 (q, ²J_{13C-19F} = 33.8 Hz, 2xC, C_c), 149.0 (s, 2xCH, C_a), 154.1 (s, 2xC, C_f) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376 MHz):** δ - 65.0 ppm.

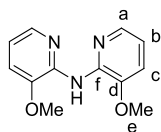
IR (neat) ν 1614, 1547, 1429, 1318, 1165, 1134, 1085, 832 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_3\text{F}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 308.0622; found 308.0610.

5,5'-di(trifluoromethyl)-2,2'-dipyridylamine (g)



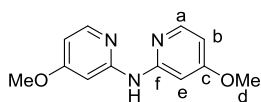
Using 2-bromo-5-trifluoromethylpyridine (1.47 g, 6.50 mmol) and 2-amino-5-trifluoromethylpyridine (1.26 g, 7.80 mmol) and following the general procedure **A**, the dpa derivative **g** (eluent pentane/EtOAc: 95/5) was obtained as a beige powder (1.18 g, 59% yield). **¹H-NMR** (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.72 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_c), 7.86 (dd, J = 8.8, 2.3 Hz, 2H, H_b), 8.30-8.39 (br s, 1H, NH), 8.56 (s, 2H, H_a) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 100 MHz): δ 111.7 (s, 2xCH, C_c), 120.1 (q, $^2J_{13\text{C}-19\text{F}}$ = 33.3 Hz, 2xC, C- CF_3), 123.9 (q, $^1J_{13\text{C}-19\text{F}}$ = 271 Hz, 2x CF_3), 135.3 (q, $^3J_{13\text{C}-19\text{F}}$ = 3.2 Hz, 2xCH, C_b), 145.4 (q, $^3J_{13\text{C}-19\text{F}}$ = 4.2 Hz, 2xCH, C_a), 155.5 (s, 2xC, C-NH) ppm. **¹⁹F-NMR** (CDCl_3 , 376 MHz): δ -61.7 ppm. **IR** (neat) ν 1608, 1531, 1408, 1315, 1117, 1078, 835 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_3\text{F}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 308.0622; found: 308.0634.

3,3'-dimethoxy-2,2'-dipyridylamine (h)



Using 2-bromo-3-methoxypyridine (254.6 mg, 1.35 mmol) and 2-amino-3-methoxypyridine (201.7 mg, 1.62 mmol) and following the general procedure **A**, the dpa derivative **h** (eluent pentane/EtOAc: 20/80) was obtained as a white powder (100 mg, 32% yield). **¹H-NMR** (CDCl_3 , 400 MHz): δ 3.90 (s, 6H, H_e), 6.80 (dd, J = 5.1 and 7.8 Hz, 2H, H_b), 7.04 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H_c), 7.94-7.99 (br s, 1H, NH), 8.04 (d, J = 5.1 Hz, 2H, H_a) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 100 MHz): δ 55.6 (2x CH_3 , C_e), 115.6 (2xCH, C_b), 115.8 (2xCH, C_c), 139.4 (2xCH, C_a), 143.7 (2xC, C_f), 144.6 (2xC, C_d) ppm. **IR** (neat) ν 3417, 1601, 1507, 1451, 1428, 1289, 1274, 1234, 1194, 1175, 1105, 1007, 783, 747 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 232.1086; found 232.1093.

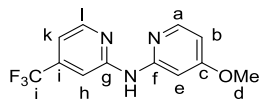
4,4'-dimethoxy-2,2'-dipyridylamine (i)



Using 2-bromo-4-methoxypyridine (1.06 mL, 8.65 mmol) and 2-amino-4-methoxypyridine (1.29 g, 10.4 mmol) and following the general procedure **A**, the dpa derivative **i** (eluent pentane/EtOAc: 30/70) was obtained as a white yellowish powder (628 mg, 31% yield). **¹H-NMR** (CDCl_3 , 400 MHz): δ 3.85 (s, 6H, H_d), 6.44 (dd, J = 6.0, 2.4 Hz, 2H, H_b), 7.13 (d, J = 2.4 Hz, 2H, H_c), 8.06 (d, J = 6.0 Hz, 2H,

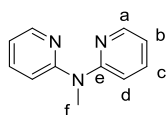
H_a) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 55.2 (2xCH₃, C_d), 96.1 (2xCH, C_e), 104.7 (2xCH, C_b), 148.3 (2xCH, C_a), 156.0 (2xC, C_f), 167.2 (2xC, C_c) ppm. **IR** (neat) ν 1593, 1564, 1538, 1434, 1210, 1172, 1042, 800 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₁₂H₁₄N₃O₂ [M-H]⁺: 232.1086; found: 232.1093.

4-trifluoromethyl-4'-methoxy-2,2'-dipyridylamine (j)



Using 2-bromo-4-trifluoromethylpyridine (432 μL, 3.50 mmol) and 2-amino-4-methoxypyridine (521 mg, 4.20 mmol) and following the general procedure **A**, the dpa derivative **j** (eluent pentane/EtOAc: 40/60) was obtained as a white yellowish powder (811 mg, 86% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 3.88 (s, 3H, H_d), 6.52 (dd, J = 5.9, 2.1 Hz, 1H, H_b), 7.04 (d, J = 5.1 Hz, 1H, H_k), 7.13 (s, 1H, H_e), 7.89 (s, 1H, H_h), 8.11 (d, J = 5.9 Hz, 1H, H_a), 8.39 (d, J = 5.1 Hz, 1H, H_i) ppm (NH not observed). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 55.2 (s, CH₃, C_d), 96.7 (s, CH, C_e), 105.1 (s, CH, C_b), 107.9 (q, ³J_{13C-19F} = 3.1 Hz, CH, C_h), 111.5 (q, ³J_{13C-19F} = 3.1 Hz, CH, C_k), 122.9 (q, ¹J_{13C-19F} = 273.3 Hz, C_j), 139.9 (q, ²J_{13C-19F} = 33.6 Hz, C, C_i), 148.5 (s, CH, C_l), 148.8 (s, CH, C_a), 154.9 (s, C, C_g), 155.2 (s, C, C_f), 167.4 (s, C, C_c) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376 MHz):** δ -65.0 ppm. **IR** (neat) ν 1598, 1492, 1426, 1394, 1333, 1276, 1165, 1127, 821 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₁₂H₁₁N₃OF₃ [M+H]⁺: 270.0654; found: 270.0845.

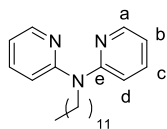
N-methyl-2,2'-dipyridylamine (k)



In a round bottom flask 2,2'-dipyridylamine (**a**) (1.20 g, 7.00 mmol) and KOH (1.97 g, 35.0 mmol) were introduced in DMSO (35 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 min. Iodomethane (524 μL, 8.40 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. Water (50 mL) was added and the aqueous layer was extracted with Et₂O (3x50 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel (pentane/EtOAc: 50/50) to obtain the pure product **k** as a yellowish oil (1.18 g, 91% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 3.64 (s, 3H, H_f), 6.87 (t, J = 8.4 Hz, 2H, H_b), 7.17 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_d), 7.55 (td, J = 8.4, 4.2 Hz, 2H, H_c), 8.35 (d, J = 4.2 Hz, 2H, H_a) ppm (In good agreements with the literature).⁶

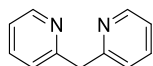
⁶ Swarts, A. J.; Mapolie, S. F.; Dalton Trans. **2014**, 43, 9892-9900.

N-dodecyl-2,2'-dipyridylamine (**l**)



In a round bottom flask 2,2'-dipyridylamine (**a**) (200 mg, 1.17 mmol) and KOH (328 mg, 5.84 mmol) were introduced in DMSO (6 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 min. 1-bromododecane (347 μ L, 1.40 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. Water (10 mL) was added and the aqueous layer was extracted with Et₂O (3x10 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel (cyclohexane/EtOAc: 90/10) to obtain the pure product **l** as a colorless oil (329 g, 83% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.23-1.35 (m, 18 H), 1.63-1.73 (m, 2H), 4.16 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H) (aliphatic chain), 6.85 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, H_b), 7.07 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_d), 7.51 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, H_c), 8.34 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H, H_a) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 27.0 (CH₂), 28.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.6 (2xCH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 31.9 (CH₂), 48.6 (CH₂) (aliphatic chain), 114.8 (2xCH, C_d), 116.9 (2xCH, C_b), 137.3 (2xCH, C_c), 148.1 (2xCH, C_a), 157.3 (2xC, C_e) ppm. **HRMS (ESI):** *m/z* calcd for C₂₂H₃₄N₃ [M]⁺: 340.2753; found: 340.2752.

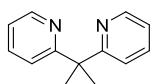
2,2'-Dipyridylmethane (**m**)⁷



In a flame-dried Schlenk tube under argon atmosphere, a 2.5 M hexane solution of n-butyl lithium (16 mL, 40 mmol) was slowly added to a solution of α -picoline (3.95 mL, 40 mmol) in dry THF (20 mL) at -78 °C. The reaction mixture turned orange-red and was stirred for 1 h at -78 °C. 2-fluoropyridine (1.72 mL, 20 mmol) was added dropwise at -78 °C and the reaction mixture was then slowly warmed up to room temperature. The solution was refluxed overnight. After cooling down, ice was added to the reaction mixture for hydrolysis. Aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x20 mL). The combined organic layers were washed with brine and then dried over Na₂SO₄. After removing the salt by filtration, the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by distillation under reduced pressure (*T*_{eb} = 180 °C, *P* = 2 mbar) to furnish pure 2,2'-dipyridylmethane **m** as a brown oil (2.65 g, 15.6 mmol, 78% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 4.34 (s, 2H), 7.13 (ddd, *J* = 7.5, 4.9, 1.2 Hz, 2H), 7.26 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.60 (td, *J* = 7.5, 1.9 Hz, 2H), 8.55 (dd, *J* = 4.9, 1.8 Hz, 2H) ppm (In good agreement with the literature).⁷

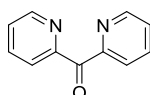
⁷ Dyker G.; Muth, O. Eur. J. Org. Chem. **2004**, 4319-4322.

2,2-Dipyridylpropane (**n**)



In a flame-dried Schlenk tube under argon atmosphere, 2,2'-dipyridylmethane (**m**) (170.2 mg, 1.0 mmol) was introduced in dry THF and cooled down at -78 °C. A 2.5 M solution of n-butyl lithium in hexane was added dropwise at -78 °C (440 µL, 1.1 mmol). Methyl iodide (75 µL, 1.2 mmol) was then added dropwise at -78 °C and the reaction mixture was stirred at this temperature for 1 h. Then, a 2.5 M solution of n-butyl lithium in hexane (440 µL, 1.1 mmol) was added dropwise at -78 °C. The reaction mixture was stirred at -78 °C for 1 h and methyl iodide (187 µL, 3.0 mmol) was added dropwise at -78 °C and the reaction mixture was stirred at this temperature for 2 h. The reaction mixture was allowed to reach room temperature and was stirred overnight. The reaction was quenched at 0 °C by addition of a saturated solution of ammonium chloride (2 mL). THF was evaporated and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x 2 mL). The combined organic layers were washed with a saturated solution of Na₂CO₃ (3 mL) and brine (3 mL), dried over MgSO₄ and concentrated to dryness under vacuum. The pure product **n** was obtained after a purification by flash chromatography on silica gel (eluent: pentane/EtOAc 70/30) as off-white crystals (98 mg, 0.5 mmol, 50% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.81 (s, 6H), 7.09 (dd, J = 6.8 and 5.0 Hz, 2H), 7.19 (s, J = 8.0 Hz, 2H), 7.58 (td, J = 7.8 and 1.8 Hz, 2H), 8.56 (d, J = 4.0 Hz, 2H) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ 28.5 (2xCH₃), 48.3 (Cq), 121.0 (2xCH), 121.3 (2xCH), 136.3 (2xCH), 148.8 (2xCH), 167.8 (2xCq) ppm (In good agreement with the literature)⁸

2,2'-Dipyridylketone (**o**)

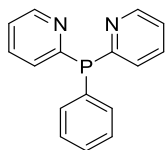


In a flame-dried Schlenk tube under an atmosphere of dry argon, 2,2'-dipyridylmethane (**m**) (120 mg, 0.7 mmol) was introduced followed by FeCl₃·6H₂O (4 mg, 0.014 mmol), t-BuOOH (70% w/w in water) (210 µL, 2.1 mmol) and pyridine (0.7 mL). The reaction mixture was stirred at 85 °C for 24 hours. After returning at room temperature, the reaction mixture was filtered through a pad of Celite®, the cake was washed with CH₂Cl₂ and the filtrate was concentrated under vacuum. After a purification on neutral alumina (eluent pentane/EtOAc: 50/50), the pure product **o** was obtained as a brownish oil (68 mg, 37 % yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.50 (td, J = 4.9 and 1.4 Hz, 2H), 7.91 (td, J = 7.7 and 1.4 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.77 (d, J = 4.9 Hz, 2H) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 12.3 (2xCH), 126.5 (2xCH), 136.9 (2xCH), 149.2 (2xCH), 154.3 (2xC), 192.8 (1xC=O) ppm (In good agreement with the literature).⁹

⁸ Vedernikov, N.; Miftakhov, R.; Borisoglebsky, S.V.; Caulton, K. G.; Solomonov, B. N. Chemistry of Heterocyclic Compounds **2002**, 38, 406.

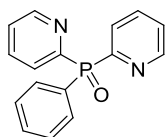
⁹ Maji, A.; Rana, S.; Akanksha, Maiti, D. Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, 53, 2428-2438.

Bis(2-pyridyl)phenylphosphine (**p**)¹⁰



In a flame-dried Schlenk tube under an atmosphere of dry argon, a 2.5 M hexane solution of n-butyl lithium (5 mL, 12.5 mmol) was introduced and the reaction media was cooled down to -78 °C. A solution of 2-bromopyridine (2.0 g, 12.6 mmol) in dry Et₂O (5 mL) was added and the reaction mixture was stirred at -78 °C for 4 hours. A solution of P,P-dichlorophenylphosphine (860 µL, 6.3 mmol) in dry Et₂O (8 mL) was added dropwise at -78 °C and the reaction mixture was stirred at this temperature for 2 h. The reaction mixture was then slowly warmed up to room temperature and was extracted with a 2M H₂SO₄ solution (2x20 mL). The aqueous layer was then neutralized with a saturated aqueous solution of NaOH, affording a precipitate which was collected on frit, washed with water and pentane and dried under vacuum. The pure product **p** was obtained as a yellow solid (1.2 g, 4.5 mmol, 72% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.17-7.20 (m, 2H), 7.24 (dd, J = 7.8 and 1.1 Hz, 2H), 7.36-7.41 (m, 3H), 7.48-7.52 (m, 2H), 7.58 (tt, J = 7.8 and 1.9 Hz), 8.71 (d, J = 4.4 Hz, 2H) ppm. ³¹P-NMR (CDCl₃, 160 MHz): δ -2.64 ppm (In good agreement with the literature).¹⁰

Bis(2-pyridyl)phenylphosphine-P-oxide (**q**)

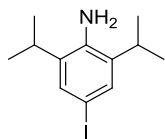


In a round bottom flask bis(2-pyridyl)phenylphosphine (**p**) (230 mg, 0.87 mmol) and 30% w/w aqueous solution of H₂O₂ (5 mL) were introduced in MeOH (10 mL). The reaction mixture was stirred under reflux for 8h and concentrated to dryness under vacuum. Et₂O (15 mL) and water (15 mL) were added. The organic layer was separated from the aqueous layer and dried under vacuum to obtain the pure product **q** as a beige powder (122 mg, 0.44 mmol, 50% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.31-7.41 (m, 2H), 7.48 (ddd, J = 2.4, 5.4, 7.1 Hz, 2H), 7.52-7.59 (m, 1H), 7.81 (ddt, J = 1.6, 4.0, 7.7 Hz, 2H), 8.05-8.16 (m, 4H), 8.78 (d, J = 2.4 Hz, 2H) ppm. ³¹P-NMR (CDCl₃, 160MHz): δ 17.17 (s) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ 125.5 (d, ³J_{C-P} = 3.2 Hz, 2xCH), 128.3 (d, ⁴J_{C-P} = 1.9 Hz, 2xCH), 128.4 (d, ³J_{C-P} = 7.0 Hz, 2xCH), 130.2 (d, ¹J_{C-P} = 103.7 Hz, C), 132.2 (d, ⁴J_{C-P} = 2.8 Hz, CH), 132.5 (d, ³J_{C-P} = 9.0 Hz, 2xCH), 136.1 (d, ²J_{C-P} = 9.5 Hz, 2xCH), 150.4 (d, ²J_{C-P} = 19.2 Hz, 2xCH), 155.9 (d, ¹J_{C-P} = 133.1 Hz, 2xC) ppm. HRMS (ESI): m/z calcd for C₁₆H₁₄N₂OP [M+H⁺]: 281.0844; found: 281.0857.

¹⁰ Saucedo Anaya, S. A.; Hagenbach A.; Abram, U. Polyhedron **2008**, 27, 3587-3592.

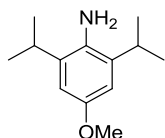
Part 2: Synthesis of diimines **91-94** and imidazolium salts for NHC ligands.

4-iodo-2,6-di-iso-propylaniline (**87**)¹¹



In a round bottom flask 2,6-di-iso-propylaniline (**86**) (17.1 mL, 91 mmol) and sodium bicarbonate (22.9 g, 273 mmol) were introduced in MeOH (200 mL). A ICl solution 1M in DCM (100 mL) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at room temperature for 5 days. Then, the solids were filtered off the mixture and rinsed with Et₂O. The filtrate was concentrated under vacuum leading to a dark orange oil. A saturated solution of sodium thiosulfate was added to this oil and the reaction mixture was stirred for 10 minutes. After an extraction with Et₂O, the combined organic layers were dried over MgSO₄ and concentrated under vacuum. The pure product **87** was obtained as brown oil (26.8 g, 97% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.24 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.85 (sept, J = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 7.28 (s, 2H, CH aromatic) ppm (NH₂ not observed) (In good agreement with the literature).¹¹

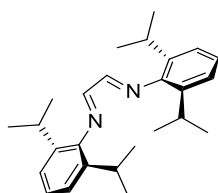
4-methoxy-2,6-di-iso-propylaniline (**88**)¹¹



In a Schlenk tube under an atmosphere of dry argon, 4-iodo-2,6-di-iso-propylaniline (**87**) (294 mg, 0.97 mmol) was introduced in degassed dry toluene (60 mL). CuI (9.2 mg, 0.05 mmol), tetramethylphenanthroline (23 mg, 0.10 mmol) and CsOH (948 mg, 2.91 mmol) were added. The reaction mixture was stirred 1 hour at 80 °C and freshly distilled MeOH (3.2 mL) was added. The reaction mixture was stirred for 24 h at 80 °C. After returning to room temperature, the reaction mixture was filtered through a pad of silica, the cake was washed with EtOAc and the filtrate was concentrated to dryness under vacuum. The product **88** was obtained as a brown oil (198 mg, 98% yield) (purification by flash chromatography on silica gel could be used to purify if necessary, eluent pentane/EtOAc 99:1). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.27 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.98 (sept, J = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 6.55 (s, 2H, CH aromatic) ppm (NH₂ not observed) (In good agreement with the literature).¹

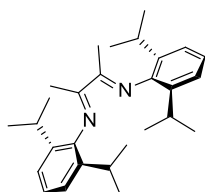
¹¹ Lane, T. K. ; D'Souza, B. R.; Louie, J. J. Org. Chem. **2012**, 77, 7555-7563.

1,4-di(-2,6-di-iso-propylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiene (**91**)



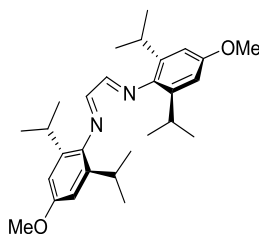
In a round bottom flask, 2,6-di-iso-propylaniline (**86**) (7.15 mL, 37.9 mmol) and glyoxal 40% w/w in water (2.0 mL, 17.2 mmol) were introduced in MeOH (40 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The precipitate was collected on a frit, washed with MeOH and dried under vacuum. The product **91** was obtained as a yellow powder (5.12 g, 79% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.21 (d, J = 6.9 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 2.94 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.11-7.23 (m, 6H, CH aromatic), 8.11 (s, 2H, CH=N) ppm (In good agreement with the literature).¹²

1,4-di(-2,6-di-iso-propylphenyl) -2,3-dimethyl -1,4-diaza-1,3-butadiene (**92**)



In a round bottom flask, 2,6-di-iso-propylaniline (**86**) (5.32 mL, 28.2 mmol), 2,3-butanedione (1.24 mL, 14.1 mmol) and formic acid (100 drops) were introduced in absolute EtOH (20 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. Then, the flask was cooled down in an ice-water bath for 30 minutes to obtain a precipitate which was collected on a frit, washed with cold MeOH and dried under vacuum. The pure product **92** was obtained as a yellow powder (3.95 g, 69% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.18 (d, J = 7.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, J = 7.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.10 (s, 6H, CH₃CH=N), 2.72 (sept, J = 7.0 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.09-7.13 (m, 2H, CH aromatic), 7.14-7.20 (m, 4H, CH aromatic) ppm (In good agreement with the literature).¹³

1,4-di(-4-methoxy-2,6-di-iso-propylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiene (**93**)

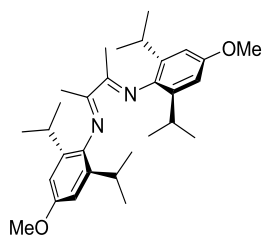


¹² a) Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523-14534. b) Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. J. *Organomet. Chem.* **2000**, 606, 49-54.

¹³ Gao, H.; Hu, H.; Zhu, F.; Wu, Q. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3312-3314.

In a Schlenk tube, 4-methoxy-2,6-di-iso-propylaniline (**88**) (2.0 g, 9.65 mmol) and glyoxal 40% w/w in water (0.55 mL, 4.82 mmol) were introduced in MeOH (20 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was concentrated under vacuum and the residue was recrystallized from methanol and filtered. The pure product **93** was obtained as a yellow powder (1.39 g, 66%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.20 (d, J = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 2.98 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.84 (s, 6H, OCH₃), 6.74 (s, 4H, CH aromatic), 8.08 (s, 2H, CH=N) ppm (In good agreement with the literature).¹⁴

1,4-di(-4-methoxy-2,6-di-iso-propylphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadiene (**94**)



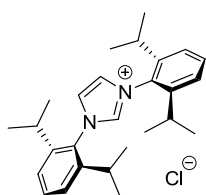
In a Schlenk tube under argon, 4-methoxy-2,6-di-iso-propylaniline (**88**) (386 mg, 1.86 mmol), 2,3-butandione (66 µL, 0.75 mmol) and formic acid (100 drops) were solubilized in methanol (12 mL). Reaction mixture was heated at 60 °C for 3 days. After cooling down the reaction mixture to room temperature, solvent was removed under vacuum. Adding fresh methanol resulted into formation of a precipitate which was collected on a frit and washed with cold methanol. Recrystallization in methanol yielded into pure diimine **94** as a yellow solid (672 mg, 60%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.16 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.18 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.06 (s, 6H, CH₃C=N), 2.71 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.83 (s, 6H, OCH₃), 6.73 (s, 4H, CH aromatic) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 16.5 (2xCH₃, CH₃C=N), 22.6 (4xCH₃, CH(CH₃)₂), 22.9 (4xCH₃, CH(CH₃)₂), 28.7 (4xCH, CH(CH₃)₂), 55.3 (2xCH₃, OCH₃), 108.6 (4xCH, CH aromatic), 136.6 (4xC, CaromaticCH(CH₃)₂), 139.7 (2xC, CH₃C=N), 156.3 (2xC, CaromaticOCH₃), 169.2 (2xC, Caromatic-N). **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₀H₄₅N₂O₂ [M+H]⁺: 465.3481; found: 465.3489. **IR (neat)** ν 2964, 2870, 1634, 1603, 1579, 1195, 1117, 1035, 854 cm⁻¹.

¹⁴ Meiries, S.; Speck, K.; Cordes, O. B.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2013**, 32, 330-339.

General Procedure **B** for the Synthesis of imidazolium salts.¹⁵

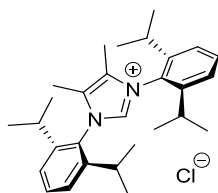
In a dry flamed Schlenk tube under an atmosphere of dry argon, the diimine (1 equiv.) was introduced in freshly distilled EtOAc (2.5 mL per mmol) and cooled down to 0 °C. In a test tube, paraformaldehyde (1.3 equiv.) was stirred in a 4 M dioxane solution of HCl (1.6 equiv.) for 10 minutes and added to the diimine solution at 0 °C. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The precipitate was collected on a frit and washed with EtOAc. Then, the residue was dissolved in MeOH and anhydrous NaHCO₃ (2.5 equiv.) was added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 1 hour. Diethyl ether was added affording a precipitate which was collected on a frit and dried under vacuum leading to the pure imidazolium salt.

1,3-bis(-2,6-di-iso-propylphenyl)imidazolium chloride (IPr⁺HCl)



Using diimine **91** (30.0 g, 79.7 mmol) and following the general procedure **A**, pure product **IPr⁺HCl** was obtained as a white powder (19.0 g, 58% yield). ¹H-NMR (d₄-MeOD, 400 MHz): δ 1.27 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.35 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.50 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.53 (d, J = 7.8 Hz, 4H, CH_{aromatic}), 7.69 (t, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{aromatic}), 8.29 (s, 2H, CH imidazolium) 9.98 (s, 1H, NCHN) ppm (In good agreement with the literature).¹⁵

1,3-bis(-2,6-di-iso-propylphenyl)-4,5-dimethylimidazolium chloride (^{Me}IPr⁺HCl)

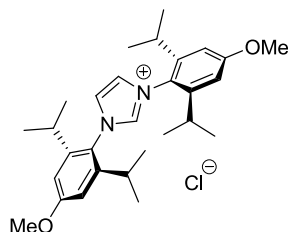


Using diimine **92** (3.15 g, 7.78 mmol) and following the general procedure **A**, pure product ^{Me}IPr⁺HCl was obtained as a white powder (2.73 mg, 77% yield). ¹H-NMR (d₄-MeOD, 400 MHz): δ 1.20 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.32 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.15 (s, 6H, CH₃ imidazolium), 2.39 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.52 (d, J = 7.8 Hz, 4H, CH_{aromatic}), 7.67 (t, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{aromatic}), 9.78 (s, 1H, NCHN) ppm. ¹³C-NMR (d₄-MeOD, 100 MHz): δ 9.78 (2xCH₃, CH₃ imidazolium), 24.1 (4xCH₃, CH(CH₃)₂), 26.3 (4xCH₃, CH(CH₃)₂), 31.1 (4xCH, CH(CH₃)₂), 127.1 (4xCH, CH_{aromatic}), 130.3 (2xC, NCimidazoliumN), 131.8 (2xC, C_{aromatic}N), 134.4 (2xCH, CH

¹⁵ Nolan, S. P. US Patent 7109348, **2006**.

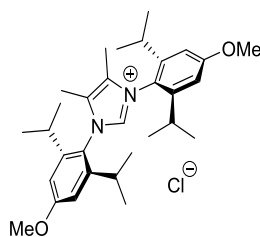
aromatic), 147.8 (4xC, CaromaticCH(CH₃)₂) (CH of NHC not observed) ppm (In good agreement with the literature).¹⁶

1,3-bis(-4-methoxy-2,6-di-iso-propylphenyl)imidazolium chloride (IPr^{OMe}HCl)



Using diimine **93** (1.33 g, 3.05 mmol) and following the general procedure **A**, pure product **IPr^{OMe}HCl** was obtained as a white powder (956 mg, 65% yield). **¹H-NMR (d₄-MeOD, 400 MHz):** δ 1.26 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.33 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.45 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.92 (s, 6H, OCH₃), 7.00 (s, 4H, CH_{aromatic}), 8.19 (s, 2H, CH_{imidazolium}), 9.89 (s, 1H, NCHN imidazolium) ppm (In good agreement with the literature).^{14,17}

1,3-bis(-4-methoxy-2,6-di-iso-propylphenyl)-4,5-dimethylimidazolium chloride (^{Me}IPr^{OMe}HCl)

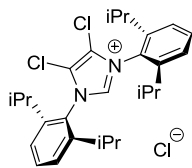


Using diimine **94** (2.65 g, 5.70 mmol) and following the general procedure **A**, pure product **^{Me}IPr^{OMe}HCl** was obtained as a white powder (1.68 g, 58% yield). **¹H-NMR (d₄-MeOD, 400 MHz):** δ 1.23 (d, J = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.33 (d, J = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.17 (s, 6H, CH₃ imidazolium), 2.37 (sept, J = 6.7 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.92 (s, 6H, OCH₃), 7.02 (s, 4H, CH_{aromatic}), 9.72 (s, 1H, CH_{imidazolium}) ppm. **¹³C-NMR (d₄-MeOD, 100 MHz):** δ 8.9 (2xCH₃, CH₃imidazolium), 23.2 (4xCH₃, CH(CH₃)₂), 25.3 (4xCH₃, CH(CH₃)₂), 30.4 (4xCH, CH(CH₃)₂), 56.2 (2xCH₃, OCH₃), 111.4 (4xCH, CH_{aromatic}), 122.0 (2xC, CaromaticN), 131.1 (2xC, NCCH₃imidazolium), 139.1 (CH, CH_{imidazolium}), 148.6 (4xC, CaromaticCH(CH₃)₂), 163.8 (2xC, CaromaticOCH₃) ppm. **IR** (neat) ν 2963, 2870, 1603, 1590, 1537, 1470, 1338, 1229, 1191, 1028, 850 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₃₁H₄₅N₂O₂ [M]⁺: 477.3481; found: 477.3486.

¹⁶ Gaillard, S.; Bantreil, X.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. Dalton Trans. **2009**, 6967-6971.

¹⁷ Meiries, S.; Nolan, S. P.; Synlett **2014**, 25, 393-398.

1,3-bis(-2,6-di-iso-propylphenyl)-4,5-dichloroimidazolium chloride (^{Cl}IPr·HCl)¹⁸



In a flamed dry Schlenk tube under argon atmosphere, to a suspension of NaH (96 mg, 4.0 mmol) and KOtBu (a spatula) in dry and degassed THF (10 mL), **IPr·HCl** (850 mg, 2.0 mmol) was added by portions. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The resulting mixture was then filtered on a frit under argon atmosphere by Schlenk technique. To the resulting clear solution of free carbene **IPr**, CCl₄ (386 μL, 4.0 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for an additional 3 hours at room temperature. Then, a 4 M dioxane solution of HCl (1.0 mL) was added dropwise at room temperature affording a white precipitate. After a vigorous stirring for an additional 30 min at room temperature, the precipitate was collected on a frit, washed with Et₂O (3x 10 mL) and dried under vacuum. The pure product ^{Cl}**IPr·HCl** was obtained as a white powder (661 mg, 67% yield). ¹H-NMR (d₄-MeOD, 400 MHz): δ 1.27 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.38 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.49 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.60 (d, J = 7.8 Hz, 4H, CH aromatic), 7.77 (t, J = 7.8 Hz, 2H, CH aromatic) ppm (In good agreement with the literature).¹⁸

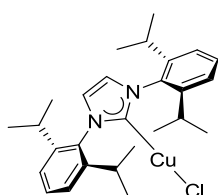
¹⁸ a) Gaillard, S.; Slawin, A. M. Z.; Bonura, A. T.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2010**, 29, 394-402. b) Pompeo, M.; Froese, R. D. J.; Hadei, N.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11354-11357.

Part 3: Synthesis of [CuX(NHC)] complexes **95-100, 141-142.**

General Procedure **C** for the Synthesis of [CuCl(NHC)] complexes.¹⁹

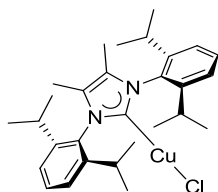
In a dry flamed Schlenk tube under an atmosphere of dry argon, imidazolium chloride salt (1 eq.) and copper oxide (0.65 eq.) were introduced in dry and degassed toluene. The reaction mixture was heated under reflux for 12 h. After cooling down to room temperature, the mixture was dissolved in dichloromethane and filtered through a pad of silica. The filtrate was evaporated to dryness and the product was obtained as a white powder without any further purification.

[CuCl(**IPr**)] (1,3-bis(2,6-di-iso-propylphenyl)imidazol-2-ylidene) copper chloride (**95**)



Using imidazolium salt **IPr⁺HCl** (5.0 g, 11.75 mmol) and following the general procedure **C**, the copper complex **95** was obtained as a white powder (4.61 g, 80% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.22 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.30 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.56 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.13 (s, 2H, CH imidazolylidene), 7.29 (d, J = 7.8 Hz, 4H, CH aromatic), 7.49 (t, J = 7.8 Hz, 2H, CH aromatic) ppm (In good agreement with the literature).¹⁹

[CuCl(**^{Me}IPr**)] (1,3-bis(2,6-di-iso-propylphenyl)-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene) copper chloride (**96**)

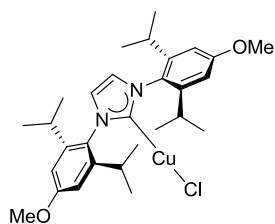


Using imidazolium salt **^{Me}IPr⁺HCl** (453 mg, 1.0 mmol) and following the general procedure **C**, the copper complex **96** was obtained as a white powder (485 mg, 94% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.23 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.28 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.92 (s, 6H, CH₃C imidazolylidene), 2.45 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.29 (d, J = 7.8 Hz, 4H, CH aromatic), 7.48 (t, J = 7.48 Hz, 2H, CH aromatic) ppm (In good agreement with the literature).²⁰

¹⁹ a) Citadelle, C. A.; Le Nouy, E.; Bisaro, F.; Slawin, A. M. Z.; Cazin, C. S. J. Dalton Trans. **2010**, 39, 4489-4491. b) Santoro, O.; Collado, A.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P.; Cazin, C. S. J. Chem. Commun. **2013**, 49, 10483-10485.

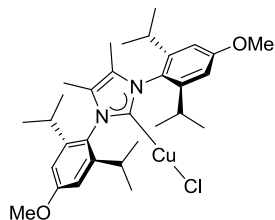
²⁰ Semba, K.; Fujihara, T.; Xu, T.; Terao, J.; Tsuji, Y. Adv. Synth. Catal. **2012**, 354, 1542-1550.

[CuCl(IPr^{OMe})] (1,3-bis(4-methoxy-2,6-di-iso-propylphenyl)imidazol-2-ylidene) copper chloride (**97**)



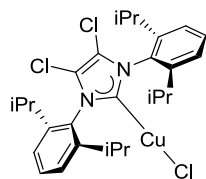
Using imidazolium salt **IPr^{OMe}·HCl** (485 mg, 1.0 mmol) and following the general procedure **C**, the copper complex **97** was obtained as a white powder (447 mg, 82% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.20 (d, J = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.28 (d, J = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.51 (sept, J = 6.7 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.88 (s, 6H, OCH₃), 6.77 (s, 4H, CH_{aromatic}), 7.07 (s, 2H, CH_{imidazolylidene}) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 22.9 (4xCH₃, CH(CH₃)₂), 23.9 (4xCH₃, CH(CH₃)₂), 28.00 (4xCH, CH(CH₃)₂), 54.5 (2xCH₃, OCH₃), 108.6 (4xCH, CH_{aromatic}), 122.6 (2xCH, CH_{imidazolylidene}), 126.6 (2xC, CaromaticN), 146.2 (4xC, CaromaticCH(CH₃)₂), 169.9 (2xC, CaromaticOCH₃), 180.5 (C, CuCimidazolylidene) ppm. **IR** (neat) ν 2962, 2869, 1601, 1590, 1335, 1226, 1036, 876 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₂₉H₄₀N₂O₂NaClCu [M+Na]⁺: 569.1972; found: 569.1978.

[CuCl(MeIPr^{OMe})] (1,3-bis(4-methoxy-2,6-di-iso-propylphenyl)-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene) copper chloride (**98**)



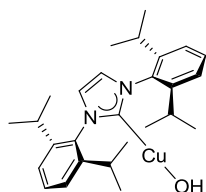
Using imidazolium salt **MeIPr^{OMe}·HCl** (513 mg, 1.0 mmol) and following the general procedure **C**, the copper complex **98** was obtained as a white powder (405 mg, 70% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.19 (d, J = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.25 (d, J = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.88 (s, 6H, CH₃ imidazolylidene), 2.40 (sept, J = 6.7 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.86 (s, 6H, OCH₃), 6.76 (s, 4H, CH_{aromatic}) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 9.5 (2xCH₃, CH₃Cimidazolylidene), 23.2 (4xCH₃, CH(CH₃)₂), 25.4 (4xCH₃, CH(CH₃)₂), 28.8 (4xCH, CH(CH₃)₂), 55.3 (2xCH₃, OCH₃), 109.6 (4xCH, CH_{aromatic}), 125.9 (2xC, CaromaticN), 126.2 (2xC, CH₃Cimidazolylidene), 147.36 (4xC, CaromatiqueCH(CH₃)₂), 160.6 (2xC, CaromatiqueOCH₃), 177.7 (C, CuCimidazolylidene) ppm. **IR** (neat) ν 2961, 2926, 1602, 1589, 1471, 1335, 1293, 1031, 847 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₃₁H₄₄N₂O₂NaClCu [M+Na]⁺: 597.2285; found: 597.2306.

[CuCl(^{Cl}IPr)] (1,3-bis(2,6-di-iso-propylphenyl)-4,5-dichloroimidazol-2-ylidene) copper chloride (**99**).



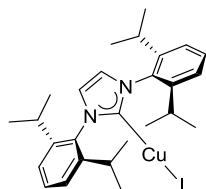
Using imidazolium salt ^{Cl}IPr·HCl (342 mg, 0.7 mmol) and following the general procedure **C**, the copper complex **99** was obtained as a white powder (155 mg, 40% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.27 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.29 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.46 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 4H, CH aromatic), 7.55 (t, J = 7.8 Hz, 2H, CH aromatic) ppm (In good agreement with the literature).^{20, 21}

[CuOH(IPr)] (1,3-bis(2,6-di-iso-propylphenyl)imidazol-2-ylidene) copper hydroxide (**100**).²²



In a flamed-dried Schlenk tube under argon atmosphere, [CuCl(IPr)] (**95**) (1.00 g, 2.05 mmol) and CsOH·H₂O (691 mg, 4.10 mmol) were introduced in dry and degassed THF (20 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 hours. Then, the reaction mixture was filtered through a pad of Celite®, the cake was washed with THF. The filtrate was concentrated to get a 5 mL solution and pentane was added, affording a white precipitate which was collected on a frit, washed with pentane and dried under vacuum. The pure complex **100** was obtained as a white powder (687 mg, 71% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.21 (d, J = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.29 (d, J = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.55 (sept, J = 6.6 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.09 (s, 2H, CH imidazolylidene), 7.28 (d, J = 7.6 Hz, 4H, CH aromatic), 7.47 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH aromatic) ppm (In good agreement with the literature).²²

[CuI(IPr)] (1,3-bis(2,6-di-iso-propylphenyl)imidazol-2-ylidene) copper iodide (**141**).



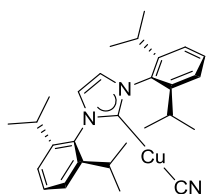
In a flame-dried schlenck tube under argon atmosphere, IPr·HCl (1.0 mmol, 425 mg, 1 equiv.), tBuOK (1.01 mmol, 114 mg, 1.01 equiv.) and CuI (1.0 mmol, 190 mg, 1 equiv.) were introduced in

²¹ Fujihara, T.; Xu, T.; Semba, K.; Terao, T.; Tsuji, Y. Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, 50, 523-527.

²² Fortman, G. C.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. Organometallics **2010**, 29, 3966-3972.

dry degassed THF and the reaction mixture was stirred at room temperature for 4 h. Then the reaction mixture was filtered through a pad of Celite®, the cake was washed with THF and the filtrate was concentrated under vacuum. After purification by flash column chromatography on a pad of silica (eluent: dichloromethane), the pure complex [CuI(**IPr**)] **141** was obtained as a yellowish-white powder (306 mg, 53% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.23 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 1.30 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 2.57 (sept, J = 6.9 Hz, 4H), 7.14 (s, 2H), 7.30 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.49 (t, J = 7.8 Hz, 4H) ppm (In good agreements with the literature).²³

[CuCN(**IPr**)] (1,3-bis(2,6-di-iso-propylphenyl)imidazol-2-ylidene) copper cyanide (**142**).



In a flame-dried shlenck tube under argon atmosphere, [CuCl(**IPr**)] (**95**) (0.3 mmol, 150 mg, 1 equiv.) and KCN (0.3 mmol, 19 mg, 1 equiv.) were introduced in degassed MeOH (5 mL) and the reaction mixture was stirred under reflux (50 °C) for 4 hours. After cooling to room temperature, the reaction mixture was concentrated to dryness under vacuum. The complex was then dissolved in dichloromethane and filtered through a pad of Celite® and concentrated under vacuum. A purification by recrystallization by slow diffusion of pentane in a THF solution of the complex led to the pure complex [CuCN(**IPr**)] **142** as a white powder (143 mg, 97 % yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 1.27 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 2.50 (sept, J = 6.9 Hz, 4H), 7.14 (s, 2H), 7.30 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.50 (t, J = 7.8 Hz, 4H) ppm.(in good agreement with the literature).²²

²³ Zheng, S.; Li, F.; Liu J.; Xia, C. Tetrahedron Lett. **2007**, 48, 5883–5886.

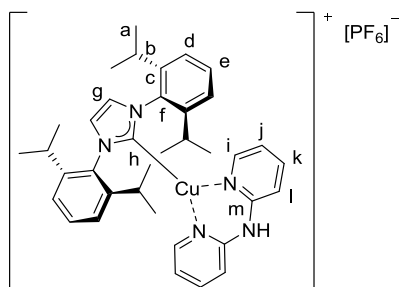
Part 4: Synthesis of the copper complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ **79a-79q**, **101a-104a** and copper complex $[\text{Cu}(\text{b})_2][\text{PF}_6]$ **122**.

General procedures **D** for the synthesis of $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ complexes.⁵

Procedure D1: In a flame-dried Schlenk tube under an atmosphere of dry argon, $[\text{CuCl}(\text{NHC})]$ complex (1 equiv.) and dpa ligand (1.05 equiv.) were dissolved in degassed absolute ethanol and heated under reflux for one hour. After cooling the reaction mixture to room temperature, aqueous solution of KPF_6 (2 equiv.) was added affording a white precipitate. The solid was collected on a frit, washed with water and dried under air and then under vacuum.

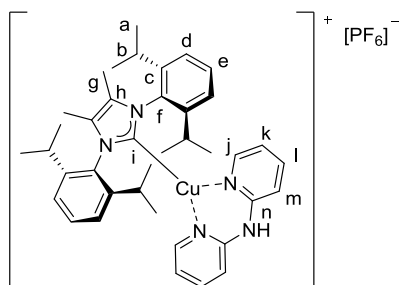
Procedure D2: In a flame-dried Schlenk tube under argon atmosphere, $[\text{CuOH}(\text{IPr})]$ complex **100** (1 equiv.) and dpa ligand (1 equiv.) were dissolved in dry degassed toluene. $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1 equiv.) was added dropwise and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Pentane was added, affording a white precipitate which was collected on a frit, washed with pentane and dried under vacuum. Then, in a round bottom flask, the $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{BF}_4]$ complex and KPF_6 (5 equiv.) were dissolved in MeOH, the mixture was stirred for 1 hour at room temperature. The mixture was then concentrated to dryness, the crude mixture was dissolved in dichloromethane, filtered through a pad of Celite® and filtrate was concentrated under vacuum, leading to the pure $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ complex as a powder.

$[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{a})][\text{PF}_6]$ (79a**)**



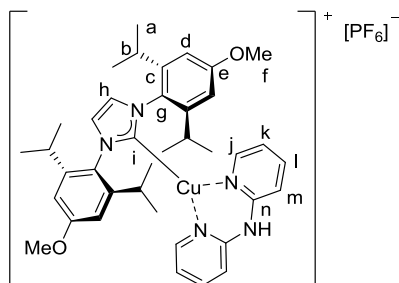
Using copper complex **95** (146.3 mg, 0.3 mmol) and ligand **a** (53.9 mg, 0.315 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **79a** was obtained as white solid (204 mg, 87% yield). **^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz):** δ 1.08 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_a), 1.23 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_a), 2.65 (sept, $J = 6.8$ Hz, H_b), 6.17 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H_i), 6.30 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, H_j), 7.16 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H_l), 7.22 (s, 2H, H_g), 7.33 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_d), 7.48 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, H_k), 7.58 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, H_e), 8.09-8.13 (br s, 1H, NH) ppm. **^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz):** δ 23.9 ($4\times\text{CH}_3$, C_a), 24.2 ($4\times\text{CH}_3$, C_a), 28.7 ($4\times\text{CH}$, C_b), 114.9 ($2\times\text{CH}$, C_i), 116.4 ($2\times\text{CH}$, C_j), 123.5 ($2\times\text{CH}$, C_g), 124.7 ($4\times\text{CH}$, C_d), 130.6 ($2\times\text{CH}$, C_e), 136.0 ($2\times\text{C}$, C_f), 139.1 ($2\times\text{CH}$, C_k), 146.0 ($4\times\text{C}$, C_c), 147.5 ($2\times\text{CH}$, C_i), 152.9 ($2\times\text{C}$, C_m), 182.9 (C, C_h) ppm. **IR (neat):** ν 3385, 3170, 3133, 2963, 1629, 1582, 1471, 1229, 1160, 1061, 831 cm^{-1} . **HRMS (ESI):** m/z calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{CuN}_5$ $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$: 622.2971; found: 622.2981.

[Cu(^{Me}IPr)(a)][PF₆] (101a)



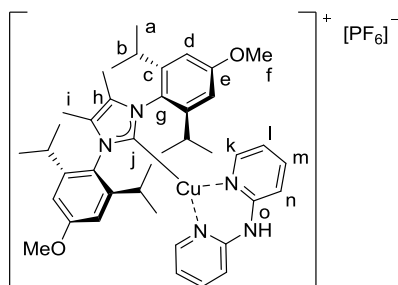
Using copper complex **96** (110 mg, 0.21 mmol) and ligand **a** (38.4 mg, 0.22 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **101a** was obtained as white solid (151 mg, 90% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz):** δ 1.03 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 1.23 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 1.94 (s, 6H, H_g), 2.51 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, H_b), 6.03 (d, J = 4.6 Hz, 2H, H_j), 6.28 (t, J = 6.4 Hz, 2H, H_k), 7.12 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_m), 7.34 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.45 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_l), 7.58 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e), 8.04-8.08 (br s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz):** δ 10.0 (2xCH₃, C_g), 23.3 (4xCH₃, C_a), 24.9 (4xCH₃, C_a), 28.8 (4xCH, C_b), 115.2 (2xCH, C_m), 116.4 (2xCH, C_k), 125.0 (4xCH, C_d), 126.2 (2xC, C_h), 130.7 (2xCH, C_e), 134.7 (2xC, C_f), 139.1 (2xCH, C_l), 146.4 (4xC, C_c), 147.4 (2xCH, C_j), 153.1 (2xC, C_n) 179.4 (C, C_i) ppm. **IR (neat)** v 3385, 2966, 1627, 1580, 1472, 1363, 839 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₉H₄₉CuN₅ [M-PF₆]⁺: 650.3284; found: 650.3309.

[Cu(IPr^{OMe})(a)][PF₆] (102a)



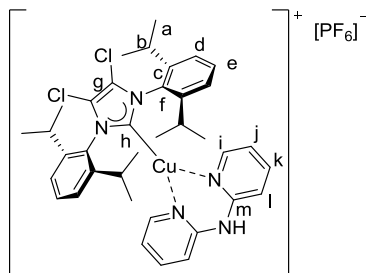
Using copper complex **97** (181 mg, 0.33 mmol) and ligand **a** (60.0 mg, 0.35 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **102a** was obtained as white solid (234 mg, 86% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.05 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 1.20 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 2.61 (sept, J = 6.7 Hz, 4H, H_b), 3.92 (s, 6H, H_f), 6.30 (d, J = 4.3 Hz, 2H, H_j), 6.33 (t, J = 5.8 Hz, 2H, H_k), 6.80 (s, 4H, H_d), 7.15 (m, 4H, H_h and H_m), 7.49 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H_l), 8.09-8.13 (br s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 24.0 (4xCH₃, C_a), 24.2 (4xCH₃, C_a), 28.9 (4xCH, C_b), 55.7 (2xCH₃, C_f), 109.9 (4xCH, C_d), 115.2 (2xCH, C_m), 116.2 (2xCH, C_k), 123.8 (2xCH, C_h), 129.2 (2xC, C_g), 139.2 (2xCH, C_l), 147.7 (4xC, C_c), 147.8 (2xCH, C_j), 153.1 (2xC, C_n), 161.0 (2xC, C_e), 184.3 (C, C_i) ppm. **IR (neat)** v 3386, 2963, 1632, 1583, 1474, 1334, 837cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₉H₄₉CuN₅O₂ [M-PF₆]⁺: 682.3182; found: 682.3199.

[Cu(^{Me}IPr^{OMe})(a)][PF₆] (103a)



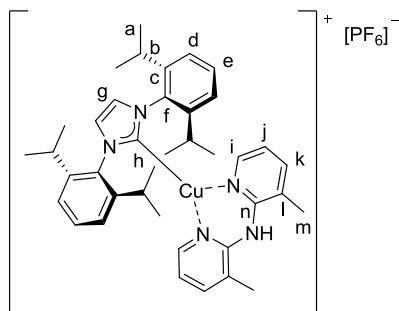
Using copper complex **98** (190 mg, 0.33 mmol) and ligand **a** (60.0 mg, 0.33 mmol) and following the general procedure **D1** gave a mixture of expected complex **103a** and starting materials (**98** and **a**). After a recrystallization by slow gas diffusion of pentane in a dichloromethane solution of the crude mixture, the pure complex **103a** was obtained as white solid (158 mg, 56% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz):** δ 1.00 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 1.20 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 1.94 (s, 6H, H_i), 2.46 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, H_b), 3.93 (s, 6H, H_f), 6.18 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_k), 6.32 (t, J = 6.3 Hz, 2H, H_l), 6.80 (s, 4H, H_d), 7.09 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_n), 7.47 (td, J = 7.2, 1.4 Hz, 2H, H_m), 7.98-8.01 (br s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz):** δ 9.9 (2xCH₃, C_i), 23.2 (4xCH₃, C_a), 24.8 (4xCH₃, C_a), 28.9 (4xCH, C_b), 55.6 (2xCH₃, C_f), 110.0 (4xCH, C_d), 115.0 (2xCH, C_n), 116.1 (2xCH, C_l), 126.5 (2xC, C_g), 127.7 (2xC, C_h), 139.0 (2xCH, C_m), 147.8 (4xC, C_c), 147.9 (2xCH, C_k), 153.1 (2xC, C_o), 161.1 (2xC, C_e), 180.3 (C, C_j) ppm. **IR (neat)** ν 3386, 2961, 1630, 1582, 1471, 1335, 838 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₄₁H₅₃CuN₅O₂ [M-PF₆]⁺: 710.3495; found: 710.3517.

[Cu(^{Cl}IPr)(a)][PF₆] (104a)



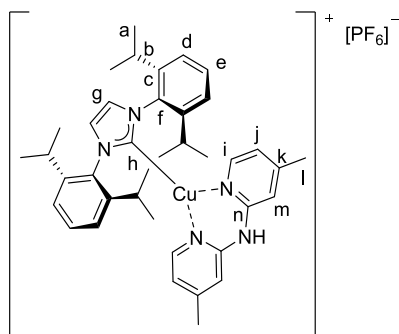
Using copper complex **99** (71.6 mg, 0.13 mmol) and ligand **a** (23.1 mg, 0.14 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **104a** was obtained as white solid (89.4 mg, 82% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz):** δ 1.06 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 1.27 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 2.53 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, H_b), 6.05 (d, J = 4.1 Hz, 2H, H_i), 6.31 (t, J = 6.3 Hz, 2H, H_j), 7.17 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_l), 7.37 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.49 (dd, J = 8.4, 1.7 Hz, 2H, H_k), 7.65 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e), 8.10-8.14 (br s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz):** δ 23.4 (4xCH₃, C_a), 24.5 (4xCH₃, C_a), 29.2 (4xCH, C_b), 115.5 (2xCH, C_l), 116.7 (2xCH, C_j), 119.1 (2xC, C_g), 125.2 (4xCH, C_d), 131.7 (2xCH, C_e), 133.0 (2xC, C_f), 139.4 (2xCH, C_k), 146.7 (4xC, C_c), 147.1 (2xCH, C_i), 153.1 (2xC, C_m), 182.6 (C, C_h) ppm. **IR (neat):** ν 3383, 2960, 1627, 1581, 1470, 1363, 837 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₇H₄₃N₅Cl₂Cu [M-PF₆]⁺: 690.2192; found: 690.2174.

[Cu(IPr)(b)][PF₆] (79b)



Using copper complex **95** (487.6 mg, 1.00 mmol) and ligand **b** (209 mg, 1.05 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **79b** was obtained as white solid (730 mg, 92% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.07 (d, J = 6.6 Hz, 12H, H_a), 1.23 (d, J = 6.6 Hz, 12H, H_a), 2.33 (s, 6H, H_m), 2.65 (sept, J = 6.6 Hz, 4H, H_b), 6.20 (d, J = 4.2 Hz, 2H, H_i), 6.40 (t, J = 5.9 Hz, 2H, H_j), 6.71–6.76 (br s, NH), 7.22–7.28 (s, 2H, H_g), 7.33 (d, J = 7.7 Hz, 4H, H_d), 7.46 (d, J = 6.8 Hz, 2H, H_k), 7.59 (t, J = 7.7 Hz, 2H, H_e) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 17.1 (2xCH₃, C_m), 24.0 (2xCH₃, C_a), 24.2 (2xCH₃, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 117.3 (2xCH, C_j), 121.4 (2xC, C_i), 123.6 (2xCH, C_g), 124.7 (4xCH, C_d), 130.7 (2xCH, C_e), 135.9 (2xC, C_f), 140.2 (2xCH, C_k), 146.0 (4xC, C_c), 146.0 (2xC, C_i), 150.8 (2xC, C_n), 182.6 (C, C_h) ppm. **IR (neat):** ν 3455, 3172, 3135, 2967, 1620, 1592, 1521, 1462, 1118, 1061, 836 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₉H₄₉CuN₅ [M–PF₆]⁺: 650.3284; found: 650.3265.

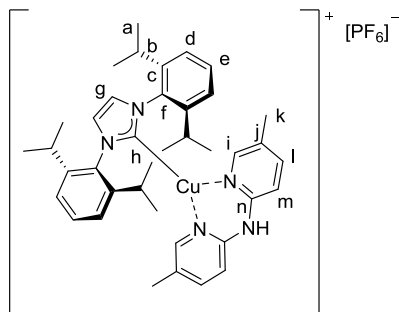
[Cu(IPr)(c)][PF₆] (79c)



Using copper complex **95** (146 mg, 0.30 mmol) and ligand **c** (62.8 mg, 0.315 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **79c** was obtained as white solid (222 mg, 93% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.08 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 1.23 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 2.19 (s, 6H, H_l), 2.66 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, H_b), 5.97 (d, J = 5.7 Hz, 2H, H_i), 6.11 (d, J = 5.6 Hz, 2H_j), 6.92 (s, 2H, H_m), 7.21 (s, 2H, H_g), 7.34 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_e), 7.58 (t, J = 7.7 Hz, 2H, H_d), 7.86–7.92 (br s, NH) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 20.9 (2xCH₃, C_l), 24.0 (4xCH₃, C_a), 24.2 (4xCH₃, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 114.8 (2xCH, C_m), 117.7 (2xCH, C_j), 123.4 (2xCH, C_g), 124.7 (4xCH, C_d), 130.6 (2xCH, C_e), 136.0 (2xC, C_f), 146.0 (4xCH, C_c), 147.1 (2xCH, C_i), 150.8 (2xC, C_k), 152.9 (2xC, C_n), 183.5 (C, C_h)

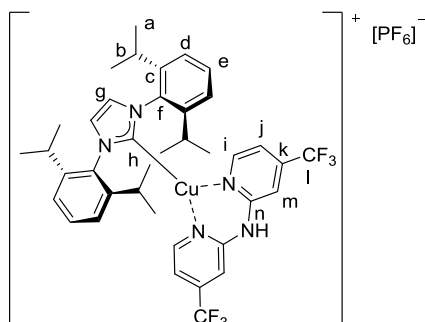
ppm. **IR** (neat): ν 3405, 3174, 3133, 2962, 1633, 1579, 1526, 1476, 1399, 1190, 838 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{CuN}_5$ $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$: 650.3284; found: 650.3289.

[Cu(IPr)(d)][PF₆] (**79d**)



Using copper complex **95** (487.6 mg, 1.00 mmol) and ligand **d** (209 mg, 1.05 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **79d** was obtained as white solid (760 mg, 95% yield). **¹H-NMR** (CDCl_3 , 400 MHz): δ 1.11 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 1.93 (s, 6H, H_k), 2.72 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, H_b), 6.33 (s, 2H, H_i), 7.08 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_m), 7.19 (s, 2H, H_g), 7.30 (d, J = 7.7 Hz, 4H, H_d), 7.32 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H_l), 7.52 (t, J = 7.7 Hz, 2H, H_e), 7.85–7.91 (br s, NH) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 100 MHz): δ 17.9 (2x CH_3 , H_k), 24.0 (4x CH_3 , C_a), 24.1 (4x CH_3 , C_a), 28.7 (4x CH , C_b), 114.7 (2x CH , C_m), 123.4 (2x CH , C_g), 124.3 (4x CH , C_d), 125.6 (2xC, C_j), 130.6 (2x CH , C_e), 135.8 (2xC, C_l), 140.5 (2x CH , C_l), 145.8 (4xC, C_c), 146.2 (2x CH , C_i), 151.2 (2xC, C_n), 183.5 (C, C_h) ppm. **IR** (neat): ν 3390, 3174, 3132, 2963, 1625, 1580, 1482, 1377, 1232, 1044, 828 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{CuN}_5$ $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$: 650.3284; found: 650.3286.

[Cu(IPr)(f)][PF₆] (**79f**)

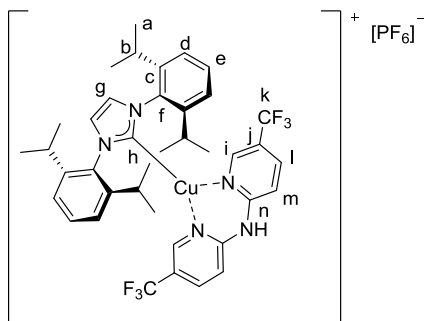


Using copper complex **95** (302 mg, 0.62 mmol) and ligand **f** (200 mg, 0.65 mmol) and following the general procedure **D1** gave a mixture of expected complex **79f** and starting materials (**95** and **f**). After a recrystallization by slow gas diffusion of pentane in a dichloromethane solution of the crude mixture, the pure complex **79f** was obtained as white solid (95 mg, 17% yield).

Using copper complex **100** (155 mg, 0.33 mmol), ligand **f** (101 mg, 0.33 mmol), $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (45 μL , 0.33 mmol) and following the general procedure **D2**, the pure complex **79f** was obtained as an off-white powder (185 mg, 77% yield). **¹H-NMR** (CDCl_3 , 500 MHz): δ 1.02 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a),

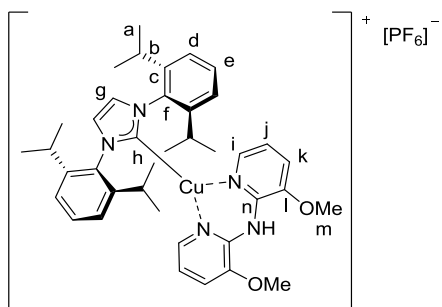
1.18 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H, H_a), 2.56 (sept, $J = 6.9$ Hz, 4H, H_b), 6.16 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, H_i), 6.46 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, H_j), 7.22 (s, 2H, C_g), 7.31 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_d), 7.42 (s, 2H, H_m), 7.57 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, H_e), 8.71 (s, 1H, NH). **^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz):** δ 23.8 (s, 4xCH₃, C_a), 24.5 (s, 4xCH₃, C_a), 28.8 (s, 4xCH, C_b), 112.2 (q, $^3J_{\text{C-F}} = 4.0$ Hz, 2xCH, C_m), 112.4 (q, $^3J_{\text{C-F}} = 4.0$ Hz, 2xCH, C_j), 123.2 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 274$ Hz, 2x CF₃, C_l), 123.7 (s, 2xCH, C_g), 124.9 (s, 4xCH, C_d), 130.9 (s, 2xCH, C_e), 135.7 (s, 2xC, C_f), 141.3 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 35.1$ Hz, 2xC, C_k), 146.2 (s, 4xC, C_c), 148.9 (s, 2xCH, C_i), 153.1 (2xC, C_n), 181.8 (s, C, C_h). **^{19}F -NMR (CDCl_3 , 376 MHz):** δ - 72.1 (d, $^1J_{19\text{F}-31\text{P}} = 713$ Hz, 6F), - 65.7 (s, 6F) ppm. **^{31}P -NMR (CDCl_3 , 160MHz):** δ - 144.0 (sept, $^1J_{31\text{P}-19\text{F}} = 713$ Hz, 1P). **IR** (neat): ν 3392, 2967, 1640, 1536, 1480, 1312, 1183, 1145, 836 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₃₉H₄₃N₅F₆Cu [M-PF₆]⁺: 758.2719; found: 758.2715.

[Cu(IPr)(g)][PF₆] (79g)



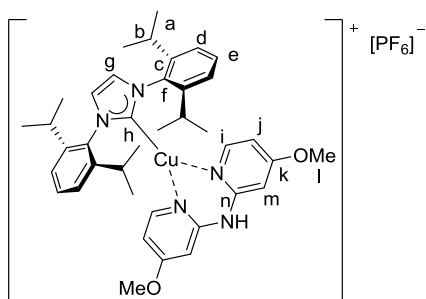
Using copper complex **100** (155 mg, 0.33 mmol), ligand **g** (101 mg, 0.33 mmol), HBF₄·Et₂O (45 μL , 0.33 mmol) and following the general procedure **D2**, the complex **79g** was obtained as an off-white powder (176 mg, 70% yield). **^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz):** δ 1.11 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_a), 1.22 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_a), 2.70 (sept, $J = 6.8$ Hz, 4H, H_b), 7.02 (s, 2H, H_i), 7.23 (s, 2H, H_g), 7.28 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_d), 7.44 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H_l), 7.49 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, H_e), 7.79 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H_m) ppm. **^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz):** δ 23.9 (4xCH₃, C_a), 24.0 (4xCH₃, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 116.4 (2xCH, C_m), 123.7 (2xCH, C_g), 124.7 (4xCH, C_d), 131.1 (2xCH, C_e), 135.1 (2xC, C_f), 136.7 (2xCH, C_i), 144.6 (2xCH, C_i), 145.2 (4xC, C_c), 154.6 (2xC, C_n), 182.0 (C, C_h) (signals of the CF₃ substituent and the quaternary carbon bearing the CF₃ substituent were not observed). **^{19}F -NMR (CDCl_3 , 376 MHz):** δ -71.7 (d, $^1J_{19\text{F}-31\text{P}} = 710$ Hz, 6F), -61.2 (s, 6F) ppm. **^{31}P -NMR (CDCl_3 , 160 MHz):** δ -144.0 (sept, $^1J_{31\text{P}-19\text{F}} = 710$ Hz, 1P) ppm. **IR** (neat) ν 2965, 1631, 1493, 1472, 1405, 1321, 1127, 1080, 837 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₃₇H₄₃N₅Cl₂Cu [M-PF₆]⁺: 758.2719; found: 758.2698.

[Cu(IPr)(h)][PF₆] (79h)



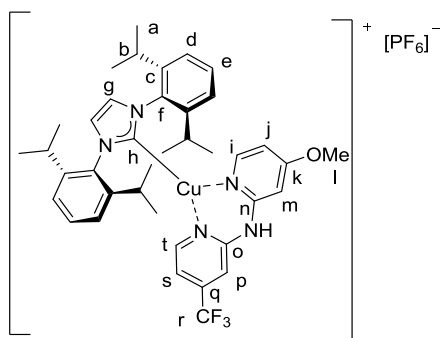
Using copper complex **95** (152 mg, 0.30 mmol) and ligand **h** (76 mg, 0.32 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **79h** was obtained as a white solid (192 mg, 75% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 12 H, H_a), 1.23 (d, *J* = 6.7 Hz, 12 H, H_a), 2.66 (sept, *J* = 6.7 Hz, 4H, H_b), 3.94 (s, 6H, H_m), 5.80 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, H_i), 6.43 (dd, *J* = 5.6 and 8.0 Hz, 2H, H_j), 7.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H_k), 7.26 (s, 2H, H_g), 7.34 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.60 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H_e), 8.52-8.58 (br s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 23.9 (4xCH₃, C_a), 24.2 (4xCH₃, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 116.5 (2xCH, C_j), 117.1 (2xCH, C_k), 123.6 (2xCH, C_g), 124.7 (4xCH, C_d), 130.8 (2xCH, C_e), 135.9 (2xC, C_f), 143.4 (2xC, C_n), 143.9 (2xC, C_l), 145.9 (4xC, C_c), 182.7 (C, C_h) ppm. **IR** (neat) ν 3389, 1620, 1521, 1456, 1433, 1289, 1221, 1117, 1010, 836, 782, 738, 693 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): *m/z* calcd for C₃₉H₄₉N₅O₂Cu [M-PF₆]⁺: 682.3182; found: 682.3175.

[Cu(IPr)(i)][PF₆] (79i)



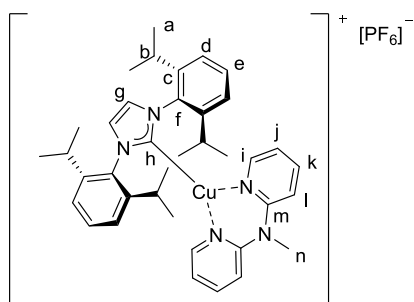
Using copper complex **95** (150 mg, 0.30 mmol) and ligand **i** (73.0 mg, 0.32 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **79i** was obtained as white solid (236 mg, 95% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.09 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, H_a), 1.23 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, H_a), 2.65 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4H, H_b), 3.81 (s, 6H, H_l), 5.85 (s, 4H, H_i and H_j), 6.58 (s, 2H, H_m), 7.20 (s, 2H, H_g), 7.34 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.57 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H_e), 7.98-8.02 (br s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 23.9 (4xCH₃, C_a), 24.2 (4x CH₃, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 55.8 (2x CH₃, C_l), 96.2 (2xCH, C_m), 106.9 (2xCH, C_j), 123.3 (2xCH, C_g), 124.7 (4xCH, C_d), 130.5 (2xCH, C_e), 136.0 (2xC, C_f), 146.0 (4xC, C_c), 148.3 (2xCH, C_i), 155.0 (2xC, C_n), 167.2 (2xC, C_k), 183.8 (C, C_h) ppm. **IR** (neat) ν 3408, 2965, 1629, 1592, 1470, 840 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): *m/z* calcd for C₃₉H₄₉N₅O₂Cu [M-PF₆]⁺: 682.3182; found: 682.3214.

[Cu(IPr)(j)][PF₆] (79j)



Using copper complex **95** (161 mg, 0.33 mmol) and ligand **j** (93.3 mg, 0.35 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **79j** was obtained as white solid (262 mg, 92% yield). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.09 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 1.24 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 2.64 (sept, J = 6.7 Hz, 4H, H_b), 3.82 (s, 3H, H_i), 5.85 (d, J = 6.6 Hz, 1H, H_i), 5.94 (dd, J = 6.4 and 2.2 Hz, 1H, H_j), 6.20 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H_t), 6.42 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H_s), 6.71 (d, J = 2.2 Hz, 1H, H_m), 7.24 (s, 2H, H_g), 7.33 (s, 1H, H_p), 7.36 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.60 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e), 8.33-8.39 (br s, 1H, NH) ppm. **¹⁹F-NMR** (CDCl₃, 376 MHz): δ -71.8 (d, J = 713 Hz, 6F, PF₆ anion), -65.7 (s, 3F) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ 23.9 (s, 4xCH₃, C_a), 24.3 (s, 4xCH₃, C_a), 28.7 (s, 4xCH, C_b), 56.0 (s, CH₃, C_i), 96.9 (s, CH, C_m), 107.8 (s, CH, C_j), 111.2 (q, ³J_{13C-19F} = 2.9 Hz, CH, C_p), 111.5 (q, ³J_{13C-19F} = 3.9 Hz, CH, C_s), 121.8 (q, ¹J_{13C-19F} = 274 Hz, C_r), 123.5 (s, 2xCH, C_g), 124.8 (s, 4xCH, C_d), 130.7 (s, 2xCH, C_e), 135.9 (s, C, C_f), 140.7 (q, ²J_{13C-19F} = 34.9 Hz, C, C_q), 146.1 (s, 4xC, C_c), 148.4 (s, 1xCH, C_i), 148.9 (s, 1xCH, C_i), 153.7 (s, C, C_n), 154.3 (s, C, C_o), 167.6 (s, C, C_k), 182.8 (s, C, C_h) ppm. **IR** (neat) ν 3401, 2968, 1630, 1578, 1538, 1473, 1421, 1189, 1174, 1140, 857, 836 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₃₉H₄₆N₅OF₃Cu [M-PF₆]⁺: 720.2950; found: 720.2939.

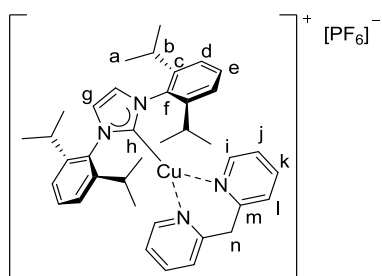
[Cu(IPr)(k)][PF₆] (79k)



Using copper complex **95** (161 mg, 0.333 mmol) and ligand **k** (65.0 mg, 0.35 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **79k** was obtained as white powder (204 mg, 79% yield). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.08 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 1.22 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 2.63 (sept, J = 6.7 Hz, 4H, H_b), 3.34 (s, 3H, H_n), 6.63 (d, J = 4.6 Hz, 4H, H_i and H_j), 7.15 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_i), 7.26 (s, 2H, H_g), 7.27 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.52 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e), 7.73 (tt, J = 6.4, 2.6 Hz, 2H, H_l) ppm. **¹H-NMR** (d₆-DMSO, 400 MHz): δ 1.08 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 1.19 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a),

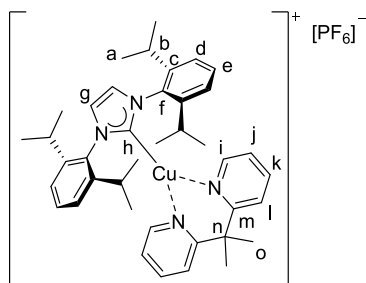
2.56 (sept, $J = 6.7$ Hz, 4H, H_b), 3.32 (s, 3H, H_n), 6.82 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, H_i), 7.02 (s, 2H, H_j), 7.25 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H_l), 7.36 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_d), 7.54 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, H_e), 7.80 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, H_k), 7.91 (s, 2H, H_g) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ 24.0 (4xCH₃, C_a), 24.1 (4xCH₃, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 39.2 (CH₃, C_n), 114.6 (2xCH, C_l), 118.9 (2xCH, C_j), 123.3 (2xCH, C_g), 124.4 (4xCH, C_d), 130.5 (2xCH, C_e), 135.7 (2xC, C_f), 140.1 (2xCH, C_k), 145.8 (4xC, C_c), 147.2 (2xCH, C_i), 155.5 (2xC, C_m), 183.0 (s, C, C_h) ppm. **IR** (neat): ν 2962, 1595, 1575, 1460, 1436, 1347, 837 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{CuN}_5 [\text{M-PF}_6]^+$: 636.3127; found: 636.3109.

[Cu(IPr)(m)][PF₆] (m)



Using copper complex **95** (150 mg, 0.30 mmol) and ligand **m** (55 mg, 0.32 mmol) and following the general procedure **D1**, the complex **79m** was obtained as an off-white powder (220 mg, 96% yield). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 1.11 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_a), 1.23 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_a), 2.72 (sept, $J = 6.8$ Hz, 4H, H_b), 3.88 (s, 2H, H_n), 6.89-6.93 (m, 4H, H_j and H_k), 7.27-7.32 (m, 6H, H_d and H_g), 7.48-7.53 (m, 4H, H_e and H_l), 7.67 (dt, $J = 1.6$ and 7.6 Hz, 2H, H_i) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ 24.0 (4xCH₃, C_a), 24.2 (4xCH₃, C_a), 28.8 (4xCH, C_b), 43.6 (CH₂, C_n), 122.8 (2xCH, C_k), 123.5 (2xCH, C_g), 124.4 (4xCH, C_d), 125.5 (2xCH, C_l), 130.6 (2xCH, C_e), 135.8 (2xC, C_f), 139.3 (2xCH, C_i), 145.8 (4xC, C_c), 148.9 (2xCH, C_j), 154.6 (2xC, C_m), 183.6 (C, C_h) ppm. **IR** (neat): ν 2965, 1600, 1573, 1471, 1443, 836 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Cu} [\text{M-PF}_6]^+$: 621.3018; found: 621.3040.

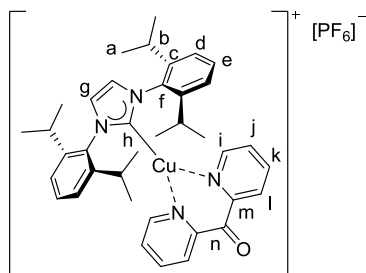
[Cu(IPr)(n)][PF₆] (79n)



Using copper complex **100** (234.6 mg, 0.5 mmol) and ligand **n** (99.1 mg, 0.5 mmol), and following the general procedure **D2**, the pure copper complex **79n** was obtained as a yellowish powder (237 mg, 0.30 mmol, 59% yield). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 1.12 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_a), 1.23 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_a), 1.68 (s, 6H, H_o), 2.79 (sept, $J = 6.8$ Hz, 4H, H_b), 6.94 (m, 2H, H_j), 7.08 (d, $J = 4.3$ Hz,

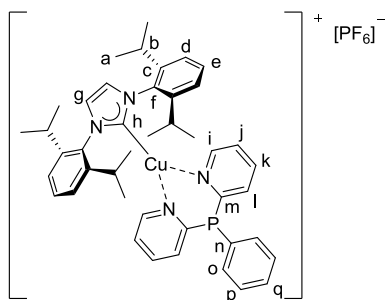
2H, H_k), 7.32 (d, J = 7.6 Hz, 4H, H_d), 7.32 (s, 2H, H_g), 7.50-7.56 (m, 4H, H_e and H_l), 7.72 (t, J = 7.3 Hz, 2H, H_i) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz)**: δ 23.5 (4xCH₃, C_a), 24.9 (4xCH₃, C_a), 28.7 (4xCH + 2xCH₃, C_b + C_o), 44.5 (C, C_n), 121.6 (2xCH, C_k), 122.6 (2xCH, C_g), 123.9 (2xCH, C_l), 124.4 (4xCH, C_d), 130.7 (2xCH, C_e), 135.8 (2xC, C_f), 139.3 (2xCH, C_i), 145.9 (4xC, C_c), 149.5 (2xCH, C_j), 161.6 (2xC, C_m), 183.2 (C, C_h) ppm. **IR** (neat) ν 1595, 1464, 1402, 1365, 1327, 1061, 838, 803, 761, 743 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₄₀H₅₀N₄Cu [M-PF₆]⁺: 649.3331; found: 649.3333.

[Cu(IPr)(o)][PF₆] (**79o**)



Using copper complex **100** (47 mg, 0.1 mmol) and ligand **o** (18.4 mg, 0.1 mmol), and following the general procedure D2, the pure complex **79o** was obtained as a brownish powder (37 mg, 47% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz)**: δ 1.05 (d, J = 6.1 Hz, 12H, H_a), 1.22 (d, J = 6.1 Hz, 12H, H_a), 2.60 (sept, J = 6.1 Hz, 4H, H_b), 7.07 (app s, 2H, H_j), 7.50 (s, 2H, H_g), 7.32 (d, J = 6.1 Hz, 4H, H_d), 7.36 (t, J = 6.1 Hz, 2H, H_e), 7.60 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H_l), 8.00 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H_k), 8.10 (d, J = 7.2 Hz, H_i) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz)**: δ 24.0 (4xCH₃, C_a), 24.3 (4xCH₃, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 123.8 (2xCH, C_g), 124.6 (4xCH, C_d), 126.8 (2xCH, C_k), 128.7 (2xCH, C_l), 131.0 (2xCH, C_e), 135.5 (2xC, C_f), 139.6 (2xCH, C_i), 146.8 (4xC, C_c), 149.3 (2xCH, C_j), 152.1 (2xC, C_m), C_h and C_n not observed, ppm. **IR** (neat) ν 2965, 1678, 1589, 1469, 1312, 912, 836, 729 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₃₈H₄₄N₄OCu [M-PF₆]⁺: 635.2811; found: 635.2818.

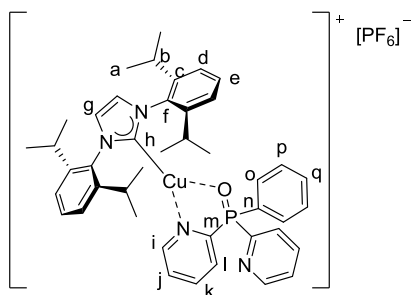
[Cu(IPr)(p)][PF₆] (**79p**)



Using copper complex **100** (155 mg, 0.33 mmol) and ligand **p** (87 mg, 0.33 mmol) and following the general procedure **D2**, the complex **79p** was obtained as yellowish powder (205 mg, 72% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)**: δ 1.16 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 2.76 (sept, J = 6.9 Hz, H_b), 6.96-6.99 (m, 4H, H_k and H_j), 7.23-7.24 (m, 6H, H_d and H_i), 7.31 (s, 2H, H_g), 7.47 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e), 7.53 (t, J = 7.7 Hz, 2H, H_h), 7.51-7.58 (m, 5H, H_n, H_o, H_p) ppm. **³¹P-NMR (CDCl₃,**

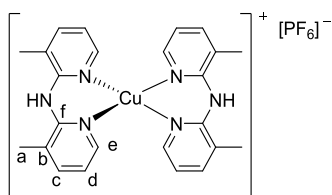
160 MHz): δ -144.4 (sept, $J = 714$ Hz, PF_6^-), -9.2 (s, 1P) ppm. **^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz):** δ 23.9 (s, 4xCH₃, C_a), 24.4 (s, 4xCH₃, C_a), 28.7 (s, 4xCH, C_b), 123.4 (s, 2xCH, C_j), 123.7 (s, 2xCH, C_g), 124.2 (s, 4xCH, C_d), 126.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 9.4$ Hz, 2xCH, C_i), 127.0 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 24.5$ Hz, C, C_n), 130.2 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 9.7$ Hz, 2xCH, C_p), 130.5 (s, 2xCH, C_e), 132.7 (s, CH, C_q), 135.8 (s, C, C_f), 137.4 (s, 2xCH, C_i), 137.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 24.6$ Hz, 2xCH, C_o), 145.7 (s, 4xC, C_c), 150.0 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 7.8$ Hz, 2xCH, C_k), 159.6 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 5.1$ Hz, 2xC, C_m), 183.3 (s, C, C_h) ppm. **IR** (neat): ν 2962, 1581, 1445, 1328, 1102, 835, 752 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{PCu} [\text{M-PF}_6]^+$: 715.2991; found: 715.3011.

[Cu(IPr)(q)][PF₆] (q)



Using copper complex **95** (150 mg, 0.30 mmol) and ligand **q** (88.4 mg, 0.32 mmol) and following the general procedure **D1**, followed by a crystallisation by slow diffusion of pentane in a CH_2Cl_2 solution of the crude mixture, the complex **79q** was obtained as yellow crystals (81.6 mg, 31% yield). In NMR spectra, the ^1H and ^{13}C of the two pyridine rings were observed as equivalent. **^1H -NMR (CDCl_3 , 400MHz):** δ 1.18 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_a), 1.26 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_a), 2.69 (sept, $J = 6.8$ Hz, 4H, H_b), 7.30 (s, 2H, H_g), 7.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_d), 7.39-7.43 (m, 2H, H_p), 7.44-7.50 (m, 2H, H_j), 7.50-7.57 (m, 2H, H_o), 7.60 (t, $J = 7.8$ Hz, 3H, H_e and H_q), 7.89-7.99 (m, 6H, H_i, H_k, H_l) ppm. **^{31}P -NMR (CDCl_3 , 160MHz):** δ -144.4 (sept, $J = 714$ Hz, PF_6^-), 15.6 (s, 1P) ppm. **^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100MHz):** δ 24.2 (s, 4xCH₃, C_a), 24.4 (s, 4xCH₃, C_a), 28.8 (s, 4xCH, C_b), 123.4 (s, 2xCH, C_g), 124.3 (s, 4xCH, C_d), 127.6 (s, 2xCH, C_j), 128.0 (d, $^1J = 106.6$ Hz, C_n), 129.1 (d, $^3J = 12.8$ Hz, 2xCH, C_p), 129.3 (d, $^2J = 18.8$ Hz, 2xCH, C_i), 130.5 (s, 2xCH, C_e), 131.5 (d, $J = 9.6$ Hz, 2xCH, C_o), 133.4 (s, CH, C_q), 135.4 (s, 2xC, C_f), 138.3 (d, $J = 8.7$ Hz, 2xCH, C_k), 146.0 (s, 4xC, C_c), 150.9 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 2xCH, C_i), 152.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 125.6$ Hz, 2xC, C_m), 182.3 (s, C, C_h) ppm. **IR** (neat) ν 2964, 2870, 1630, 1585, 1469, 1214, 838 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{OPCu} [\text{M-PF}_6]^+$: 731.2940; found: 731.2954.

Synthesis of $[\text{Cu}(\mathbf{b})_2][\text{PF}_6]$ (**122**):

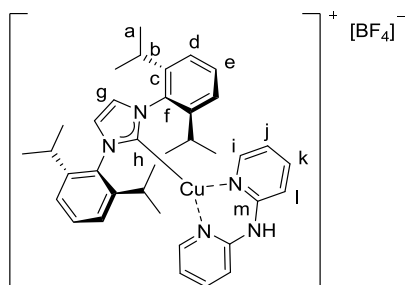


In a flamed dried Schlenk tube under an atmosphere of dry argon, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ (0.2 mmol, 74.5 mg) and **b** (0.4 mmol, 80.0 mg) were introduced in dry degassed CH_2Cl_2 (4 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 hours. Then, the reaction mixture was filtered through a pad of diatomaceous earth (Celite[®]), the cake was washed with CH_2Cl_2 and pentane was added to the filtrate to afford a yellow precipitate which was collected on a frit and dried under vacuum. The complex $[\text{Cu}(\mathbf{b})_2][\text{PF}_6]$ **122** was obtained as a yellow powder with 97% yield (0.19 mmol, 117 mg.). **¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz):** δ 2.42 (s, 12 H, H_a), 6.72-6.83 (m, 6H, NH and H_c), 7.55-7.60 (br s, 4H, H_d), 7.85-7.91 (br s, 4H, H_e) ppm. **¹³C-NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz):** δ 17.3 (4x CH_3 , C_a), 117.8 (4xCH, C_d), 121.5 (4xC, C_b), 139.3 (4xCH, C_c), 145.5 (4xCH, C_e), 151.8 (4xC, C_f) ppm. IR (neat) ν 3449, 1611, 1586, 1520, 1456, 1403, 1427, 1332, 1224, 1114, 1003, 838, 780 cm^{-1} . **HRMS (ESI):** m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{CuN}_6 [\text{M}-\text{PF}_6]^+$: 461.1515; found: 461.1511.

Part 5: Synthesis of the complexes [Cu(IPr)(N[^]N)][X] **105a-109a** and **105b-109b**.

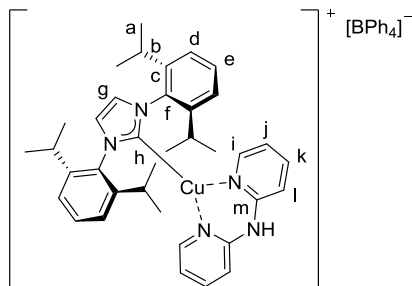
The complexes were synthesized following the general procedure **D1** with the addition of an aqueous solution or suspension of the accurate salt to obtain a new complexes family with different counter-ions.

[Cu(IPr)(a)][BF₄] (**105a**).



Using copper complex **95** (162.5 mg, 0.33 mmol) and ligand **a** (59.9 mg, 0.35 mmol) and following the general procedure **D1**, with an aqueous solution of NaBF₄, the complex **105a** was obtained as a white powder (189 mg, 80% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.07 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 2.65 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, H_b), 6.13 (dd, J = 5.5 and 1.5 Hz, 2H, H_i), 6.28 (t, J = 6.3 Hz, 2H, H_j), 7.20-7.23 (m, 4H, H_i and H_g), 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.44 (dt, J = 1.8 and 6.9 Hz, 2H, H_k), 7.58 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e), 8.81 (s, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ 24.0 (4xCH₃, C_a), 24.2 (4xCH₃, C_a), 28.3 (4xCH, C_b), 115.3 (2xCH, C_l), 116.1 (2xCH, C_j), 123.4 (2xCH, C_g), 124.7 (4xCH, C_d), 130.61 (2xCH, C_e), 136.0 (2xC, C_l), 138.9 (2xCH, C_k), 146.0 (4xC, C_c), 147.4 (2xCH, C_i), 153.2 (2xC, C_m), 183.2 (C, C_h) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 377 MHz): δ 151.27 ppm. ¹¹B-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ -0.8 (s, 1B) ppm. IR (neat): ν 2964, 1634, 1582, 1478, 1228, 1072, 761 cm⁻¹. HRMS (ESI): m/z calcd for C₃₇H₄₅CuN₅ [M-BF₄]⁺: 622.2971 ; found : 622.2989.

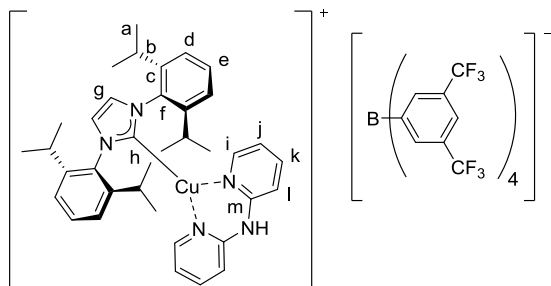
[Cu(IPr)(a)][BPh₄] (**106a**).



Using copper complex **95** (162.5 mg, 0.33 mmol) and ligand **a** (59.9 mg, 0.35 mmol) and following the general procedure **D1**, with an aqueous solution of NaBPh₄, the complex **106a** was obtained as a

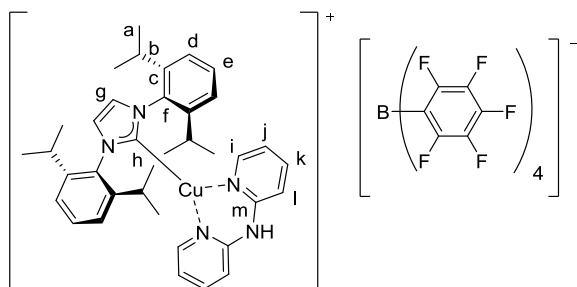
white powder (293 mg, 94% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.06 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 1.23 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 2.62 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, H_b), 5.67 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_i), 5.91 (s, 1H, NH), 6.07 (d, J = 4.4 Hz, 2H, H_i), 6.22 (t, J = 6.2 Hz, 2H, H_j), 6.79 (t, J = 6.8 Hz, 4H, BPh₄), 6.97 (t, J = 7.3 Hz, 8H, BPh₄), 7.13 (s, 2H, H_g), 7.16 (dd, J = 11.4 and 4.4 Hz, 2H, H_k), 7.32 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.45-7.53 (br s, 8H, BPh₄), 7.56 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 125MHz):** δ 24.0 (4xCH₃, C_a), 24.2 (4xCH₃, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 115.2 (2xCH, C_l), 116.3 (2xCH, C_j), 123.4 (4xCH, BPh₄), 123.4 (2xCH, C_g), 124.7 (4xCH, C_d), 125.8 (q, ²J_{13C-11B} = 2.8 Hz, 8xCH, BPh₄), 130.6 (2xCH, C_e), 135.9 (2xC, C_f), 136.2 (8xCH, BPh₄), 138.7 (2xCH, C_k), 146.0 (4xC, C_c), 147.3 (2xCH, C_i), 152.0 (2xC, C_m), 163.1 (q, ¹J_{13C-11B} = 49.3 Hz, 4xC, BPh₄), 181.9 (C, C_h) ppm. **¹¹B-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ -6.4 (s, 1B) ppm. **IR (neat):** ν 3339, 2961, 1619, 1578, 1466, 1157, 731, 705 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₇H₄₅CuN₅ [M-BPh₄]⁺: 622.2971 ; found 622.2989.

[Cu(IPr)(a)][B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄] (107a).



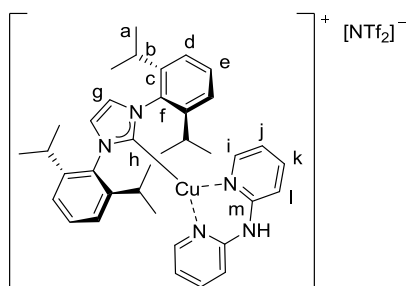
Using copper complex **95** (87.8 mg, 0.18 mmol) and ligand **a** (32.5 mg, 0.19 mmol) and following the general procedure **D1**, with an aqueous solution of NaB(3,5-(CF₃)₂Ph)₄, the complex **107a** was obtained as a white powder (208 mg, 78% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 1.05 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 2.63 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, H_b), 6.19 (dd, J = 5.5 and 1.3 Hz, 2H, H_i), 6.39 (t, J = 6.9 Hz, 2H, H_j), 6.49 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_i), 6.59 (s, 1H, NH), 7.24 (s, 2H, H_g), 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.42 (dt, J = 1.8 and 6.9 Hz, 2H, H_k), 7.48-7.51 (br s, 4H, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 7.57 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e), 7.68-7.72 (br s, 8H, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 23.8 (4xCH₃, C_a), 24.1 (4xCH₃, C_a), 28.7 (2xCH, C_b), 113.4 (2xCH, C_l), 117.3 (2xCH, C_j), 117.4-117.5 (m, 4xCH, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 123.5 (2xCH, C_g), 124.5 (q, ¹J_{13C-19F} = 272.5 Hz, 8xCF₃, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 124.7 (4xCH, C_d), 128.8 (qq, ²J_{13C-19F} = 31.4 Hz and ⁴J_{13C-19F} = 2.8 Hz, 8xC, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 130.7 (2xCH, C_e), 134.8 (8xCH, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 135.8 (2xC, C_f), 139.5 (2xCH, C_k), 146.0 (4xC, C_c), 148.4 (2xCH, C_i), 152.0 (2xC, C_m), 161.7 (q, ¹J_{13C-11B} = 49.8 Hz, 4xC, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 182.5 (C, C_h). **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 377 MHz):** δ -60.41 ppm. **¹¹B-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ -6.6 (s, 1B) ppm. **IR (neat):** ν 2967, 1625, 1585, 1473, 1352, 1272, 1156, 1124, 887, 681, 668 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₇H₄₅CuN₅ [M-B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄]⁺: 622.2971 ; found: 622.2959.

[Cu(IPr)(a)][B(F₅Ph)₄] (108a).



Using copper complex **95** (97.5 mg, 0.20 mmol) and ligand **a** (36 mg, 0.21 mmol) and following the general procedure **D1**, with an aqueous solution of NaB(F₅Ph)₄, the complex **108a** was obtained as a white powder (198 mg, 76% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 1.07 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 1.23 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 2.65 (sept, J = 6.7 Hz, 4H, H_b), 6.21 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_i), 6.42 (t, J = 6.3 Hz, 2H, H_j), 6.61 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_l), 6.89 (br s, 1H, NH), 7.24 (s, 2H, H_g), 7.35 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.50 (t, J = 7.9 Hz, 2H, H_k), 7.59 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ 23.8 (s, 4xCH₃, C_a), 24.1 (s, 4xCH₃, C_a), 28.7 (s, 4xCH, C_b), 113.62 (s, 2xCH, C_i), 117.2 (s, 2xCH, C_j), 123.5 (s, 2xCH, C_g), 124.8 (s, 4xCH, C_d), 130.7 (s, 2xCH, C_e), 134.8-135.2 (m, 4xC, B(F₅Ph)₄), 135.9 (s, 2xC, C_l), 137.3-137.5 (m, 8xC, B(F₅Ph)₄), 139.5 (s, 2xCH, C_k), 146.0 (s, 4xC, C_c), 146.7-147.1 (m, 4xC, B(F₅Ph)₄), 148.3 (s, 2xCH, C_i), 149.2-149.5 (m, 8xC, B(F₅Ph)₄), 152.2 (s, 2xC, C_m), 182.7 (s, C, C_h) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ -166.8 (t, J = 17.5 Hz, 8xF, B(F₅Ph)₄), -163.0 (t, J = 20.5 Hz, 8xF, B(F₅Ph)₄), -132.7 (br s, 4xF, B(F₅Ph)₄) ppm. ¹¹B-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ -16.7 (s, B(F₅Ph)₄⁻) ppm. IR (neat): ν 2966, 1638, 1515, 1462, 1088, 979, 773 cm⁻¹. HRMS (ESI): m/z calcd for C₃₇H₄₅CuN₅ [M-B(F₅Ph)₄]⁺: 622.2971 ; found: 622.2974.

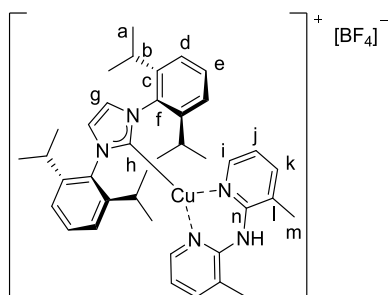
[Cu(IPr)(a)][NTf₂] (109a).



Using copper complex **95** (146.3 mg, 0.30 mmol) and ligand **a** (53.6 mg, 0.32 mmol) and following the general procedure **D1**, with an aqueous solution of LiNTf₂, the complex **109a** was obtained as a white powder (269 mg, 99% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 1.07 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 1.22 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 2.65 (sept, J = 6.7 Hz, 4H, H_b), 6.16 (d, J = 4.4 Hz, 2H, H_i), 6.32 (t, J = 6.3 Hz, 2H, H_j), 7.06 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_l), 7.24 (s, 2H, H_g), 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.46 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H_k), 7.58 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e), 8.35-8.41 (br s, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ 23.9 (s, 4xCH₃, C_a), 24.1 (s, 4xCH₃, C_a), 28.7 (s, 4xCH, C_b), 114.9 (s, 2xCH, C_i), 116.3

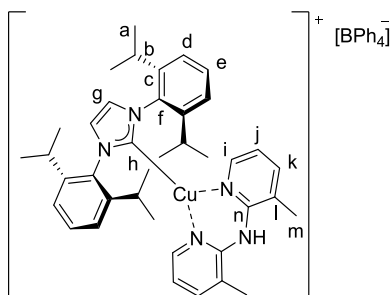
(s, 2xCH, C_j), 119.9 (q, J = 321 Hz, 2xC, 2xCF₃ from NTf₂⁻ anion), 123.5 (s, 2xCH, C_g), 124.7 (s, 4xCH, C_d), 130.6 (s, 2xCH, C_e), 135.9 (s, 2xC, C_f), 139.0 (s, 2xCH, C_k), 146.0 (s, 4xC, C_c), 147.5 (s, 2xCH, C_i), 153.0 (s, 2xC, C_m), 183.0 (s, C, C_h) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ -78.8 (s, 2xF, 2xCF₃, NTf₂⁻) ppm. **IR (neat)** ν 3357, 1626, 1581, 1469, 1356, 1197, 1139, 1050, 806, 762, 740, 696 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₇H₄₅CuN₅ [M-NTf₂]⁺: 622.2971 ; found: 622.2973.

[Cu(IPr)(b)][BF₄] (105b).



Using copper complex **95** (162.5 mg, 0.33 mmol) and ligand **b** (69.7 mg, 0.35 mmol) and following the general procedure **D1**, with an aqueous solution of NaBF₄, the complex **105b** was obtained as a white powder (185 mg, 76% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.08 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 1.20 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 2.36 (s, 6H, H_m), 2.65 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, H_b), 6.20 (d, J = 4.6 Hz, 2H, H_i), 6.39 (dd, J = 7.2 and 5.6 Hz, 2H, H_j), 6.86 (s, 1H, NH), 7.25 (s, 2H, H_g), 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.46 (d, J = 7.1 Hz, 2H, H_k), 7.58 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 17.2 (2xCH₃, C_m), 24.0 (4xCH₃, C_a), 24.2 (4xCH, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 117.2 (2xCH, C_j), 121.9 (2xC, C_i), 123.6 (2xCH, C_g), 124.7 (4xCH, C_d), 130.7 (2xCH, C_e), 135.9 (2xC, C_f), 140.1 (2xCH, C_k), 145.8 (4xC, C_c), 146.0 (2xCH, C_i), 150.9 (2xC, C_n), 182.8 (C, C_h) ppm. **¹¹B-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ -0.9 (s, 1B) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 377 MHz):** δ -153.8 (s, 4F) ppm. **IR (neat):** ν 2961, 1615, 1590, 1520, 1463, 1405, 1059, 803, 745 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₉H₄₉CuN₅ [M-BF₄]⁺: 650.3284 ; found: 650.3309.

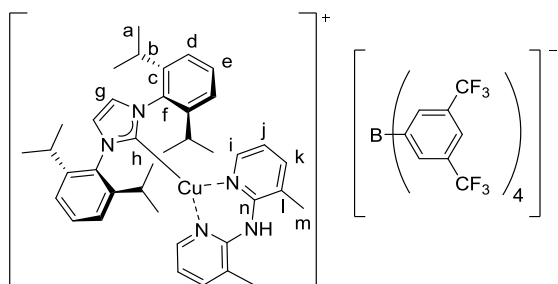
[Cu(IPr)(b)][BPh₄] (106b).



Using copper complex **95** (162.5 mg, 0.33 mmol) and ligand **b** (69.7 mg, 0.35 mmol) and following the general procedure **D1**, with an aqueous solution of NaBPh₄, the complex **106b** was obtained as a

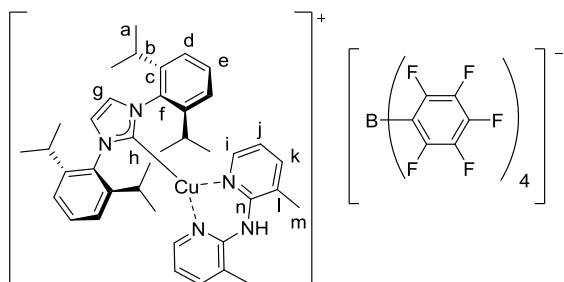
white powder (298 mg, 93% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.07 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 1.23 (d, J = 6.9 Hz, 12H, H_a), 2.02 (s, 6H, H_m), 2.64 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, H_b), 6.14 (d, J = 4.3 Hz, 2H, H_i), 6.32 (dd, J = 1.7 and 5.6 Hz, 2H, H_j), 6.41 (s, 1H, NH), 6.83 (t, J = 7.1 Hz, 4H, BPh₄), 6.99 (t, J = 7.4 Hz, 8H, BPh₄), 7.13 (s, 2H, H_g), 7.25-7.27 (br s, 2H, H_l), 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.38-7.44 (br s, 8H, BPh₄), 7.57 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 17.1 (2xCH₃, C_m), 24.0 (4xCH₃, C_a), 24.3 (4xCH₃, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 117.3 (2xCH, C_j), 121.1 (2xC, C_i), 121.5 (4xCH, BPh₄), 123.6 (2xCH, C_g), 124.7 (4xCH, C_d), 125.5 (q, ²J_{13C-11B} = 2.7 Hz, 8xCH, BPh₄), 130.8 (2xCH, C_e), 135.9 (2xC, C_f), 136.3 (app d, ³J_{13C-11B} = 1.2 Hz, 8xCH, BPh₄), 140.2 (2xCH, C_k), 145.9 (4xC, C_c), 146.1 (2xCH, C_i), 150.7 (2xC, C_n), 164.3 (q, ¹J_{13C-11B} = 49.3 Hz, 4xC, BPh₄), 182.5 (C, C_h) ppm. **¹¹B-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ -6.5 (s, 1B) ppm. **IR (neat):** ν 3056, 2961, 1619, 1592, 1521, 1461, 1404, 1216, 1116, 732, 701 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₉H₄₉CuN₅ [M-BPh₄]⁺:650.3284; found: 650.3271.

[Cu(IPr)(b)][B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄] (107b).



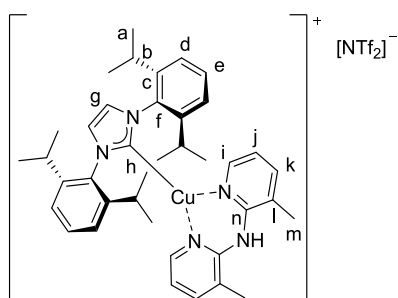
Using copper complex **95** (87.8 mg, 0.18 mmol) and ligand **b** (37.9 mg, 0.19 mmol) and following the general procedure **D1**, with an aqueous solution of NaB(3,5-(CF₃)₂Ph)₄, the complex **107b** was obtained as a white powder (196 mg, 73% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.05 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 1.21 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 2.18 (s, 6H, H_m), 2.63 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, H_b), 6.19 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_i), 6.37 (t, J = 5.7 Hz, 2H, H_j), 6.53 (s, 1H, NH), 7.23 (s, 2H, H_g), 7.29-7.37 (m, 6H, H_d and H_k), 7.50 (s, 4H, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 7.56 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e), 7.70 (s, 8H, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 16.9 (s, 2xCH₃, C_m), 23.8 (s, 4xCH₃, C_a), 24.1 (s, 4xCH₃, C_a), 28.7 (s, 4xCH, C_b), 117.3 (2xCH, C_j), 117.6-117.5 (m, 4xCH, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 120.6 (s, 2xC, C_i), 123.5 (s, 2xCH, C_g), 124.5 (q, ¹J_{13C-19F} = 271.0 Hz, 8xC, CF₃ B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 124.7 (s, 4xCH, C_d), 128.9 (qq, ²J_{13C-19F} = 31.0 Hz and ⁴J_{13C-19F} = 3.0 Hz, 8xC, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 130.7 (s, 2xCH, C_e), 134.8 (s, 8xCH, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 135.8 (s, 2xC, C_f), 140.0 (s, 2xCH, C_k), 146.0 (s, 4xC, C_c), 146.3 (s, 2xC, C_i), 150.6 (s, 2xC, C_n), 161.8 (q, ¹J_{13C-11B} = 49.8 Hz, 4xC, B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄), 182.61 (s, C, C_h) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 377 MHz):** δ -62.4 (s, 6F) ppm. **¹¹B-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ -6.6 (s, 1B) ppm. **IR (neat):** ν 2966, 1620, 1595, 1461, 1352, 1274, 1162, 1125, 884 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₉H₄₉CuN₅ [M-B(3,5-(CF₃)₂Ph)₄]⁺:650.3284; found: 650.3279.

[Cu(IPr)(b)][B(F₅Ph)₄] (108b).



Using copper complex **95** (97.5 mg, 0.20 mmol) and ligand **b** (41.8 mg, 0.21 mmol) and following the general procedure **D1**, with an aqueous solution of NaB(F₅Ph)₄, the complex **108b** was obtained as a white powder (234 mg, 88% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.06 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 1.24 (d, J = 6.8 Hz, 12H, H_a), 2.25 (s, 6H, H_m), 2.65 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, H_b), 6.20 (d, J = 4.4 Hz, 2H, H_i), 6.39 (dd, J = 7.3 and 5.6 Hz, 2H, H_j), 6.55-5.61 (br s, 1H, NH), 7.23 (s, 2H, H_g), 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_d), 7.41 (d, J = 7.1 Hz, 2H, H_k), 7.57 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 16.9 (s, 2xCH₃, C_m), 23.8 (s, 4xCH₃, C_a), 24.1 (s, 4xCH₃, C_a), 28.7 (4xCH, C_b), 117.3 (s, 2xCH, C_j), 120.7 (s, 2xC, C_l), 123.5 (s, 2xCH, C_g), 124.7 (s, 4xCH, C_d), 130.7 (s, 2xCH, C_e), 135.8 (s, 2xC, C_f), 137.4 (m, 4xC-B, B(F₅Ph)₄), 139.4 (m, 8xC-F, B(F₅Ph)₄), 140.1 (s, 2xCH, C_k), 146.0 (s, 4xC, C_c), 146.3 (s, 2xCH, C_i), 146.9 (m, 4xC-F, B(F₅Ph)₄), 149.4 (m, 8xC-F, B(F₅Ph)₄), 150.7 (s, 2xC, C_n), 182.7 (s, C, C_h) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 377 MHz): δ -167.0 (t, J = 17.2 Hz, 8F, B(F₅Ph)₄), -163.3 (t, J = 20.5 Hz, 8xF, B(F₅Ph)₄), -132.7- -132.5 (br s, 4xF, B(F₅Ph)₄) ppm. ¹¹B-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ -16.7 (s, 1B) ppm. IR (neat): ν 2966, 1643, 1618, 1592, 1514, 1462, 1087, 980, 756 cm⁻¹. HRMS (ESI): m/z calcd for C₃₉H₄₉CuN₅ [M-B(F₅Ph)₄]⁺: 650.3284 ; found: 650.3292.

[Cu(IPr)(b)][NTf₂] (109b).



Using copper complex **95** (146.3 mg, 0.30 mmol) and ligand **b** (62.8 mg, 0.31 mmol) and following the general procedure **D1**, with an aqueous solution of LiNTf₂, the complex **109b** was obtained as a white powder (234 mg, 88% yield). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 0.99 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 1.15 (d, J = 6.7 Hz, 12H, H_a), 2.24 (s, 6H, H_m), 2.57 (sept, J = 6.7 Hz, 4H, H_b), 6.11 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_i), 6.33 (t, J = 7.0 Hz, 2H, H_j), 6.60-6.65 (br s, 1H, NH), 7.17 (s, 2H, H_g), 7.17 (d, J = 7.8 Hz, H_d), 7.38 (d, J = 7.2 Hz, 2H, H_k), 7.51 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_e) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ

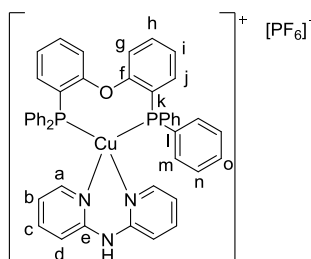
17.2 (s, 2xCH₃, C_m), 24.0 (s, 4xCH₃, C_a), 24.2 (s, 4xCH₃, C_a), 28.7 (s, 4xCH, C_b), 117.3 (s, 2xCH, C_j), 119.2 (q, J = 316 Hz, 2xCF₃, NTf₂), 121.4 (s, 2xC, C_l), 123.5 (s, 2xCH, C_g), 124.7 (s, 4xCH, C_d), 130.7 (s, 2xCH, C_e), 135.8 (s, 2xC, C_f), 140.15 (s, 2xCH, C_k), 145.9 (s, 4xC, C_c), 146.0 (s, 2xCH, C_i), 150.8 (s, 2xC, C_n), (carbene carbon signal not observed) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ -78.8 (s, 2xF, 2xCF₃, NTf₂⁻) ppm. **IR** (neat) ν 1622, 1593, 1527, 1463, 1324, 1189, 1132, 1055, 943, 807, 778, 762, 749, 696 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₃₉H₄₉CuN₅ [M-NTf₂]⁺: 650.3284 ; found: 650.3288.

Part 6: Synthesis of the copper complexes [Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆] **110a-110p** and **111a-111p**.

General procedures **E** for the synthesis of [Cu(P[^]P)(N[^]N)][X] complexes.

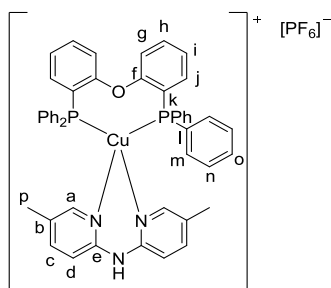
In a flamed dried Schlenk tube under an atmosphere of dry argon, the diphosphine ligand (1 equiv.) and [Cu(CH₃CN)₄][PF₆] (1 equiv.) were introduced in dry degassed dichloromethane. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 hour. Then the bis-pyridyl ligand (1 equiv.) was added and the solution was stirred at room temperature for additional 3 hours. The mixture was then filtered through a pad of Celite[®] and concentrated under vacuum.

[Cu(POP)(a)][PF₆] (**110a**)



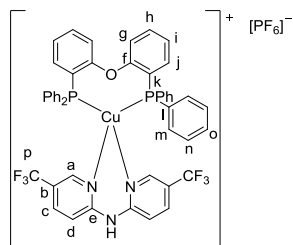
Following the general procedure **E**, using **POP** (0.5 mmol, 269.3 mg) and **a** (0.5 mmol, 85.6 mg), the pure complex **110a** was obtained as a white powder (97% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 6.42 (t, J = 6.2 Hz, 2H, H_b), 6.85 (app d, J = 2.5 Hz, 2H, H_i), 6.95-7.01 (m, 4H, H_g and H_h), 7.05-7.10 (m, 8H, H_m), 7.15-7.20 (m, 8H, H_n), 7.22-7.32 (m, 8H, H_j, H_o and H_d), 7.41 (t, J = 7.3 Hz, 2H, H_c), 7.65 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_a), 8.25-8.29 (br s, 1H, NH) ppm. **³¹P-NMR (CDCl₃, 160 MHz):** δ -144.0 (sept, J = 713 Hz, PF₆), -14.3- -12.15 (br s, 2P) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 115.7 (s, 2xCH, C_d), 116.9 (s, 2xCH, C_b), 120.2 (s, 2xCH, C_g), 124.6 (t, J = 13.1 Hz, C_k), 125.0 (s, 2xCH, C_h), 128.8 (t, J = 4.6 Hz, 8xCH, C_n), 130.0 (s, 4xCH, C_o), 131.2 (t, J = 15.9 Hz, 4xC, C_l), 131.7 (s, 2xCH, C_j), 133.2 (t, J = 8.2 Hz, 8xCH, C_m), 134.3 (s, 2xCH, C_i), 138.8 (s, 2xCH, C_c), 147.2 (s, 2xCH, C_a), 153.8 (s, 2xC, C_e), 157.8 (t, J = 6.2 Hz, 2xC, C_f) ppm. **IR (neat)** ν 3392, 1627, 1582, 1526, 1470, 1435, 1365, 1211, 837, 752, 738, 695 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₄₆H₃₇N₃OP₂Cu [M-PF₆]⁺: 772.1708 ; found: 772.1707.

[Cu(POP)(d)][PF₆] (**110d**)



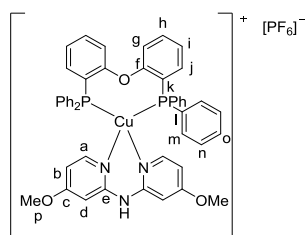
Following the general procedure **E**, using **POP** (0.5 mmol, 269.3 mg) and **d** (0.5 mmol, 99.6 mg), the pure complex **110d** was obtained as a white powder (97% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.75 (s, 6H, H_p), 6.86 (app d, J = 2.7 Hz, 2H, H_i), 6.98-7.03 (m, 4H, H_h and H_g), 7.07-7.11 (m, 8H, H_m), 7.21 (t, J = 7.4 Hz, 8H, H_n), 7.26-7.32 (m, 8H, H_d, H_j and H_o), 7.41-7.45 (br s, 2H, H_a), 8.07-8.11 (br s, 1H, NH) ppm. **³¹P-NMR (CDCl₃, 160 MHz):** δ -144.0 (sept, J = 713 Hz, PF₆), -14.2- -12.0 (br s, 2P) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 17.2 (s, 2xCH₃, C_p), 114.8 (s, 2xCH, C_d), 120.0 (s, 2xCH, C_g), 124.6 (t, J = 12.7 Hz, 2xC, C_k), 125.1 (s, 2xCH, C_h), 125.8 (s, 2xC, C_b), 128.7 (t, J = 4.6 Hz, 8xCH, C_n), 129.9 (s, 4xCH, C_o), 131.3 (t, J = 15.7 Hz, 4xC, C_l), 131.7 (s, 2xCH, C_j), 133.2 (t, J = 8.2 Hz, 8xCH, C_m), 134.5 (s, 2xCH, C_i), 139.8 (s, 2xCH, C_c), 146.8 (s, 2xCH, C_a), 151.8 (s, 2xC, C_e), 158.0 (t, J = 6.2 Hz, 2xC, C_f) ppm. **IR (neat)** ν 3390, 1625, 1581, 1484, 1435, 1215, 836, 739, 695 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₄₈H₄₁N₃OP₂Cu [M-PF₆]⁺: 800.2021 ; found: 800.2015.

[Cu(POP)(g)][PF₆] (**110g**)



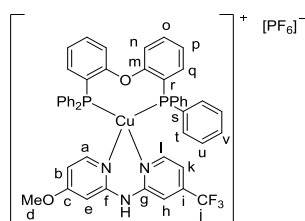
Following the general procedure **E**, using **POP** (0.5 mmol, 269.3 mg) and **g** (0.5 mmol, 153.6 mg), the pure complex **110g** was obtained as a yellow powder (76% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 6.84 (app s, 2H, H_i), 6.98-7.94 (m, 12H, H_h, H_g, H_m), 7.22-7.26 (m, 8H, H_n), 7.31-7.39 (m, 8H, H_d, H_j, H_o), 7.69 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_c), 8.01-8.06 (br s, 2H, H_a), 8.93-8.97 (br s, 1H, NH) ppm. **³¹P-NMR (CDCl₃, 160 MHz):** δ -143.9 (sept, J = 714 Hz, PF₆), -11.9- -13.2 (br s, 2P) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 377 MHz):** δ -71.6 (d, J = 714 Hz, PF₆), -62.7 (s, 2CF₃) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 116.0 (s, 2xCH, C_d), 120.3 (s, 2xCH, C_g), 120.6 (q, J = 34.1 Hz, 2xC, C_b), 122.7 (q, J = 271.1 Hz, 2xC, C_p), 123.3 (t, J = 14.3 Hz, 2xC, C_k), 125.4 (s, 2xCH, C_h), 129.0 (t, J = 4.6 Hz, 8xCH, C_n), 130.2 (t, J = 16.6 Hz, 4xC, C_l), 130.4 (s, 4xCH, C_o), 132.2 (s, 2xCH, C_j), 138.8 (t, J = 8.0 Hz, 8xCH, C_m), 134.5 (s, 2xCH, C_i), 135.8 (s, 2xCH, C_c), 145.3 (br s, 2xC, C_a), 155.0 (s, 2xC, C_e), 157.8 (t, J = 6.4 Hz, C_f) ppm. **IR (neat)** ν 3367, 1635, 1612, 1587, 1497, 1435, 1321, 1126, 1082, 835, 743, 694 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₄₈H₃₅N₃OF₆P₂Cu [M-PF₆]⁺: 908.1456 ; found: 908.1453.

[Cu(POP)(i)][PF₆] (**110i**)



Following the general procedure **E**, using **POP** (0.1 mmol, 53.9 mg) and **i** (0.1 mmol, 23.1 mg), the pure complex **110i** was obtained as a white powder (92% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 3.83 (s, 6H, H_p), 6.03 (dd, J = 6.3 and 2.2 Hz, H_b), 6.74-6.81 (br s, 2H, H_d), 6.82-6.84 (m, 2H, H_i), 6.94-7.00 (m, 4H, H_h and H_g), 7.04-7.13 (m, 8H, H_m), 7.18-7.23 (m, 8H, H_n), 7.28-7.32 (m, 6H, H_j and H_o), 7.41 (d, J = 6.4 Hz, 2H, H_a), 8.32-8.39 (br s, 1H, NH) ppm. **³¹P-NMR (CDCl₃, 160 MHz):** δ -143.9 (sept, J = 714 Hz, PF₆), -12.9- -14.1 (br s, 2P) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 55.9 (s, 2xCH₃, C_p), 97.0 (s, 2xCH, C_d), 107.1 (s, 2xCH, C_b), 120.1 (s, 2xCH, C_g), 124.9 (t, J = 12.9 Hz, 2xC, C_k), 124.9 (s, 2xCH, C_h), 128.7 (t, J = 4.6 Hz, 8xCH, C_n), 129.9 (s, 4xCH, C_o), 131.5 (t, J = 15.5 Hz, 4xC, C_i), 131.6 (s, 2xCH, C_j), 133.3 (t, J = 8.3 Hz, 8xCH, C_m), 134.3 (s, 2xCH, C_i), 147.9 (s, 2xCH, C_a), 155.5 (s, 2xC, C_e), 157.9 (t, J = 6.3 Hz, 2xC, C_f), 167.3 (s, 2xC, C_c) ppm. **IR (neat) v** 3395, 1631, 1590, 1534, 1473, 1435, 1212, 1182, 1036, 836, 740, 694 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₄₈H₄₁N₃O₃P₂Cu [M-PF₆]⁺: 832.1919 ; found: 832.1921.

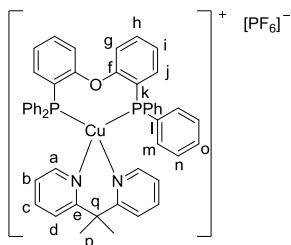
[Cu(POP)(j)][PF₆] (**110j**)



Following the general procedure **E**, using **POP** (0.1 mmol, 53.9 mg) and **j** (0.1 mmol, 26.9 mg), the pure complex **110j** was obtained as a yellow powder in 93% yield. **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 3.84 (s, 3H, H_d), 6.17 (dd, J = 6.2 and 1.9 Hz, 1H, H_b), 6.54 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H_k), 6.81-6.86 (m, 2H, H_p), 6.90 (s, 1H, H_e), 6.97-7.03 (m, 4H, H_o and H_n), 7.05-7.13 (m, 8H, H_i), 7.21 (t, J = 7.3 Hz, 8H, H_u), 7.25-7.33 (m, 6H, H_v and H_q), 7.45 (s, 1H, H_h), 7.54 (d, J = 6.2 Hz, 1H, H_a), 7.71 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H_l) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 377 MHz):** δ -71.9 (d, J = 713 Hz, PF₆), -65.59 (s, 3F, CF₃) ppm. **³¹P-NMR (CDCl₃, 160 MHz):** δ -143.9 (sept, J = 713 Hz, PF₆), -12.7- -13.5 (br s, 2P) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 56.0 (s, 1xCH₃, C_d), 97.8 (s, 1xCH, C_e), 108.6 (s, 1xCH, C_b), 111.8 (q, J = 11.3 Hz, 1xCH, C_h), 120.2 (s, 2xCH, C_n), 122.0 (q, J = 274.7 Hz, 1xC, C_j), 124.4 (t, J = 13.4 Hz, 2xC, C_r), 125.2 (s, 2xCH, C_o), 128.8 (t, J = 4.5 Hz, 8xCH, C_u), 130.1 (s, 4xCH, C_v), 131.0 (t, J = 16.1 Hz, 4xC, C_s), 131.9 (s, 2xCH, C_q), 133.1-133.4 (br s, 9xCH, C_t and C_k), 134.3 (s, 2xCH, C_p), 140.5 (q, J = 34.2 Hz, 1xC, C_i), 148.0 (s, 1xCH, C_a), 148.3 (s, 1xCH, C_l), 154.3 (s, 1xC, C_f), 154.9 (s, 1xC, C_g), 157.8 (t,

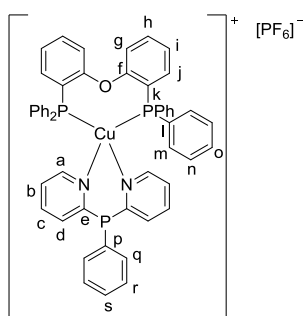
$J = 6.2$ Hz, $2x\text{C}$, C_m), 167.7 (s, $1x\text{C}$, C_c) ppm. **IR** (neat) ν 3386, 1632, 1601, 1537, 1476, 1435, 1348, 1212, 1174, 1139, 1094, 836, 740, 694 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_2\text{F}_3\text{P}_2\text{Cu}$ $[\text{M-PF}_6]^+$: 870.1687 ; found: 870.1694.

[Cu(POP)(n)][PF₆] (110n)



Following the general procedure **E**, using **POP** (0.5 mmol, 269.3 mg) and **n** (0.5 mmol, 99.1 mg), the pure complex **110n** was obtained as a white powder in 96% yield. **¹H-NMR** (CDCl_3 , 400 MHz): δ 2.37 s, 6H, H_q), 6.68 (d, $J = 3.1$ Hz, 2H, H_b), 6.93-7.00 (m, 4H, H_c , H_g), 7.15-7.21 (m, 10H, H_m , H_h), 7.32-7.37 (m, 10H, H_j , H_n), 7.50 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, H_o), 7.83-7.89 (br s, 4H, H_i , H_d), 8.50-8.54 (br s, 2H, H_a) ppm. **³¹P-NMR** (CDCl_3 , 160 MHz): δ -12.7- -14.5 (br s, 2P), -144.3 (sept, $J = 712$ Hz, PF_6) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 100 MHz): δ 30.9 (s, $2x\text{CH}_3$, C_q), 45.2 (C, C_p), 120.1 (s, $2x\text{CH}$, C_g), 122.2 (s, $2x\text{CH}$, C_d), 122.5 (s, $2x\text{CH}$, C_b), 125.0 (t, $J = 14.0$ Hz, $2x\text{C}$, C_k), 125.2 (s, $2x\text{CH}$, C_h), 128.9 (t, $J = 4.6$ Hz, $8x\text{CH}$, C_n), 10.2 (s, $4x\text{CH}$, C_o), 130.3 (t, $J = 11.7$ Hz, $4x\text{C}$, C_l), 132.0 (s, $2x\text{CH}$, C_j), 133.3 (t, $J = 7.9$ Hz, $8x\text{CH}$, C_m), 133.7 (s, $2x\text{CH}$, C_c), 138.7 (s, $2x\text{CH}$, C_i), 150.4 (s, $2x\text{CH}$, C_a), 157.2 (s, $2x\text{C}$, C_e), 162.9 (s, $2x\text{C}$, C_f) ppm. **IR** (neat) ν 1565, 1461, 1435, 1261, 1221, 836, 740, 694 cm^{-1} . **HRMS** (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{OP}_2\text{Cu}$ $[\text{M-PF}_6]^+$: 799.2068 ; found: 799.2065.

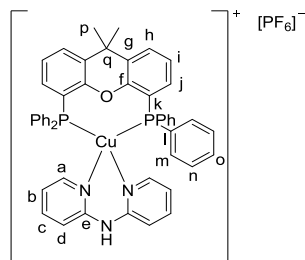
[Cu(POP)(p)][PF₆] (110p)



Following the general procedure **E**, using **POP** (0.5 mmol, 269.3 mg) and **p** (0.5 mmol, 132.1 mg), the pure complex **110p** was obtained as a yellow powder (96% yield). **¹H-NMR** (CDCl_3 , 400 MHz): δ 6.71-6.78 (m, 1H, H_s), 6.78-6.84 (m, 2H, H_i), 6.88 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, H_g), 6.94 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, H_b), 6.99 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, H_h), 7.12-7.25 (m, 20H, H_d , H_n , H_m and H_j), 7.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, H_o), 7.55-7.61 (m, 4H, H_q and H_r), 7.62-7.71 (m, 2H, H_c), 8.13 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_a) ppm. **³¹P-NMR** (CDCl_3 , 160 MHz): δ -8.06 (s, 1P), -12.8- -14.1 (br s, 2P), -144.4 (sept, $J = 715$ Hz, PF_6^-) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 100 MHz): δ 120.4 (s, $2x\text{CH}$, C_g), 123.5 (s, $2x\text{CH}$, C_b), 124.9 (t, $J = 13.6$ Hz, $2x\text{C}$, C_k), 125.2

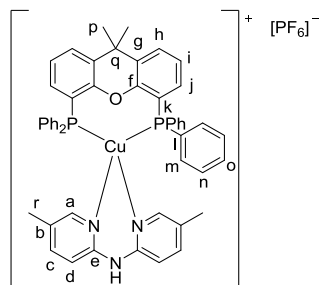
(s, 2xCH, C_h), 128.0 (d, J = 12.5 Hz, 2xCH, C_d), 128.8 (t, J = 4.7 Hz, 8xCH, C_n), 130.1 (d, J = 9.2 Hz, 2xCH, C_r), 130.3 (s, 4xCH, C_o), 130.7 (t, J = 16.3 Hz, 4xC, C_l), 132.0 (s, 2xCH, C_j), 132.3 (s, 1xCH, C_s), 133.6 (t, J = 7.4 Hz, 8xCH, C_m), 133.9 (s, 2xCH, C_i), 134.2 (s, 1xC, C_p), 137.3 (s, 2xCH, C_q), 137.5 (s, 2xCH, C_c), 150.9 (d, J = 8.0 Hz, 2xCH, C_a), 157.6 (d, J = 5.6 Hz, 2xC, C_f), 161.3 (s, 2xC, C_e) ppm. **IR** (neat) ν 1564, 1480, 1435, 1260, 1217, 835, 744, 694 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₅₂H₄₁N₂OP₃Cu [M-PF₆]⁺: 865.1728 ; found: 865.1730.

[Cu(XantPhos)(a)][PF₆] (**111a**)



Following the general procedure **E**, using **XantPhos** (1 mmol, 579 mg) and **a** (1 mmol, 171 mg), the pure complex **111a** was obtained as a white powder (85% yield). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ 1.73 (s, 6H, H_p), 6.46 (t, J = 6.3 Hz, 2H, H_b), 6.52-6.56 (m, 2H, H_j), 7.08-7.12 (m, 10H, H_i, H_m), 7.12-7.14 (m, 2H, H_d), 7.14-7.18 (m, 8H, H_n), 7.29 (t, J = 7.3 Hz, 4H, H_o), 7.41 (d, J = 4.6 Hz, 2H, H_a), 7.51 (td, J = 11.2 and 4.3 Hz, 2H, H_c), 7.63 (dd, J = 7.8 Hz and 1.2 Hz, 2H, H_h) ppm. **³¹P-NMR** (CD₂Cl₂, 160 MHz): δ -11.9- -13.1 (br s, 2P), -144.0 (sept, J = 716 Hz, PF₆) ppm. **¹³C-NMR** (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ 28.2 (s, 2xCH₃, C_p), 36.5 (s, 1xC, C_q), 115.7 (s, 2xCH, C_d), 117.6 (s, 2xCH, C_b), 121.0 (t, J = 12.6 Hz, 2xC, C_k), 125.5 (s, 2xCH, C_i), 127.3 (s, 2xCH, C_h), 129.1 (t, J = 4.5 Hz, 8xCH, C_n), 130.3 (s, 4xCH, C_o), 131.4 (s, 2xCH, C_j), 132.2 (t, J = 16.2 Hz, 4xC, C_l), 133.4 (t, J = 8.0 Hz, 8xCH, C_m), 134.2 (s, 2xC, C_g), 139.6 (s, 2xCH, C_c), 147.5 (s, 2xCH, C_a), 153.7 (s, 2xC, C_e), 155.0 (t, J = 6.2 Hz, 2xC, C_f) ppm. **IR** (neat) ν 3390, 1625, 1579, 1525, 1471, 1435, 1404, 1364, 1227, 840, 775, 747, 739, 689 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₄₉H₄₁N₃OP₂Cu [M-PF₆]⁺: 812.2021 ; found: 812.2017.

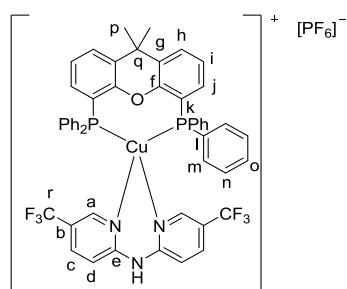
[Cu(XantPhos)(d)][PF₆] (**111d**)



Following the general procedure **E**, using **XantPhos** (0.5 mmol, 289.3 mg) and **d** (0.5 mmol, 99.6 mg), the pure complex **111d** was obtained as a pale yellow powder (96% yield). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.71 (s, 6H, H_r), 1.78 (s, 6H, H_p), 6.50 (dt, J = 6.5 and 3.1 Hz, 2H, H_j), 7.06-7.15 (m,

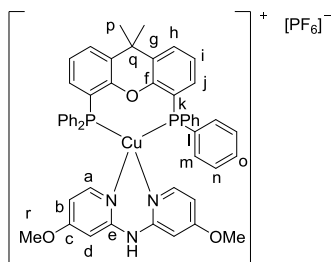
12H, H_i, H_m and H_d), 7.15-7.22 (m, 8H, H_n), 7.24-7.31 (m, 8H, H_a, H_c and H_o), 7.63 (d, J = 7.2 Hz, H_h), 8.19-8.27 (br s, 1H, NH) ppm. **³¹P-NMR (CDCl₃, 160 MHz):** δ -143.98 (sept, J = 714 Hz, PF₆), -11.9- -13.5 (br s, 2P) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 16.1 (s, 2xCH₃, C_r), 26.9 (s, 2xCH₃, C_p), 35.1 (s, 1xC, C_q), 113.7 (s, 2xCH, C_d), 119.9 (t, J = 12.1 Hz, 2xC, C_k), 124.2 (s, 2xCH, C_i), 124.7 (s, 2xC, C_b), 125.5 (s, 2xCH, C_h), 127.7 (t, J = 4.6 Hz, 8xCH, C_n), 128.9 (s, 4xCH, C_o), 130.1 (s, 2xCH, C_j), 130.8 (t, J = 16.1 Hz, 4xC, C_l), 132.0 (t, J = 8.1 Hz, 8xCH, C_m), 132.7 (s, 2xC, C_g), 139.0 (s, 2xCH, C_e), 145.1 (s, 2xCH, C_a), 150.6 (s, 2xC, C_e), 153.8 (t, J = 6.2 Hz, 2xC, C_f) ppm. **IR** (neat) ν 3387, 1626, 1580, 1484, 1435, 1403, 837, 740, 694 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₅₁H₄₅N₃OP₂Cu [M-PF₆]⁺: 840.2334 ; found: 840.2332.

[Cu(XantPhos)(g)][PF₆] (111g)



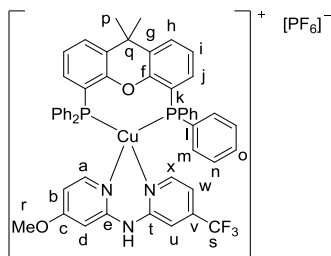
Following the general procedure **E**, using **XantPhos** (1 mmol, 579 mg) and **g** (1 mmol, 307.2 mg), the pure complex **111g** was obtained as a yellow powder (91% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 1.75 (s, 6H, H_p), 6.56-6.58 (m, 2H, H_j), 7.04 (dd, J = 5.6 and 11.9 Hz, 8H, H_m), 7.14 (t, J = 7.7 Hz, 2H, H_i), 7.20 (t, J = 7.5 Hz, 8H, H_n), 7.33 (t, J = 7.5 Hz, 4H, H_o), 7.47 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H_d), 7.64 (d, J = 6.9 Hz, 2H, H_h), 7.68-7.69 (m, 4H, H_a and H_c) ppm. **³¹P-NMR (CDCl₃, 160 MHz):** δ -12.1- -13.9 (br s, 2P), -143.85 (sept, J = 713.5 Hz, PF₆⁻) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 377 MHz):** δ -62.6 (s, 2xCF₃), -71.6 (d, J = 713.5 Hz, PF₆⁻) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 27.8 (s, 2xCH₃, C_p), 36.2 (s, C, C_q), 116.4 (s, 2xCH, C_d), 119.5 (t, J = 13.4 Hz, 2xC, C_k), 120.9 (q, J = 34.5 Hz, 2xC, C_b), 122.5 (q, J = 272 Hz, 2xC, C_r), 125.5 (s, 2xCH, C_i), 127.4 (s, 2xCH, C_h), 129.1 (t, J = 4.6 Hz, 8xCH, C_n), 130.3 (s, 4xCH, C_o), 130.9 (s, 2xCH, C_j), 131.1 (t, J = 17.1 Hz, 4xC, C_l), 132.7 (t, J = 7.9 Hz, 8xCH, C_m), 134.1 (s, 2xC, C_g), 136.1 (s, 2xCH, C_e), 144.5 (s, 2xCH, C_a), 154.5 (t, J = 6.4 Hz, 2xC, C_f), 154.8 (s, 2xC, C_e) ppm. **IR** (neat) ν 3374, 1636, 1613, 1587, 1498, 1436, 1404, 1321, 1236, 1131, 1082, 840, 740, 695 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₅₁H₃₉N₃OF₆P₂Cu [M-PF₆]⁺: 948.1769 ; found: 948.1765.

[Cu(XantPhos)(i)][PF₆] (111i)



Following the general procedure **E**, using **XantPhos** (0,1 mmol, 57,9 mg) and **i** (0,1 mmol, 23,1 mg), the pure complex **111i** was obtained as a white powder (95% yield). **¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz):** δ 1.73 (s, 6H, H_p), 3.84 (s, 6H, H_r), 5.97 (dd, J = 2.2 and 3.3 Hz, 2H, H_b), 6.50-6.55 (m, 2H, H_j), 6.79 (s, 2H, H_d), 7.06-7.13 (m, 10H, H_i and H_m), 7.17 (t, J = 7.5 Hz, 8H, H_n), 7.25-7.32 (m, 6H, H_a and H_o), 7.57 (dd, J = 1.1 and 7.7 Hz, 2H, H_h) ppm. **³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 160 MHz):** δ -12.7- -14.2 (br s, 2P), -143.9 (sept, J = 708 Hz, PF₆⁻) ppm. **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz):** δ 28.0 (s, 2xCH₃, C_p), 36.1 (s, 1xC, C_q), 55.9 (s, 2xCH₃, C_r), 97.1 (s, 2xCH, C_d), 107.9 (s, 2xCH, C_b), 121.0 (t, J = 11.8 Hz, 2xC, C_k), 125.1 (s, 2xCH, C_i), 126.5 (s, 2xCH, C_h), 128.7 (t, J = 4.6 Hz, 8xCH, C_n), 129.8 (s, 4xCH, C_o), 131.0 (s, 2xCH, C_j), 132.1 (t, J = 15.8 Hz, 4xC, C_i), 133.1 (t, J = 8.2 Hz, 8xCH, C_m), 133.7 (s, 2xC, C_g), 147.3 (s, 2xCH, C_a), 154.7 (t, J = 6.5 Hz, 2xC, C_f), 155.2 (s, 2xC, C_e), 167.4 (s, 2xC, C_c) ppm. **IR** (neat) ν 3394, 1628, 1592, 1473, 1404, 1215, 1184, 838, 741, 694 cm⁻¹. **HRMS (ESI):** m/z calcd for C₅₁H₄₅N₃O₃P₂Cu [M-PF₆]⁺: 872.2232 ; found: 872.2233.

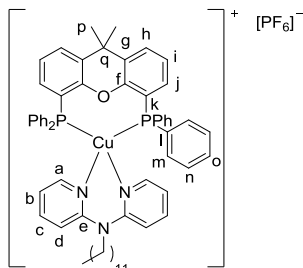
[Cu(XantPhos)(j)][PF₆] (111j)



Following the general procedure **E**, using **XantPhos** (0,1 mmol, 57,9 mg) and **j** (0,1 mmol, 26,9 mg), the pure complex **111j** was obtained as a yellow powder (96% yield). **¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz):** δ 1.75 (s, 6H, H_p), 3.84 (s, 6H, H_r), 6.07 (dd, J = 1.8 and 6.4 Hz, 2H, H_b), 6.53-6.59 (m, 4H, H_w and H_j), 6.91 (s, 1H, H_d), 7.05-7.11 (m, 8H, H_m), 7.11-7.15 (m, 3H, H_a and H_i), 7.15-7.22 (m, 8H, H_n), 7.27-7.34 (m, 4H, H_o), 7.43-7.47 (m, 2H, H_u and H_x), 7.61 (d, J = 7.5 Hz, 2H, H_h) ppm. **³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 160 MHz):** δ -12.3- -13.4 (br s, 2P), -143.7 (sept, J = 713 Hz, PF₆⁻) ppm. **¹⁹F-NMR (CDCl₃, 377 MHz):** δ -65.6 (s, 2xCF₃), -71.89 (d, J = 713.7 Hz, PF₆) ppm. **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz):** δ 28.1 (s, 2xCH₃, C_p), 36.1 (s, 1xC, C_q), 56.0 (s, 2xCH₃, C_r), 98.0 (s, 1xCH, C_d), 108.8 (s, 1xCH, C_b), 112.0 (s, 1xCH, C_w), 112.2 (s, 1xCH, C_u), 120.5 (t, J = 11.4 Hz, 2xC, C_k), 121.9 (q, J = 231.8 Hz, 1xC, C_s), 125.3 (s, 2xCH, C_i), 126.9 (s, 2xCH, C_h), 128.9 (t, J = 4.6 Hz, 8xCH, C_n), 130.1 (s, 4xCH, C_o), 131.1 (s, 2xCH, C_j), 131.6 (t, J = 15.7 Hz, 4xC, C_i), 132.9 (t, J = 8.2 Hz, 8xCH, C_m), 133.8 (s, 2xC,

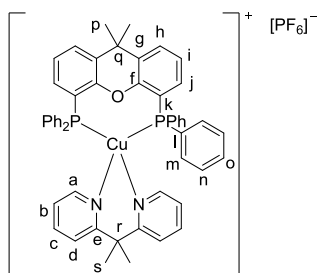
C_g), 140.8 (q, J = 34.9 Hz, 1xC, C_v) 147.4 (s, 1xCH, C_a), 147.9 (s, 1xCH, C_x), 154.1 (s, 1xC, C_e), 154.6 (s, 1xC, C_l), 154.8 (s, 2xC, C_f), 167.7 (s, 1xC, C_c) ppm. **IR** (neat) ν 3386, 1627, 1601, 1536, 1475, 1435, 1404, 1348, 1302, 1226, 1141, 1094, 838, 741, 694 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₅₁H₄₂N₃O₂F₃P₂Cu [M-PF₆]⁺: 910.2000 ; found: 910.2003.

[Cu(XantPhos)(l)][PF₆] (**111l**)



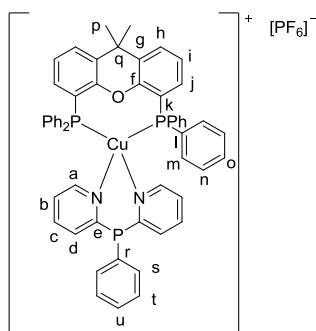
Following the general procedure **E**, using **XantPhos** (0.1 mmol, 58 mg) and **l** (0.1 mmol, 34.0 mg), the pure complex **111l** was obtained as a white powder (96% yield). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ 0.87 (t, J = 6.4 Hz, 3H, aliphatic chain), 1.08-1.14 (br s, 6H, aliphatic chain), 1.18-1.29 (br s, 14 H, aliphatic chain), 1.68 (s, 6H, H_p), 3.57-3.63 (br s, 2H, aliphatic chain), 6.52 (t, J = 3.6 Hz, 2H, H_b), 6.65 (t, J = 4.7 Hz, 2H, H_j), 6.98-7.02 (m, 8H, H_m), 7.12-7.18 (m, 10H, H_i, H_n), 7.28-7.33 (m, 6H, H_o, H_d), 7.60 (d, J = 7.4 Hz, 4H, H_a, H_c), 7.76 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H_h) ppm. **³¹P-NMR** (CDCl₃, 177 MHz): δ -15.0- -14.1 (br s, 2P), -144.4 (sept, J = 712 Hz, PF₆) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ 14.1 (s, 1xCH₃, alkane chain), 22.7 (s, 1xCH₂, alkane chain), 26.9 (s, 1xCH₂, aliphatic chain), 27.7 (s, 2xCH₂, aliphatic chain), 28.4 (s, 2xCH₃, C_p), 29.3 (s, 2xCH₂, aliphatic chain), 29.5 (s, 2xCH₂, aliphatic chain), 29.6 (s, 1xCH₂, aliphatic chain), 31.9 (s, 1xCH₂, aliphatic chain), 36.0 (s, 1xC, C_q), 51.7 (s, 1xCH₂, aliphatic chain), 117.1 (s, 2xCH, C_b), 119.5 (s, 2xCH, C_d), 120.5 (t, J = 12.8 Hz, 2xC, C_k), 125.0 (s, 2xCH, C_i), 127.2 (s, 2xCH, C_h), 128.8 (t, J = 4.5 Hz, 8xCH, C_n), 130.0 (s, 4xCH, C_o), 131.3 (s, 2xCH, C_j), 131.5 (t, J = 15.4 Hz, 4xC, C_l), 132.9 (t, J = 7.8 Hz, 8xCH, C_m), 133.6 (s, 2xCH, C_g), 140.1 (s, 2xCH, C_c), 148.0 (s, 2xCH, C_a), 154.5 (t, J = 6.3 Hz, 2xC, C_f), 156.5 (s, 2xC, C_e) ppm. **IR** (neat) ν 1594, 1571, 1458, 1436, 1405, 1232, 835, 777, 769, 743, 693 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₆₁H₆₅N₃OP₂Cu [M-PF₆]⁺: 980.3899 ; found: 980.3893.

[Cu(XantPhos)(n)][PF₆] (**111n**)



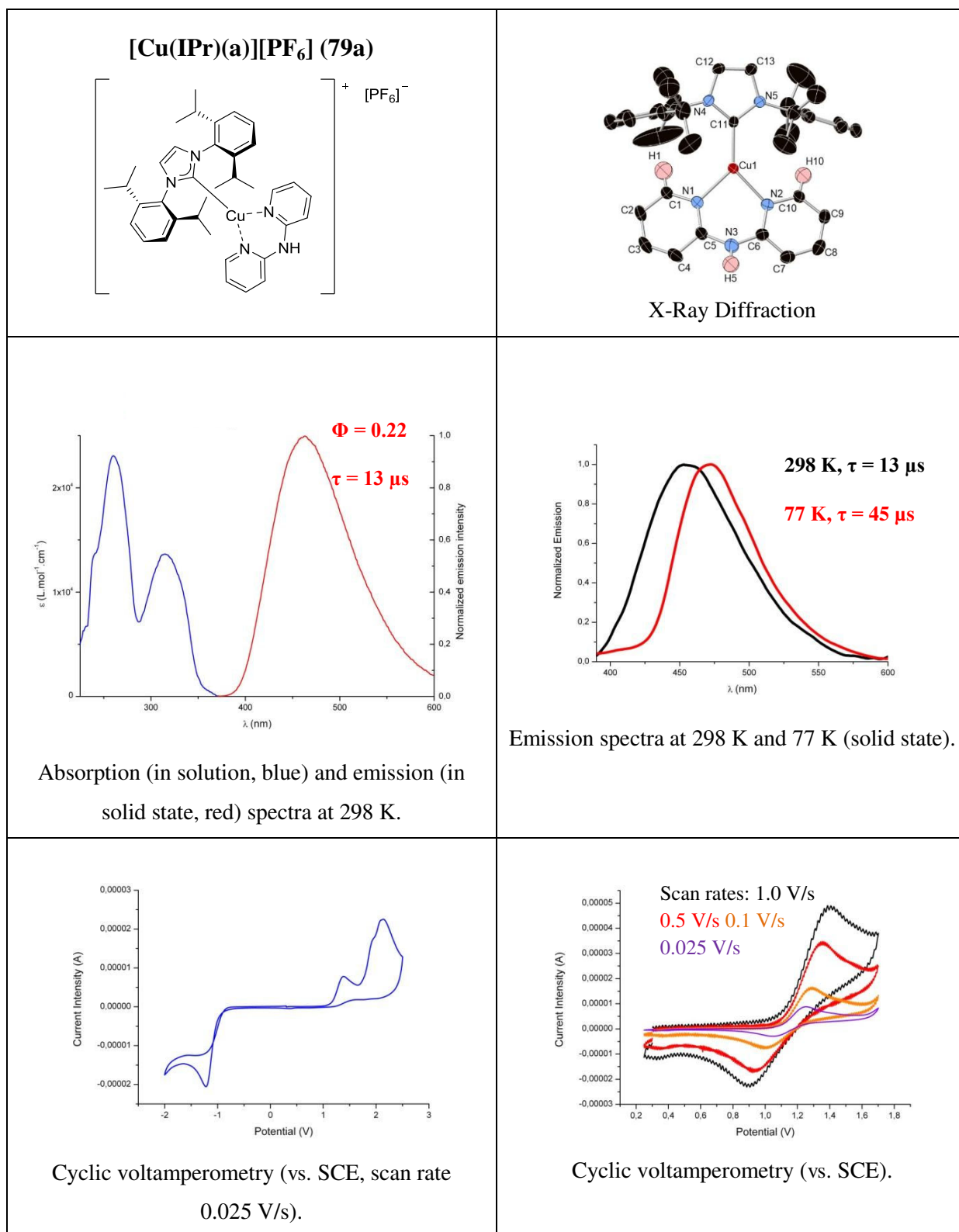
Following the general procedure **E**, using **XantPhos** (0,5 mmol, 289,3 mg) and **n** (0,5 mmol, 99,1 mg), the pure complex **111n** was obtained as a yellow powder (99% yield). **¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz):** δ 1.67 (s, 12H, H_p and H_s), 6.63-6.69 (m, 2H, H_j), 6.80-6.92 (m, 10H, H_b and H_m), 7.10-7.19 (m, 12H, H_c, H_i and H_n), 7.28-7.36 (t, J = 7.1 Hz, 4H, H_o), 7.60-7.67 (m, 4H, H_d and H_h), 8.18-8.23 (br s, 2H, H_a) ppm. **³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 160 MHz):** δ -15.1- -14.3 (br s, 2P), -144.4 (sept, J = 740 Hz, PF₆) ppm. **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz):** δ 28.9 (s, 2xCH₃, C_p), 29.7 (s, 2xCH₃, C_s), 35.2 (s, 1xC, C_r), 35.8 (s, 1xC, C_q), 120.5 (t, J = 14.2 Hz, 2xC, C_k), 122.2 (s, 2xCH, C_d), 124.6 (s, 2xCH, C_b), 125.1 (s, 2xCH, C_i), 127.7 (s, 2xCH, C_h), 128.8 (t, J = 4.1 Hz, 8xCH, C_n), 130.0 (s, 4xCH, C_o), 130.8 (t, J = 15.5 Hz, 4xC, C_l), 131.7 (s, 2xCH, C_j), 132.8 (t, J = 6.9 Hz, 8xCH, C_m), 133.3 (s, 2xC, C_g), 138.6 (s, 2xCH, C_c), 149.9 (s, 2xCH, C_a), 154.2 (t, J = 6.9 Hz, 2xC, C_f), 163.2 (s, 2xC, C_e) ppm. **IR** (neat) ν 1570, 1478, 1466, 1435, 1405, 1363, 1228, 835, 742, 694 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₅₂H₄₆N₂OP₂Cu [M-PF₆]⁺: 839.2381 ; found: 839.2382.

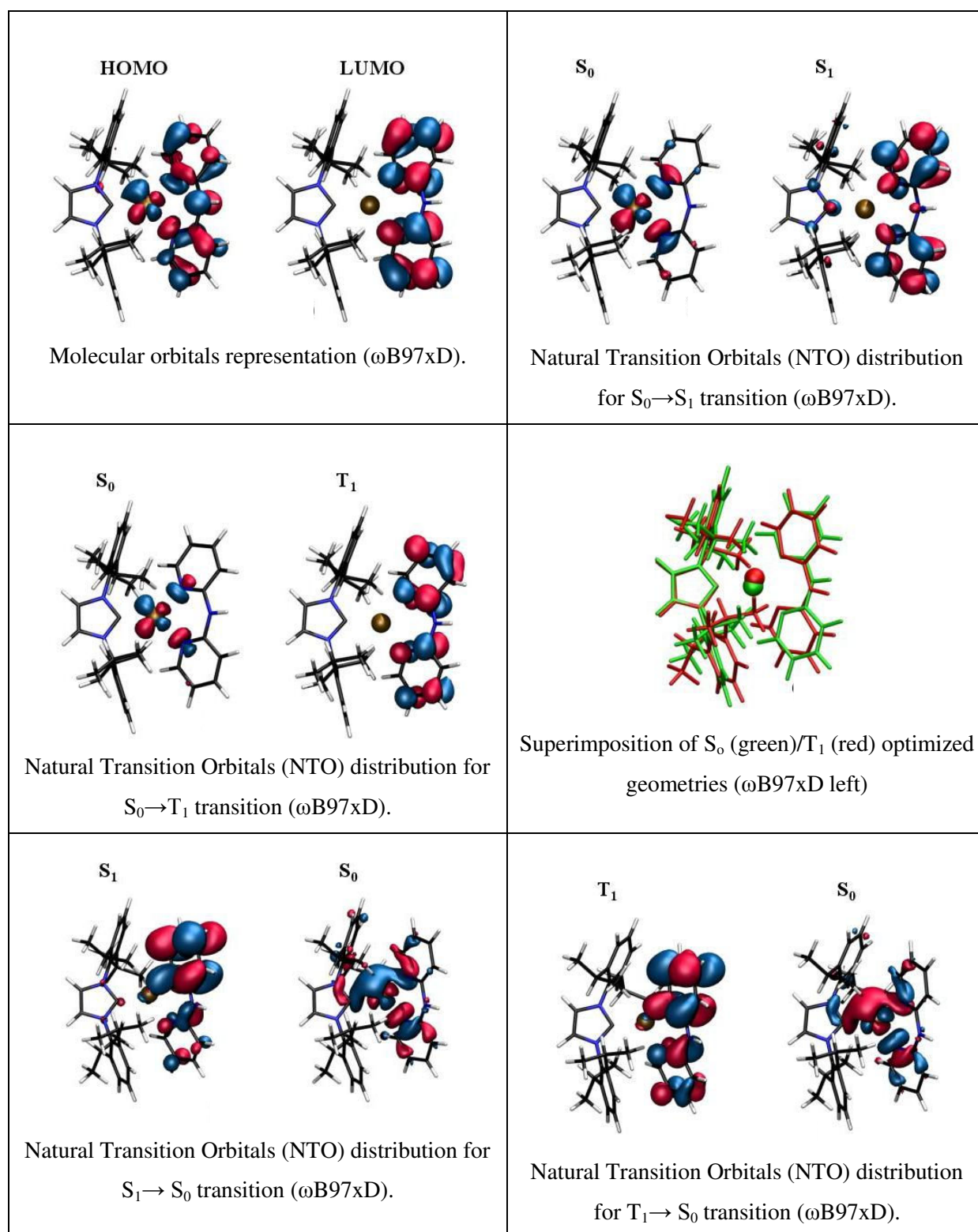
[Cu(XantPhos)(p)][PF₆] (**111p**)

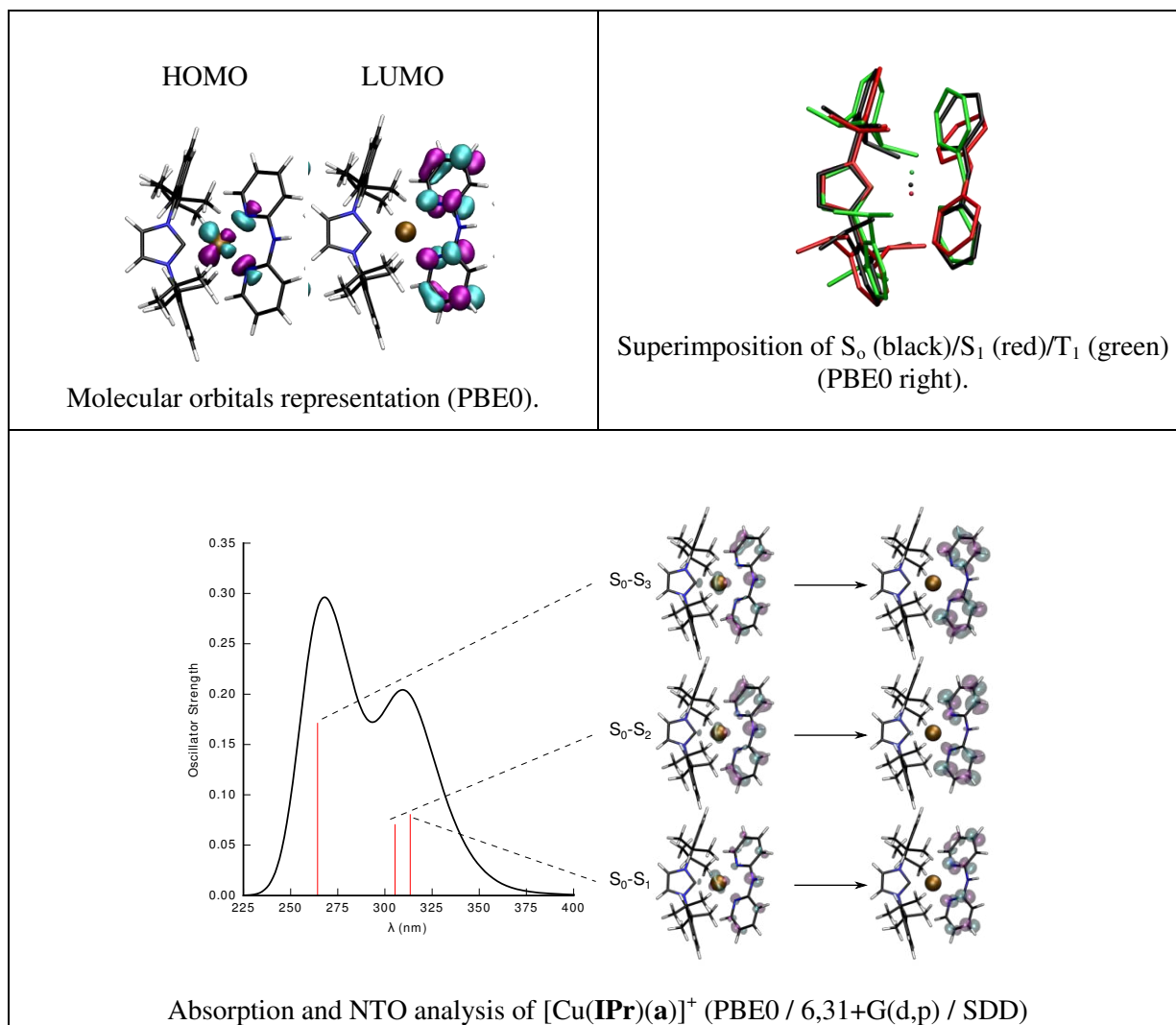


Following the general procedure **E**, using **XantPhos** (0.5 mmol, 289.3 mg) and **p** (0.5 mmol, 132.1 mg), the pure complex **111p** was obtained as a yellow powder (88% yield). **¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ 2.18 (s, 6H, H_p), 6.62 (app d, J = 3.1 Hz, 2H, H_j), 7.09- 7.11 (br s, 9H, H_m and H_u), 7.12-7.15 (m, 10H, H_n and H_b), 7.17-7.22 (m, 4H, H_i and H_d), 7.30-7.33 (m, H_o and H_l), 7.46 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H_s), 7.59-7.64 (m, 4H, H_a and H_h), 8.27 (app d, J = 3.5 Hz, H_c) ppm. **³¹P-NMR (CDCl₃, 160 MHz):** δ -5.36 (s, 1P), -15.1- -14.3 (br s, 2P), -144.3 (sept, J = 712 Hz, PF₆⁻) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 30.9 (s, 2xCH₃, C_p), 35.9 (C, C_q), 120.0 (t, J = 13.2 Hz, 2xC, C_k), 124.2 (s, 2xCH, C_b), 124.6 (s, CH, C_u), 125.0 (s, 2xCH, C_i), 127.6 (s, 2xCH, C_h), 128.5 (d, J = 13.2 Hz, 2xCH, C_d), 128.8 (t, J = 4.4 Hz, 8xCH, C_n), 129.6 (d, J = 8.5 Hz, 2xCH, C_l), 130.1 (s, 4xCH, C_o), 131.0 (t, J = 16.9 Hz, 4xC, C_l), 131.7 (s, 2xCH, C_j), 133.1 (t, J = 7.7 Hz, 8xCH, C_m), 133.5 (s, 2xC, C_g), 135.2 (d, J = 19.8 Hz, 2xCH, C_s), 137.4 (s, 2xCH, C_a), 150.7 (d, J = 12.8 Hz, 2xCH, C_c), 154.4 (t, J = 6.7 Hz, 2xC, C_f), 160.1 (d, J = 16.0 Hz, 2xC, C_e) ppm. **IR** (neat) ν 1572, 1481, 1435, 1405, 1229, 835, 741, 693 cm⁻¹. **HRMS** (ESI): m/z calcd for C₅₅H₄₅N₂OP₃Cu [M-PF₆]⁺: 905.2041 ; found: 905.2037.

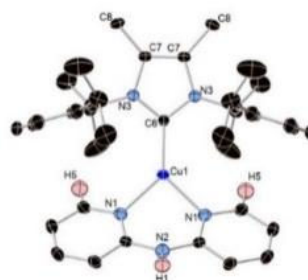
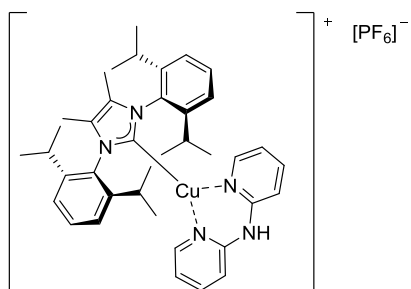
Part 7: Description of the complexes **79a-111p**: photophysical data, cyclic voltamperometry, (TD-)DFT study.



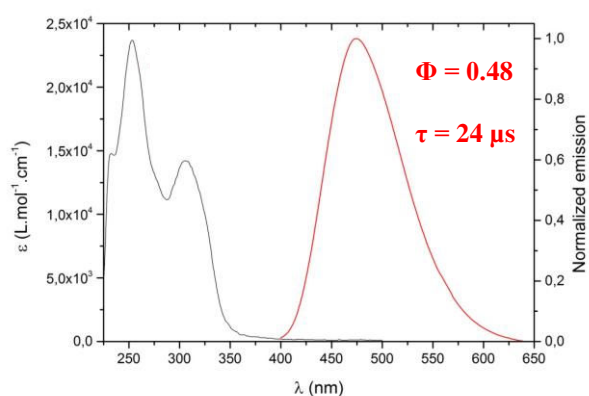




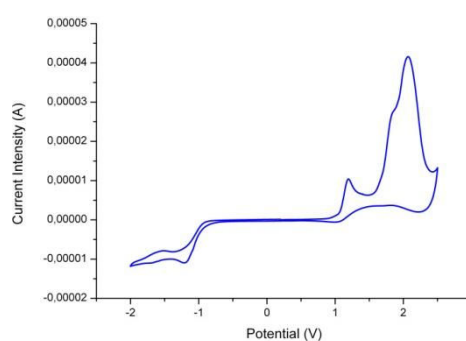
[Cu(^{Me}IPr)(a)][PF₆] (101a)



X-Ray Diffraction

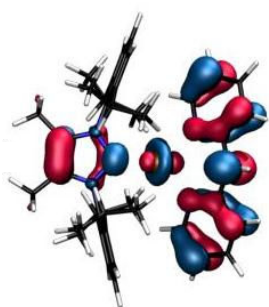


Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

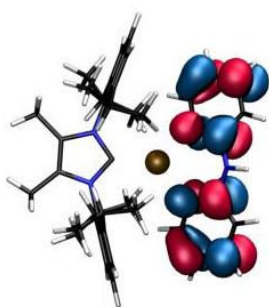


Cyclic voltamperometry (vs. SCE, scan rate 0.025 V/s).

HOMO

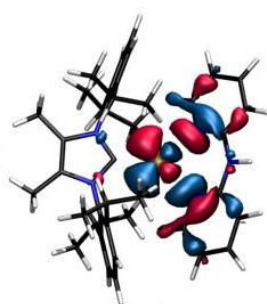


LUMO

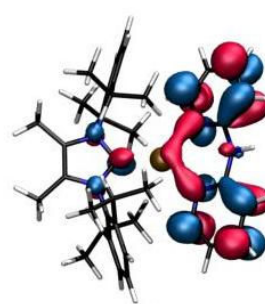


Molecular orbitals representation (ωB97xD).

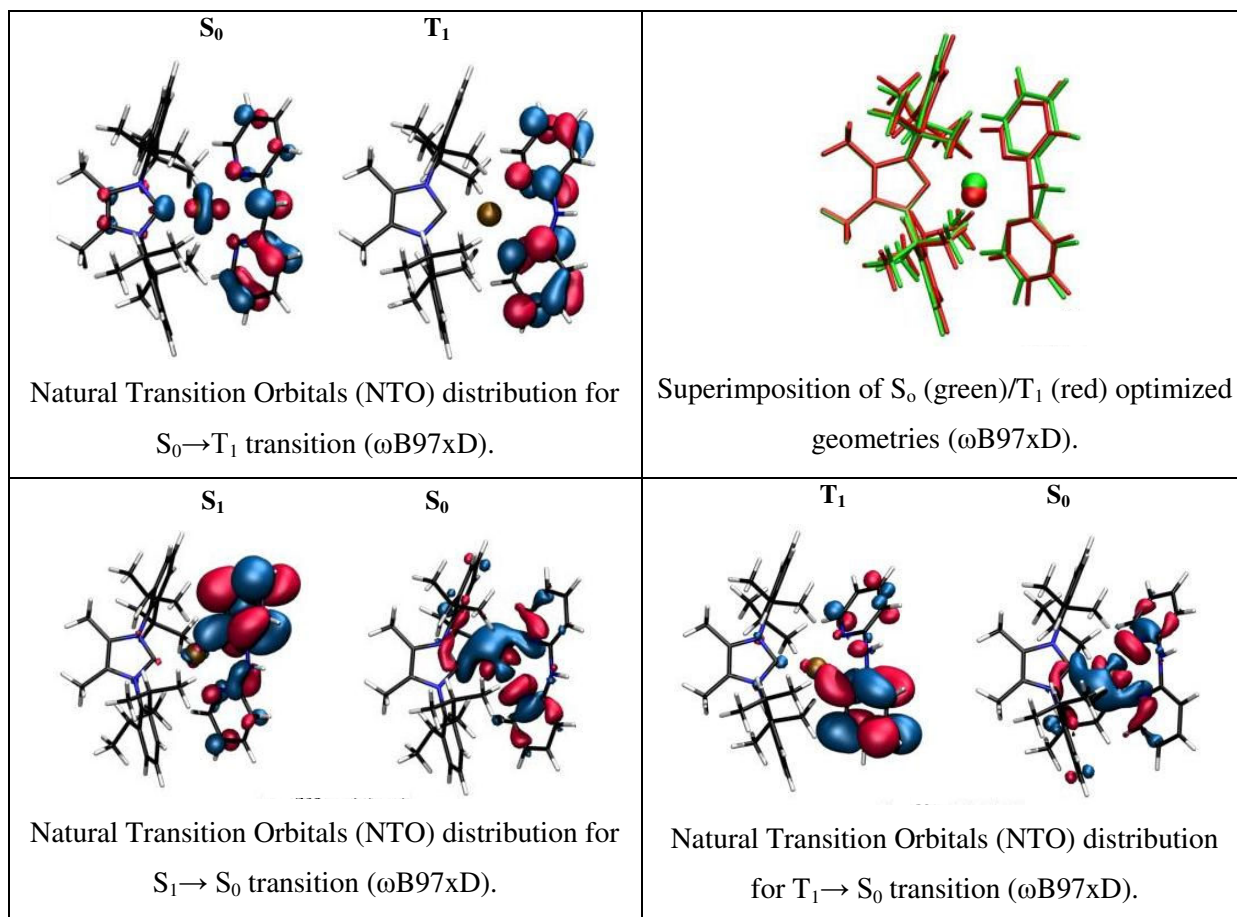
S₀



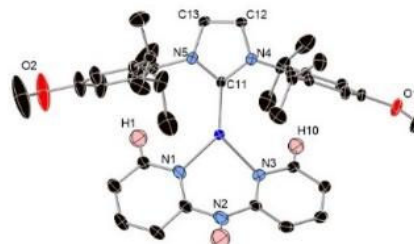
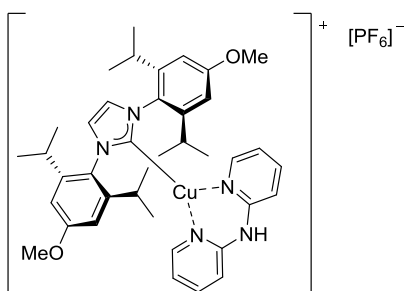
S₁



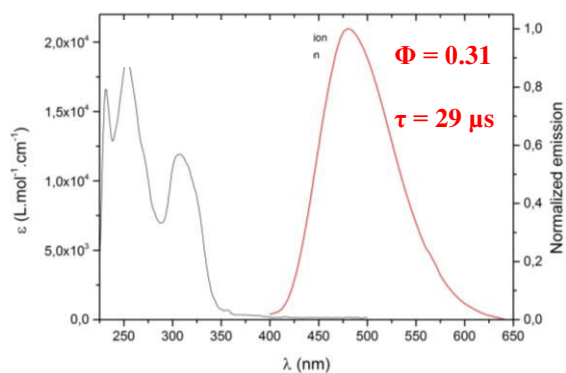
Natural Transition Orbitals (NTO) distribution for S₀→S₁ transition (ωB97xD).



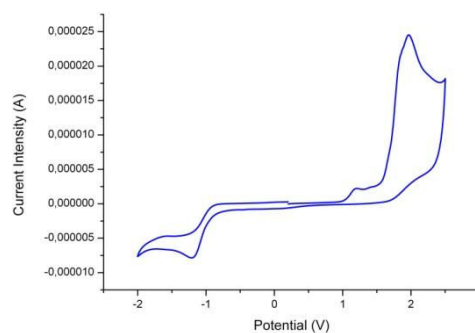
[Cu(IPr^{OMe})(a)][PF₆] (102a)



X-Ray Diffraction

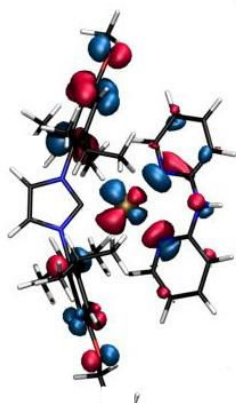


Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

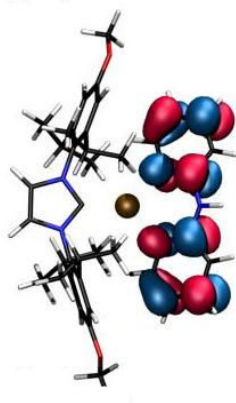


Cyclic voltamperometry (vs. SCE, scan rate 0.025 V/s).

HOMO

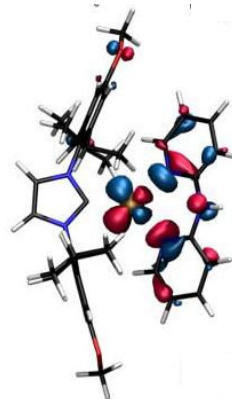


LUMO

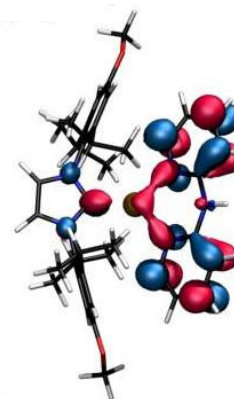


Molecular orbitals representation (ωB97xD).

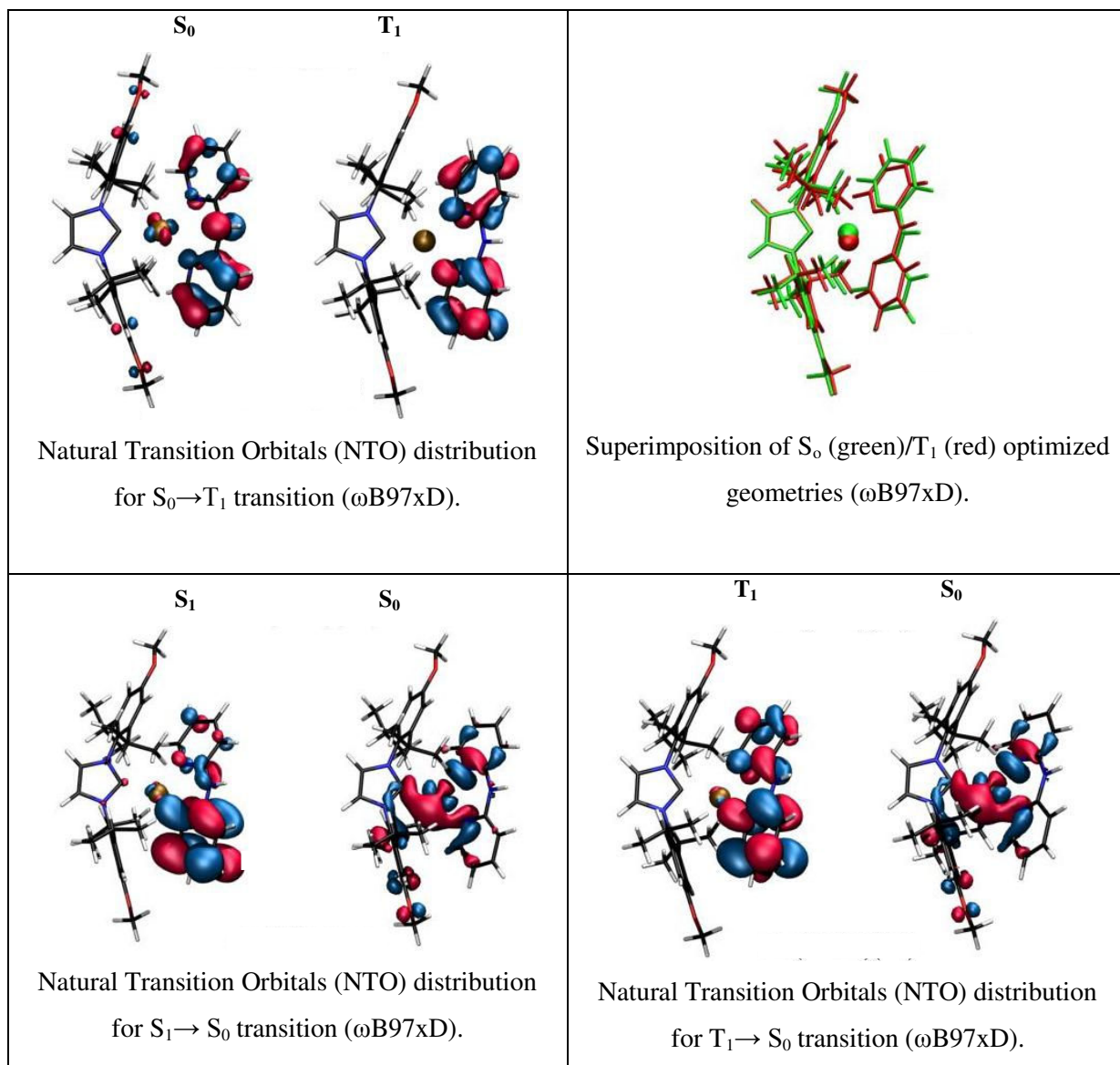
S₀

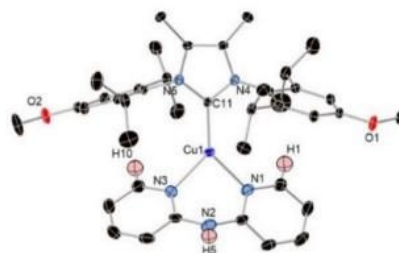
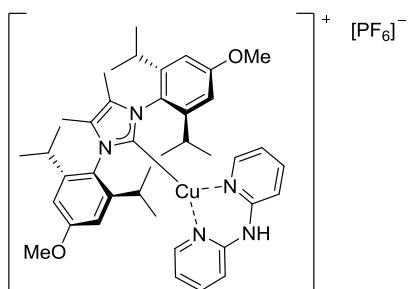
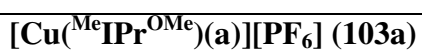


S₁

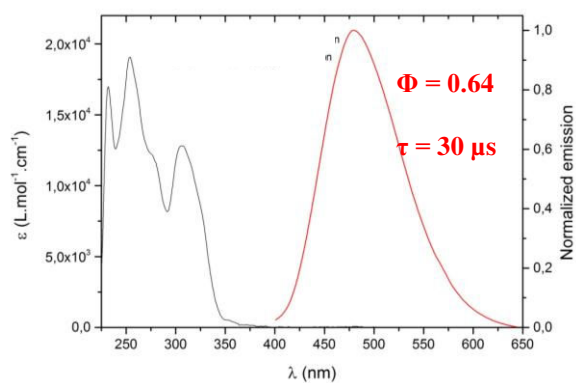


Natural Transition Orbitals (NTO) distribution for S₀→S₁ transition (ωB97xD).

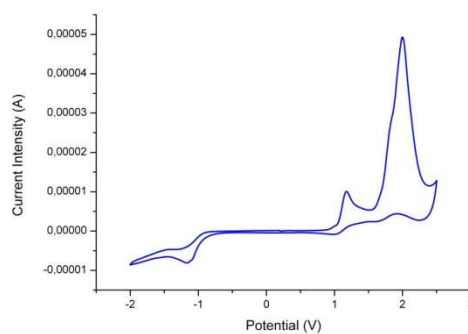




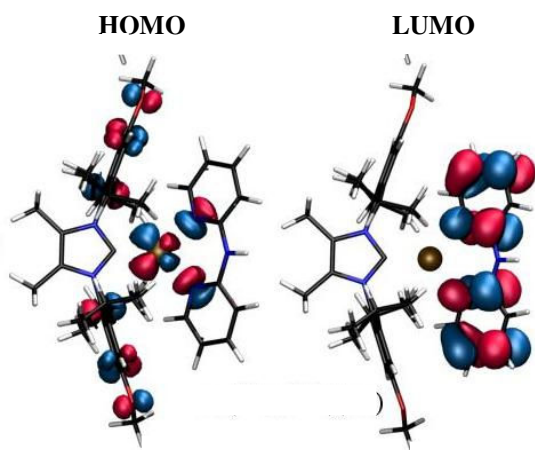
X-Ray Diffraction



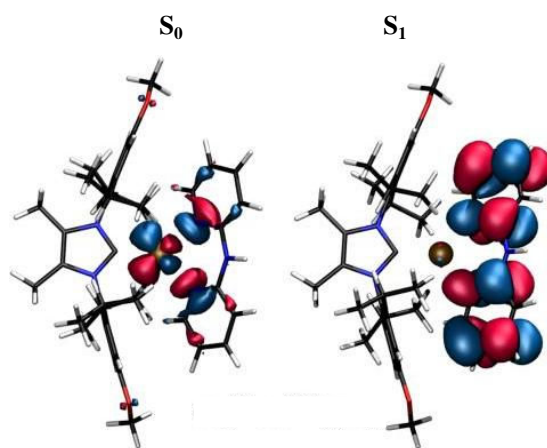
Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



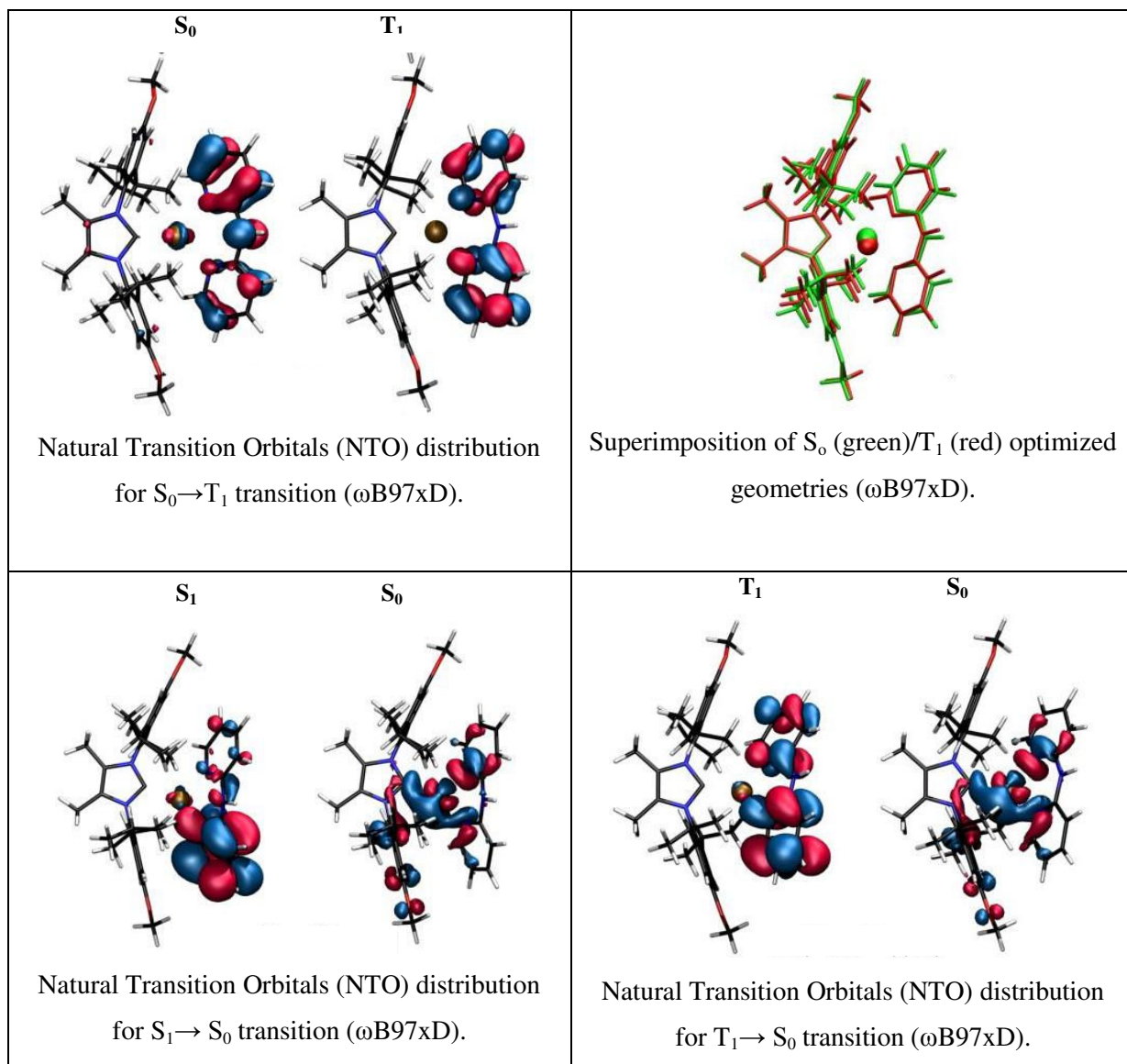
Cyclic voltamperometry (vs. SCE, scan rate 0.025 V/s).

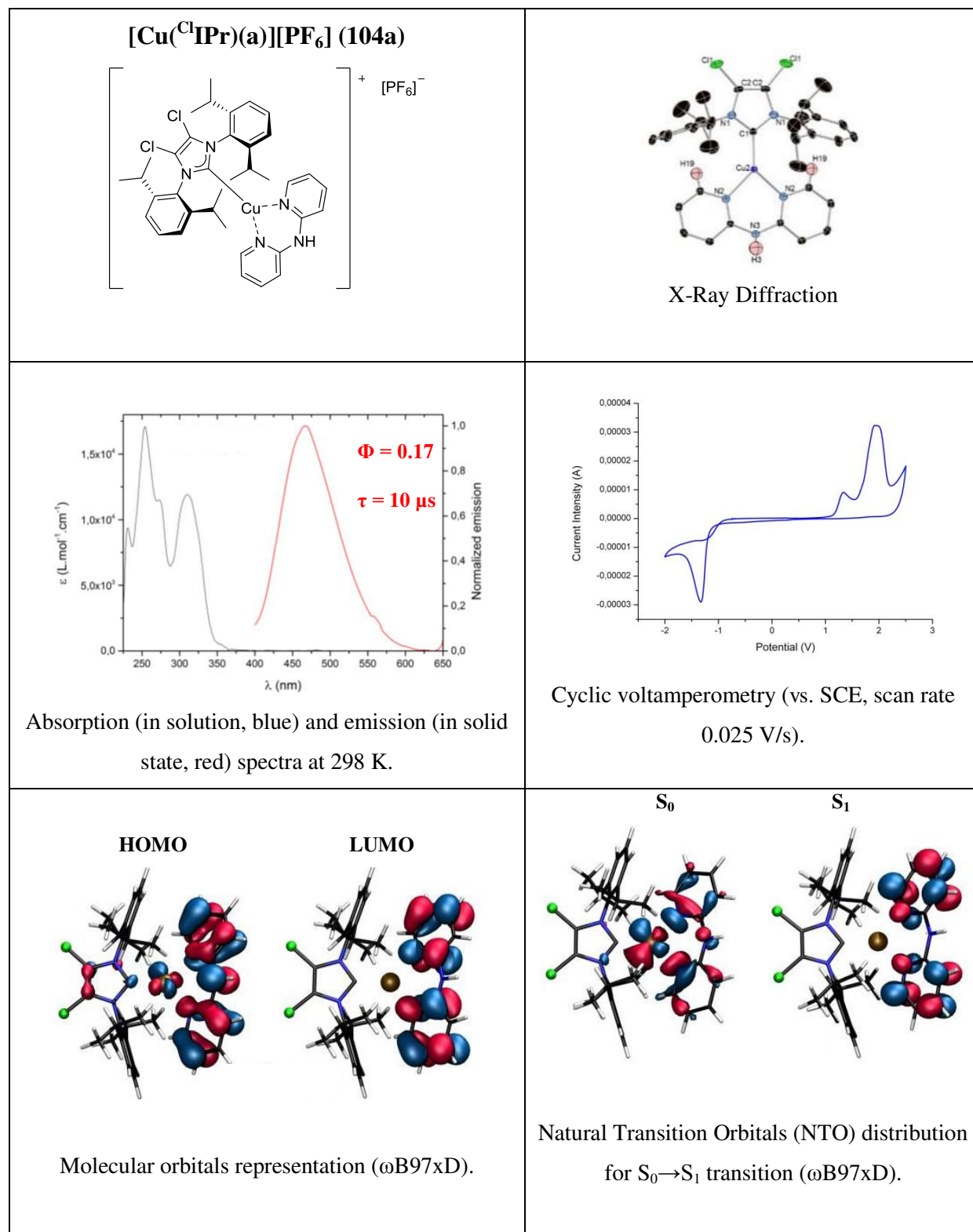


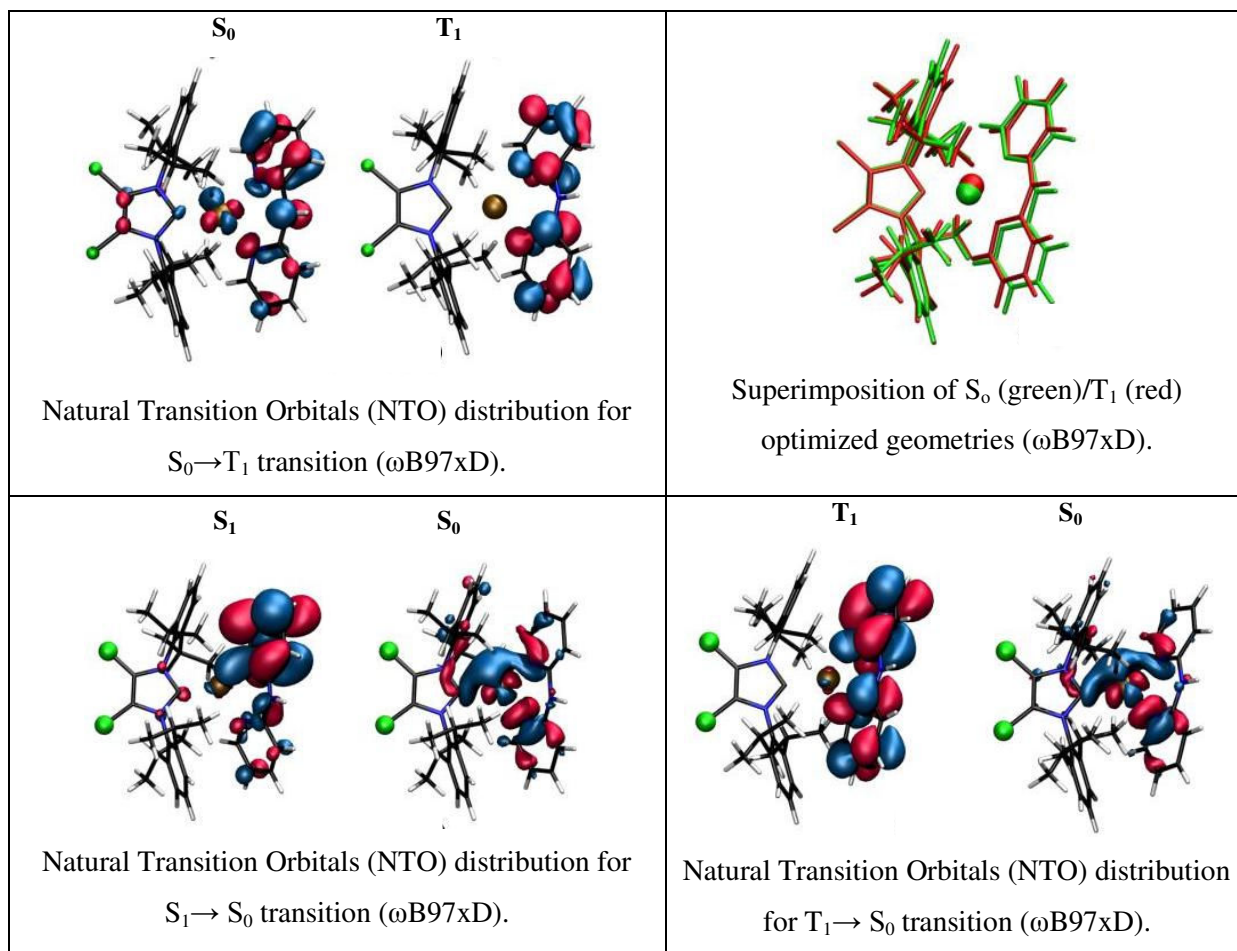
Molecular orbitals representation (ωB97xD).

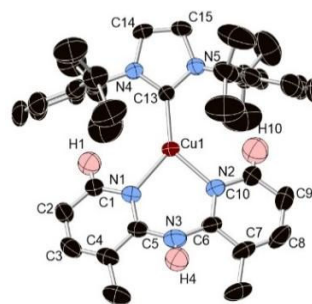
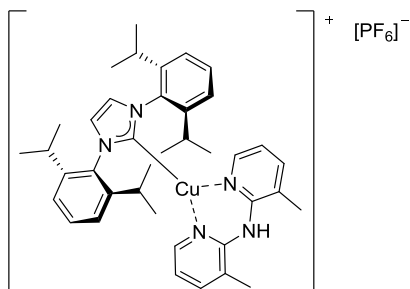


Natural Transition Orbitals (NTO) distribution for S₀→S₁ transition (ωB97xD).

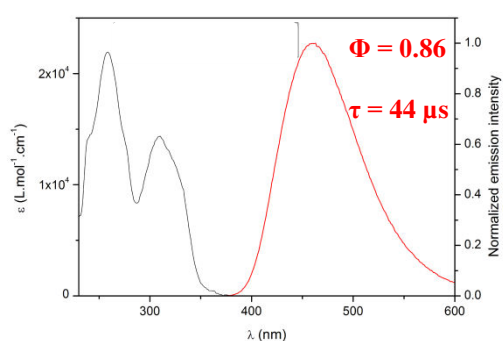




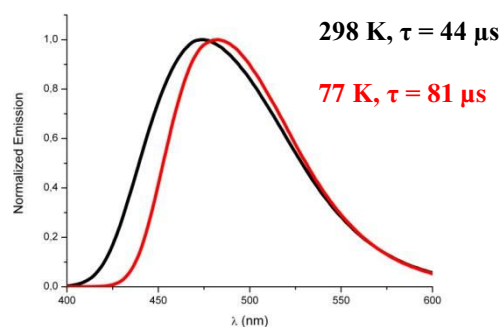




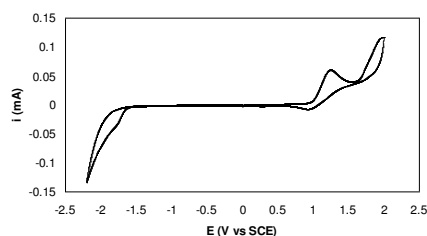
X-Ray Diffraction



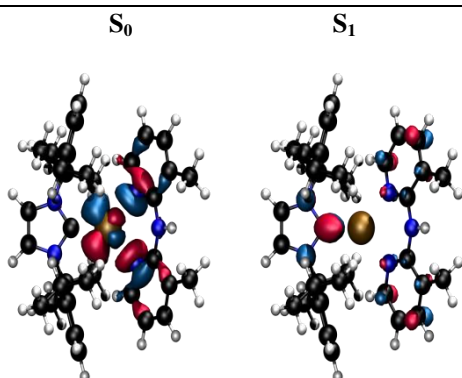
Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



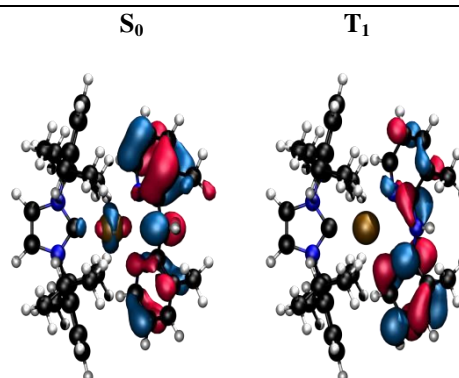
Emission spectra at 298 K and 77 K (in solid state).



Cyclic voltamperometry (vs. SCE, scan rate 0.025 V/s).

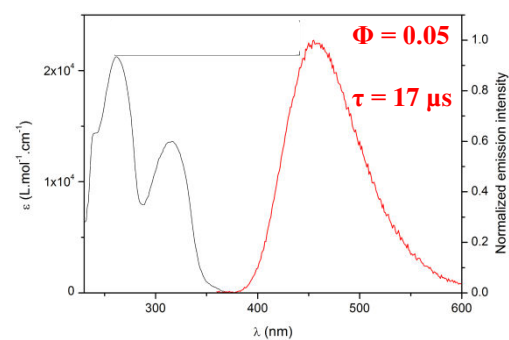
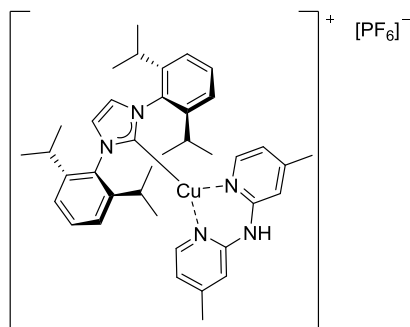


Natural Transition Orbitals (NTO) distribution
for $S_0 \rightarrow S_1$ transition (ω B97xD).

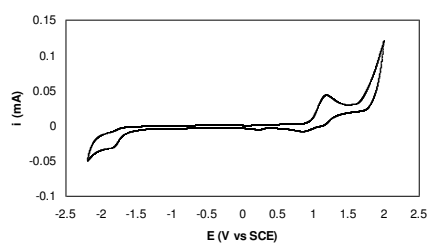


Natural Transition Orbitals (NTO) distribution for
S₀→T₁ transition (ωB97xD).

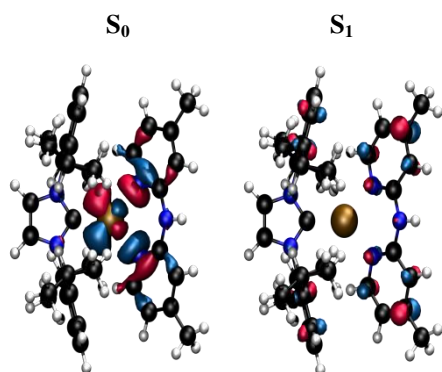
[Cu(IPr)(c)][PF₆] (79c)



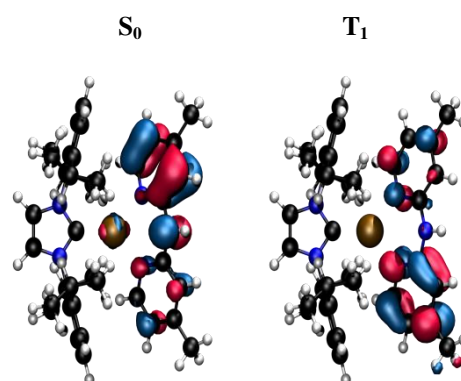
Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



Cyclic voltamperometry (vs. SCE, scan rate 0.025 V/s).

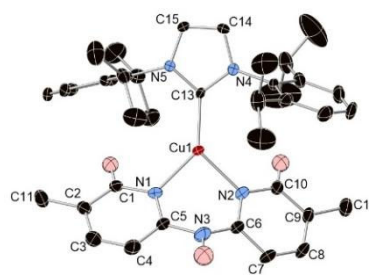
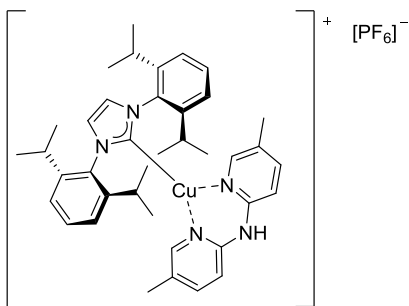


Natural Transition Orbitals (NTO) distribution for $S_0 \rightarrow S_1$ transition (ω B97xD).

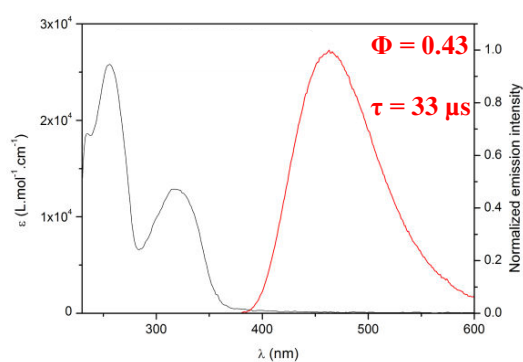


Natural Transition Orbitals (NTO) distribution for $S_0 \rightarrow T_1$ transition (ω B97xD).

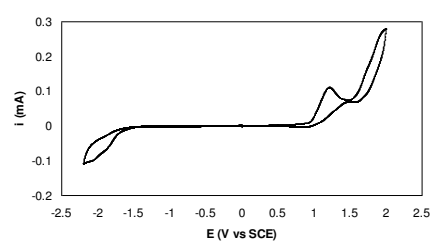
[Cu(IPr)(d)][PF₆] (79d)



X-Ray Diffraction



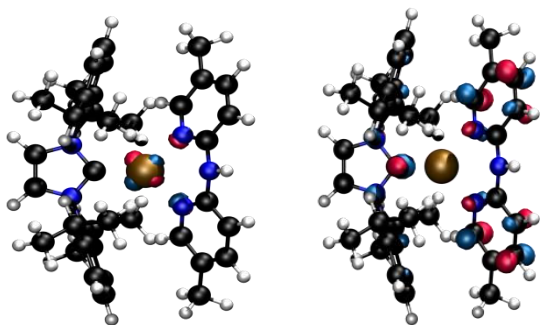
Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



Cyclic voltamperometry (vs. SCE, scan rate 0.025 V/s).

S₀

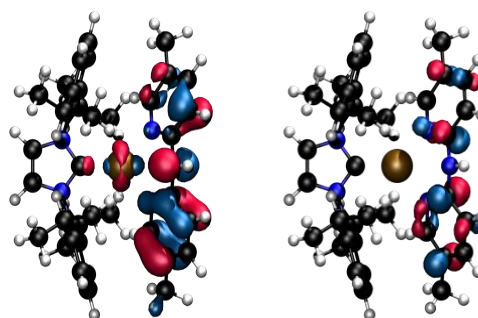
S₁



Natural Transition Orbitals (NTO) distribution for S₀→S₁ transition (ωB97xD).

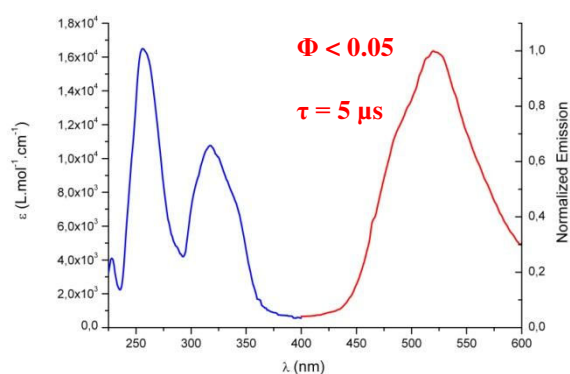
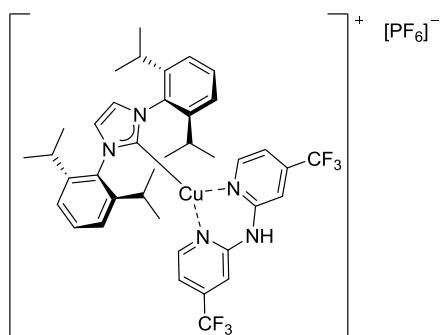
S₀

T₁

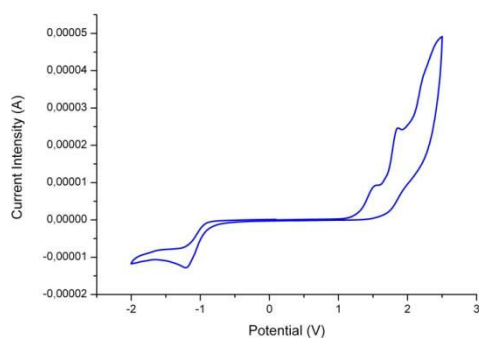


Natural Transition Orbitals (NTO) distribution for S₀→T₁ transition (ωB97xD).

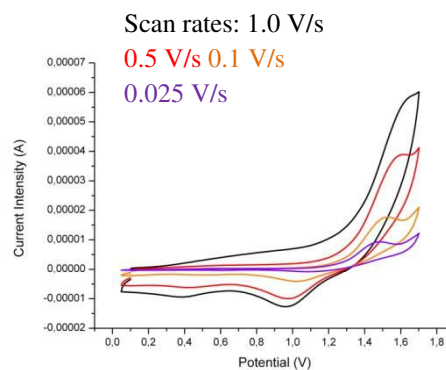
[Cu(IPr)(f)][PF₆] (79f)



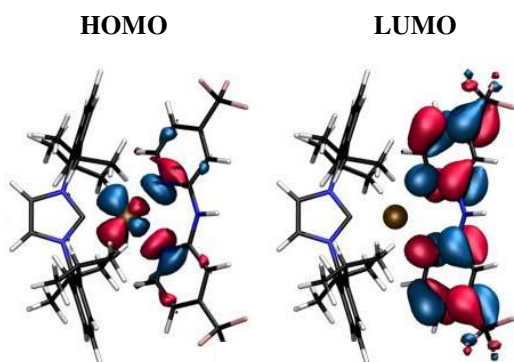
Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



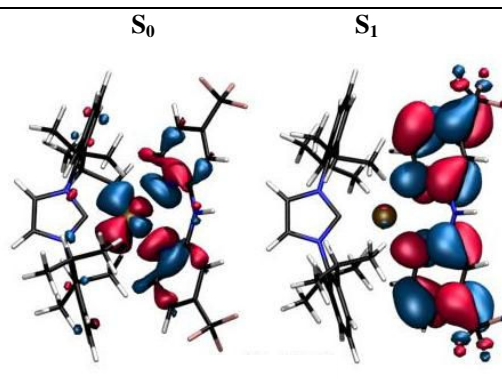
Cyclic voltamperometry (vs. SCE, scan rate 0.025 V/s).



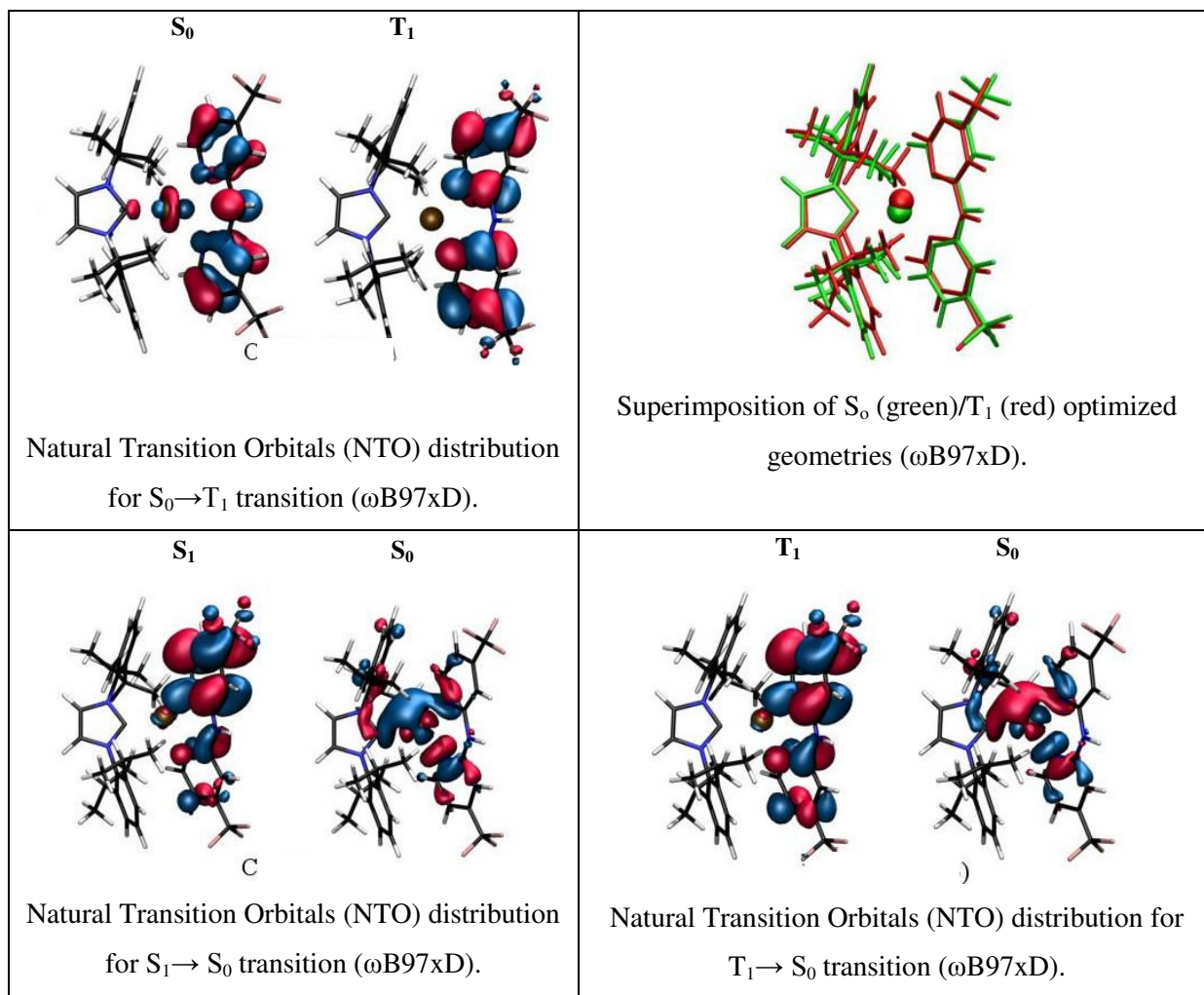
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



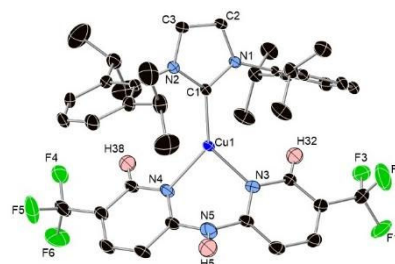
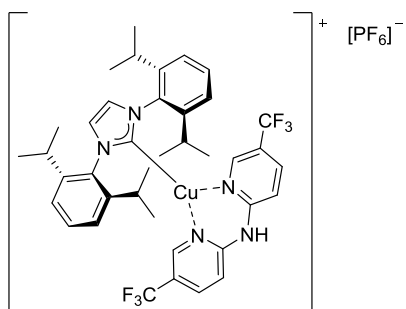
Molecular orbitals representation (ω B97xD).



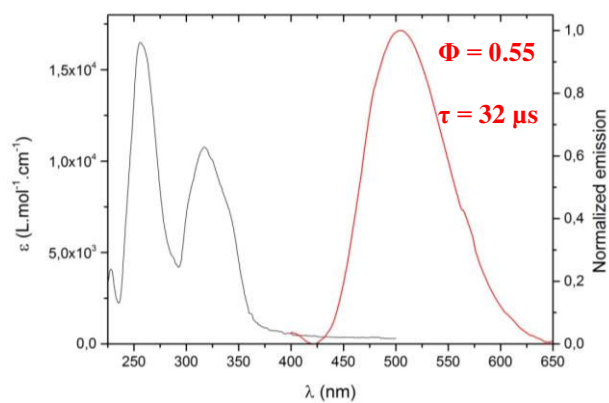
Natural Transition Orbitals (NTO) distribution for $S_0 \rightarrow S_1$ transition (ω B97xD).



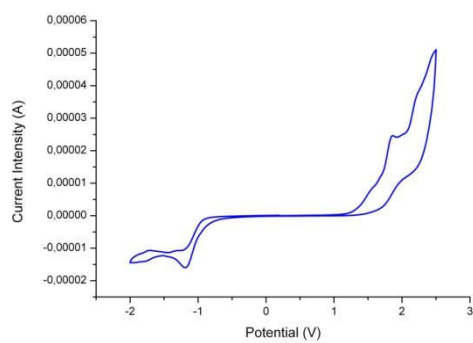
[Cu(IPr)(g)][PF₆] (79g)



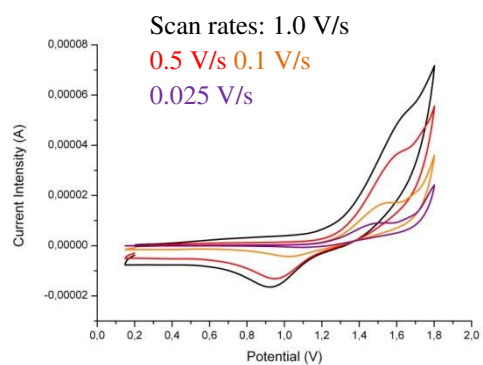
X-Ray Diffraction



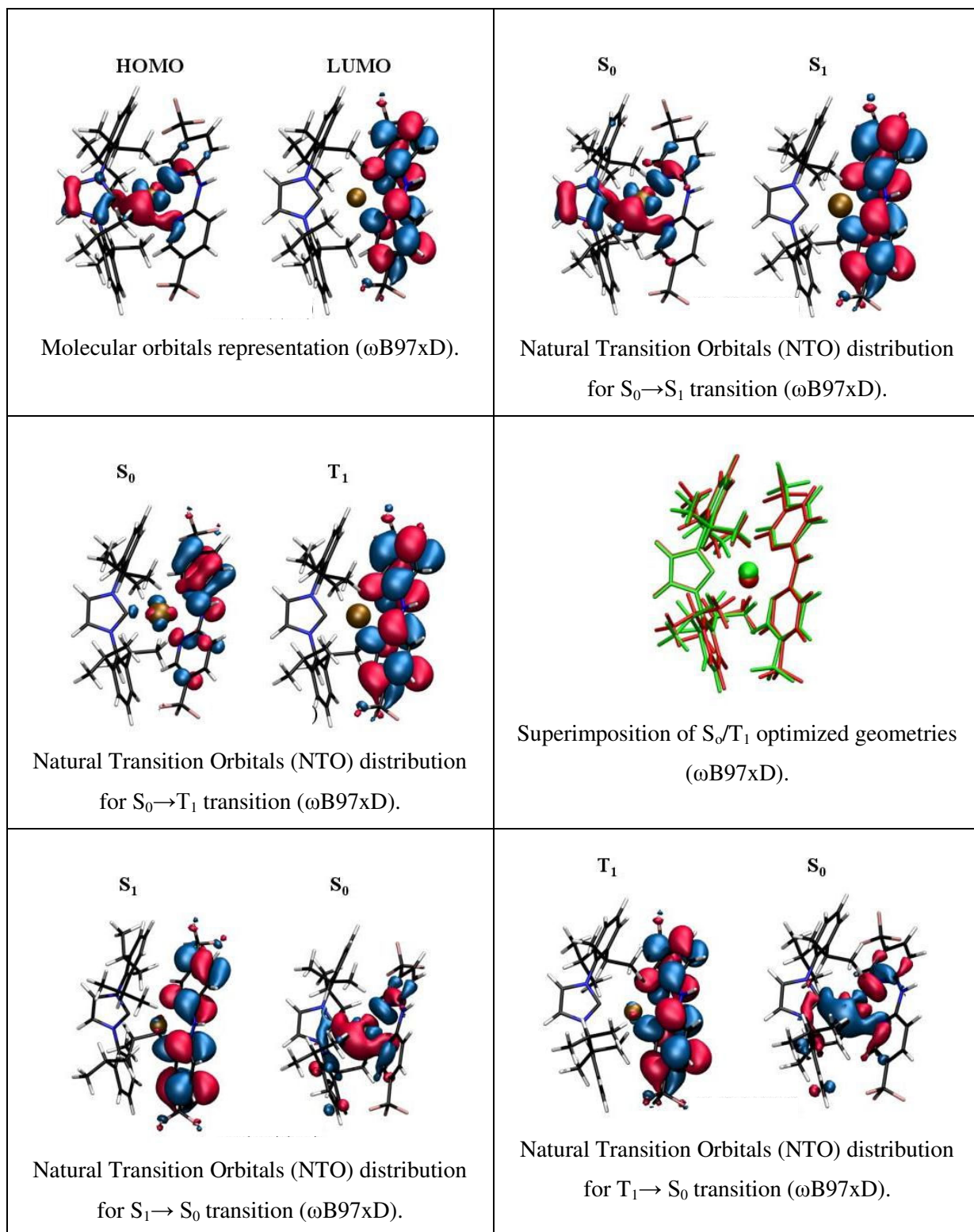
Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



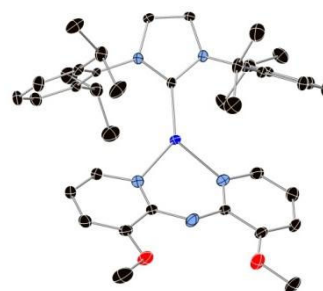
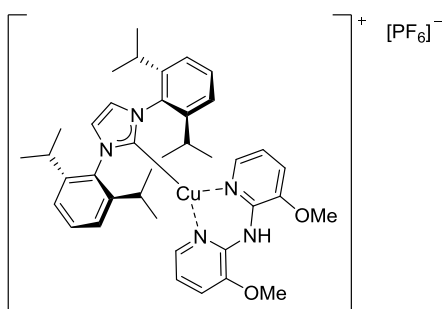
Cyclic voltamperometry (vs. SCE, scan rate 0.025 V/s).



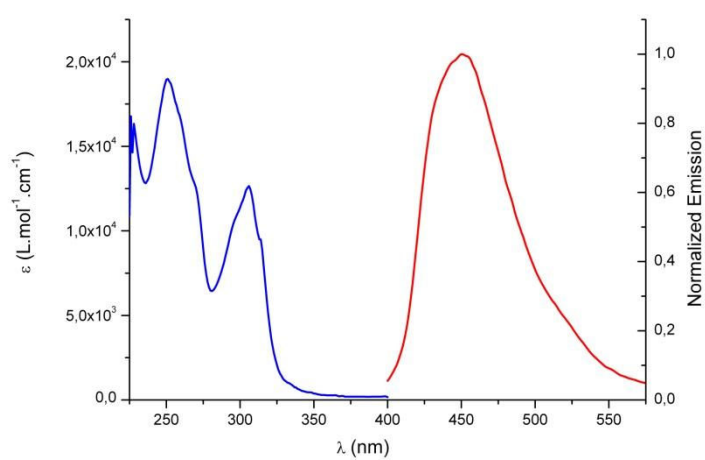
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



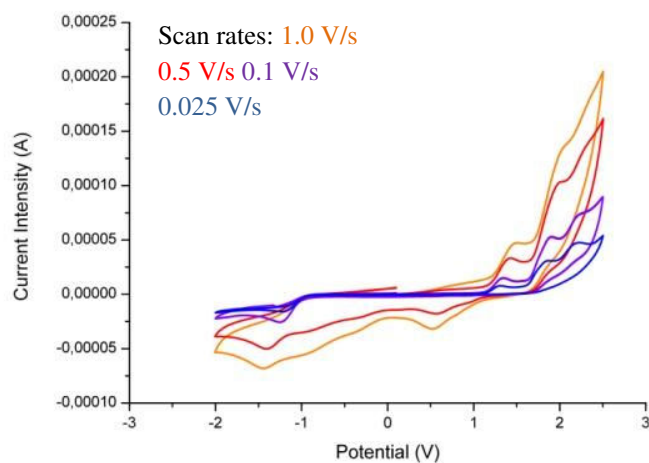
[Cu(IPr)(h)][PF₆] (79h)



X-Ray Diffraction

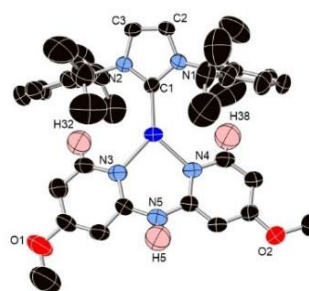
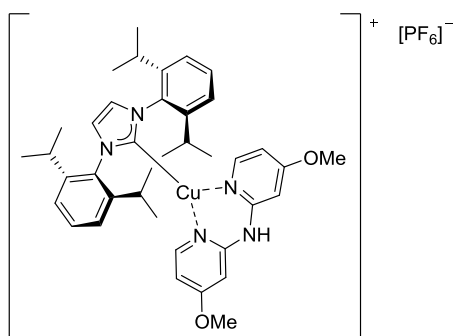


Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



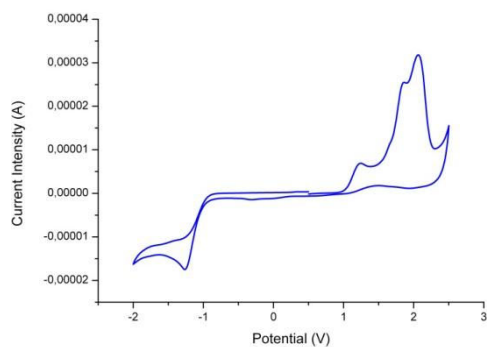
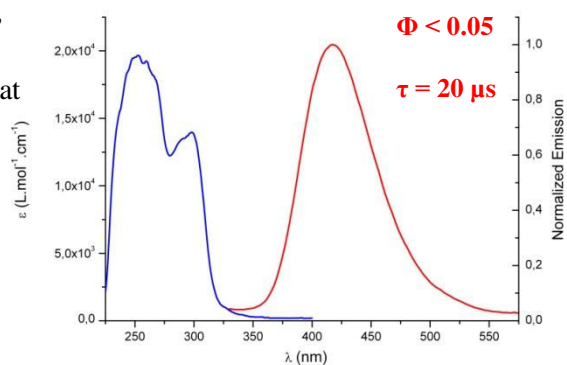
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(IPr)(i)][PF₆] (79i)

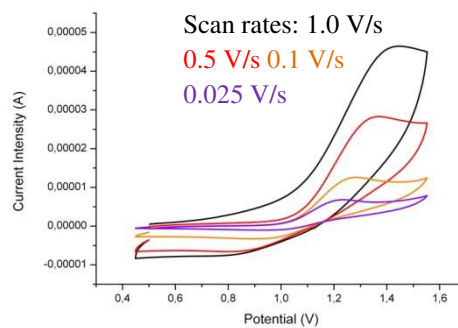


X-Ray Diffraction

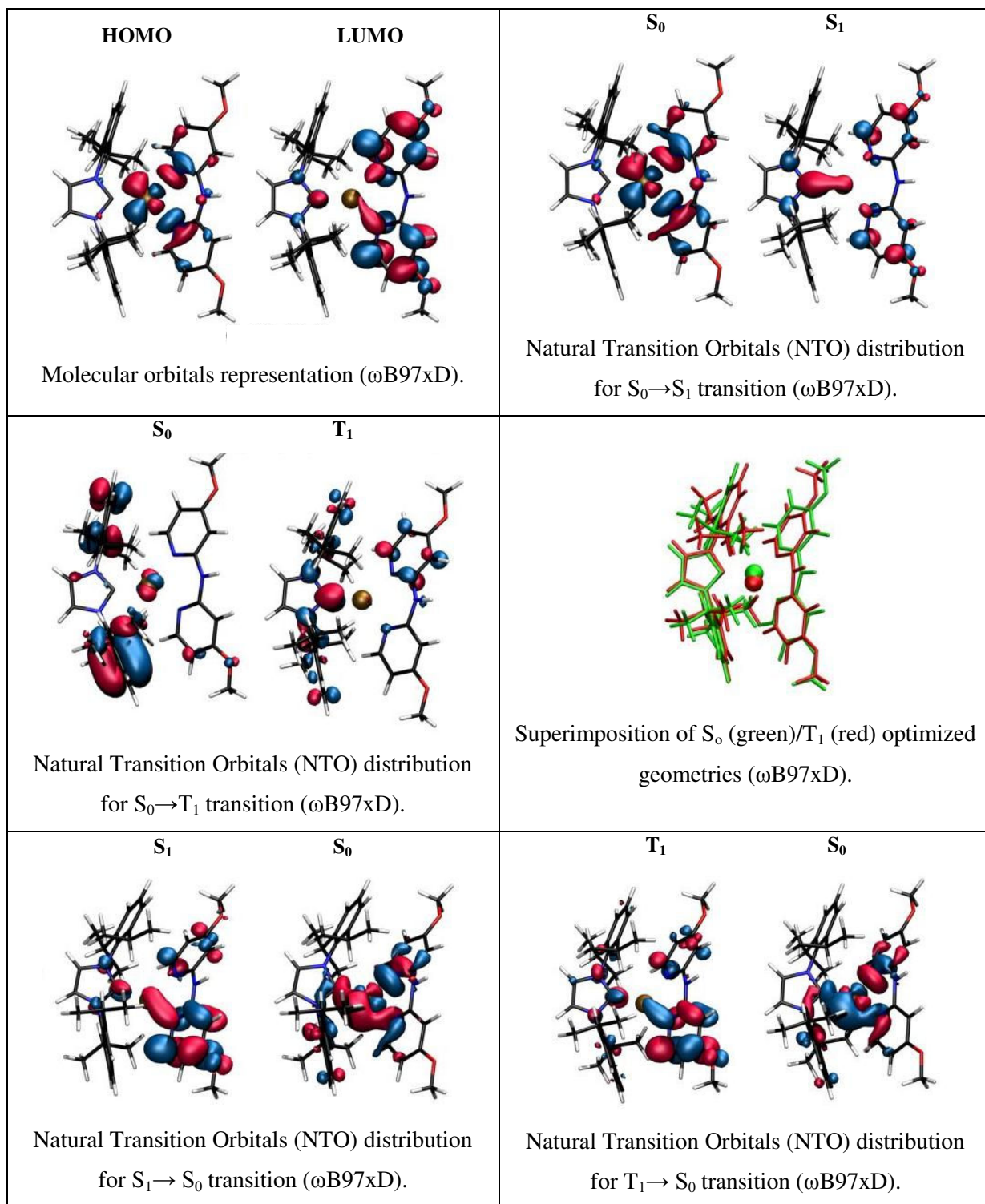
Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



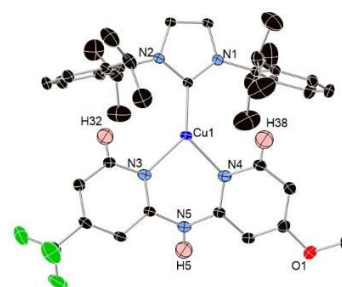
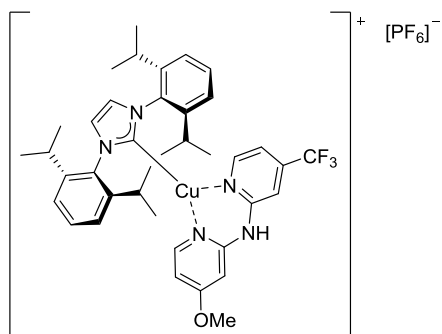
Cyclic voltamperometry (vs. SCE, scan rate 0.025 V/s).



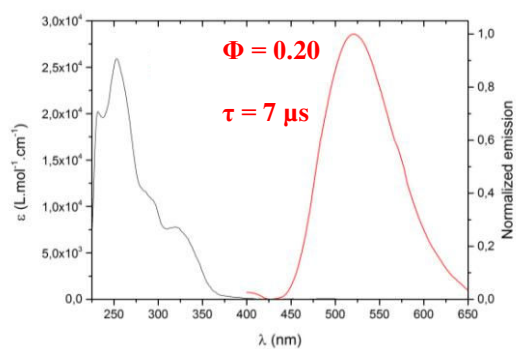
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



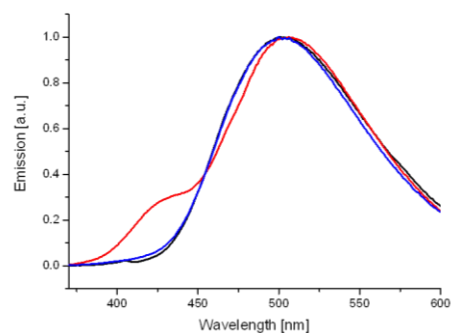
[Cu(IPr)(j)][PF₆] (79j)



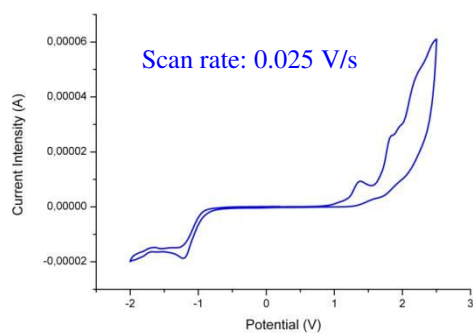
X-Ray Diffraction



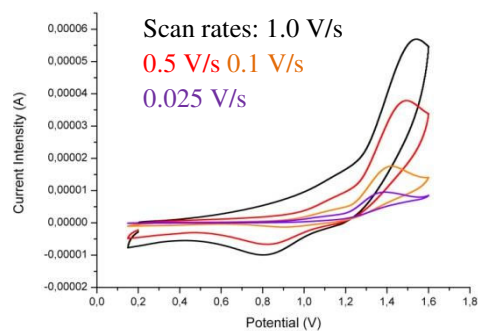
Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



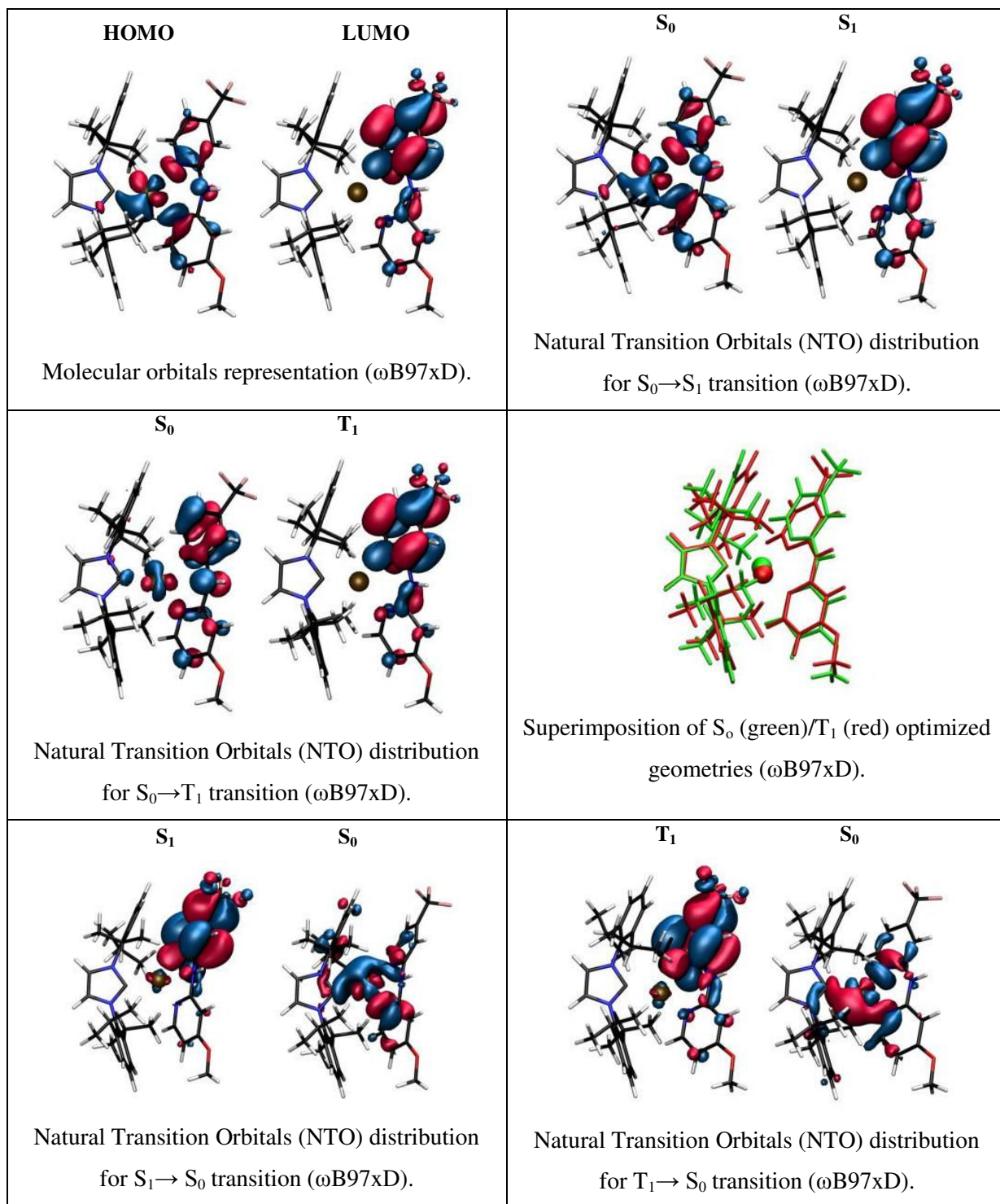
Emission spectra at 298 K (black and blue) and 77 K (red) (in solid state).



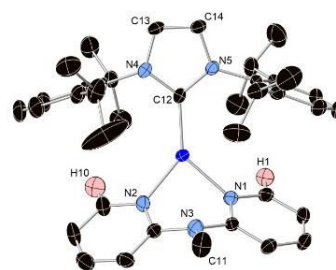
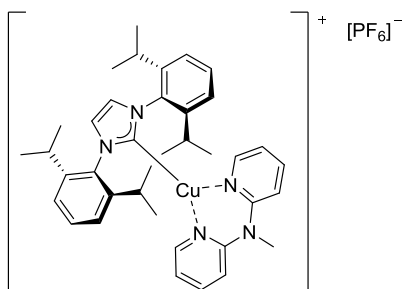
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



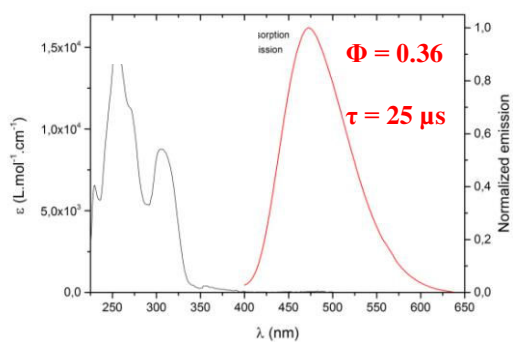
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



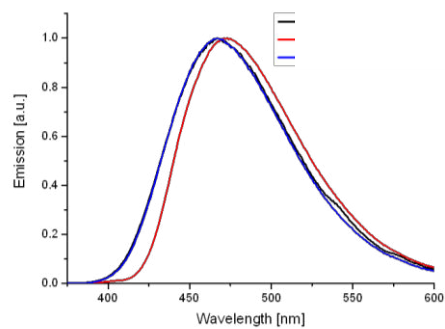
[Cu(IPr)(k)][PF₆] (79k)



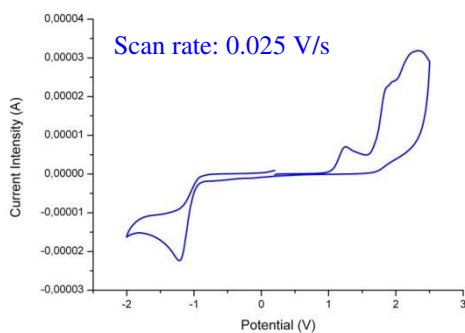
X-Ray Diffraction



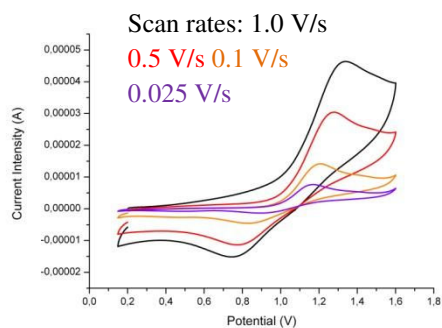
Absorption (in solution, blue) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



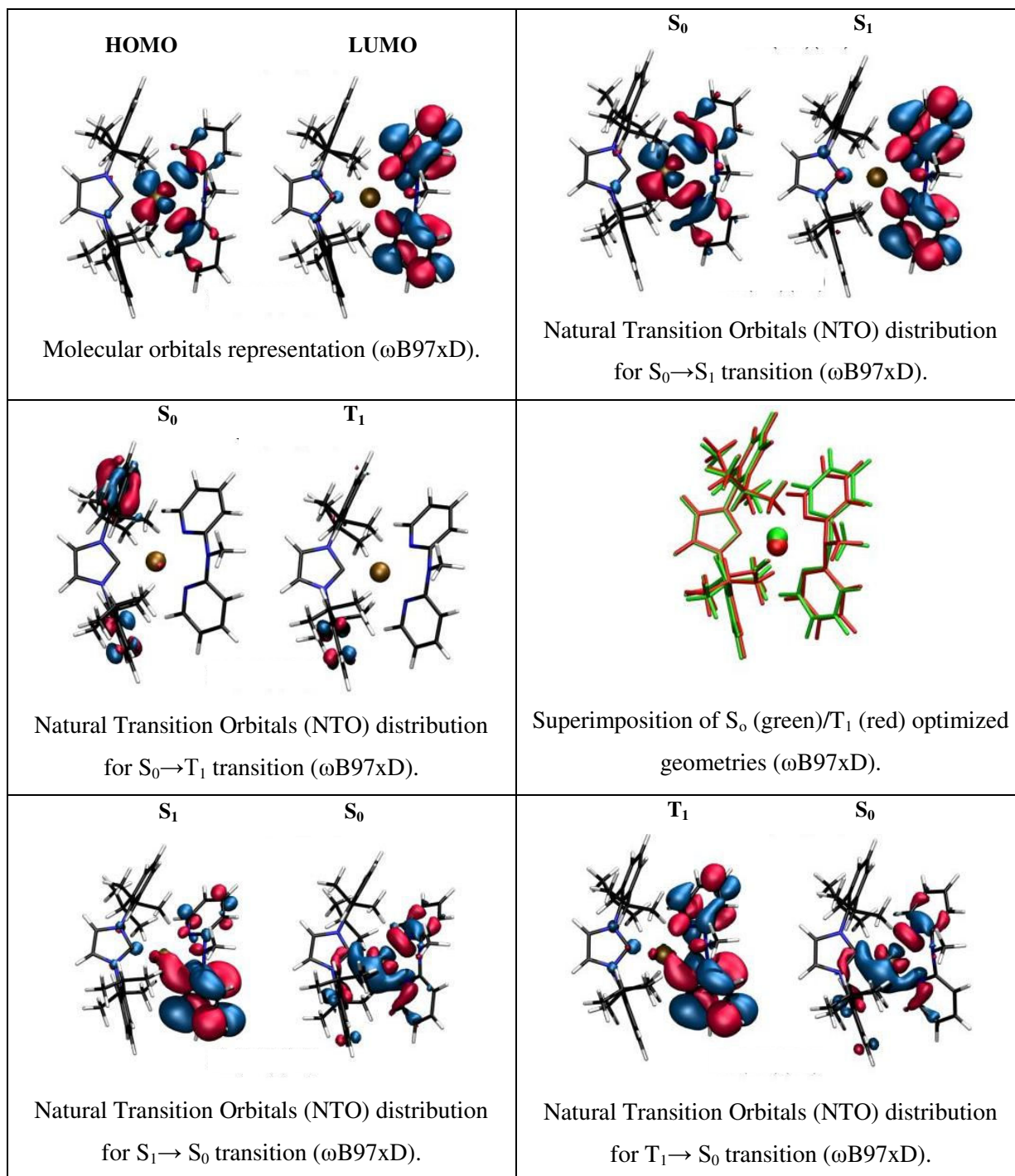
Emission spectra at 298 K (black and blue) and 77 K (red) (in solid state).



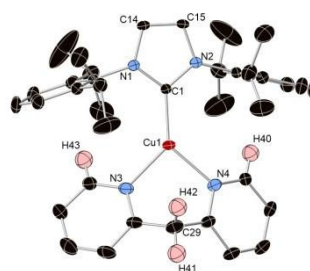
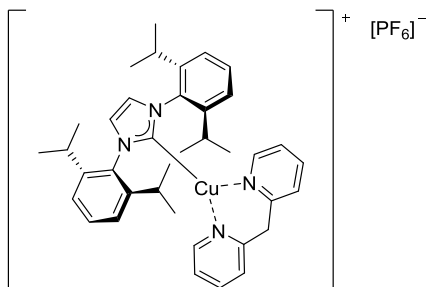
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



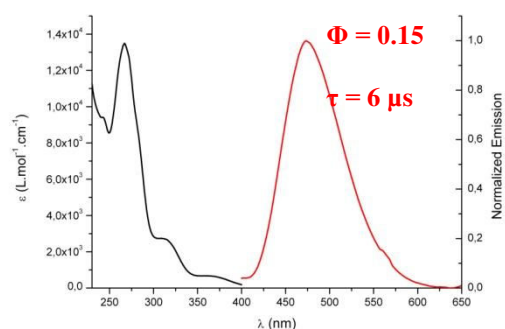
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



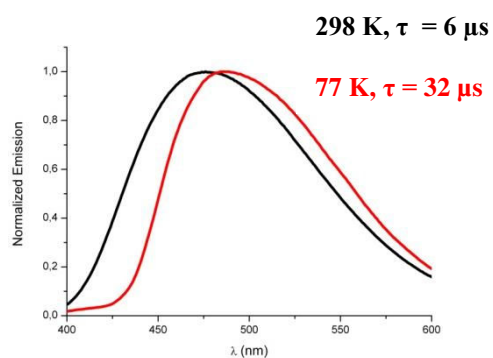
[Cu(IPr)(m)][PF₆] (79m)



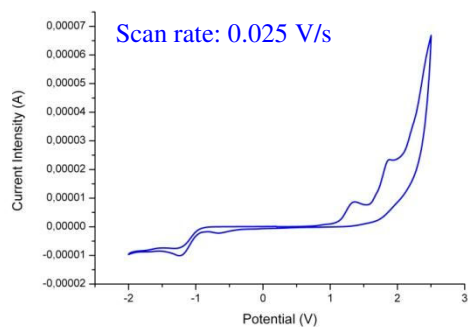
X-Ray Diffraction



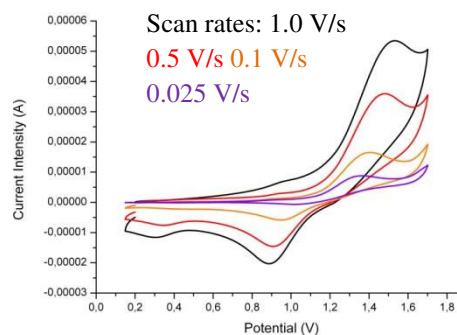
Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



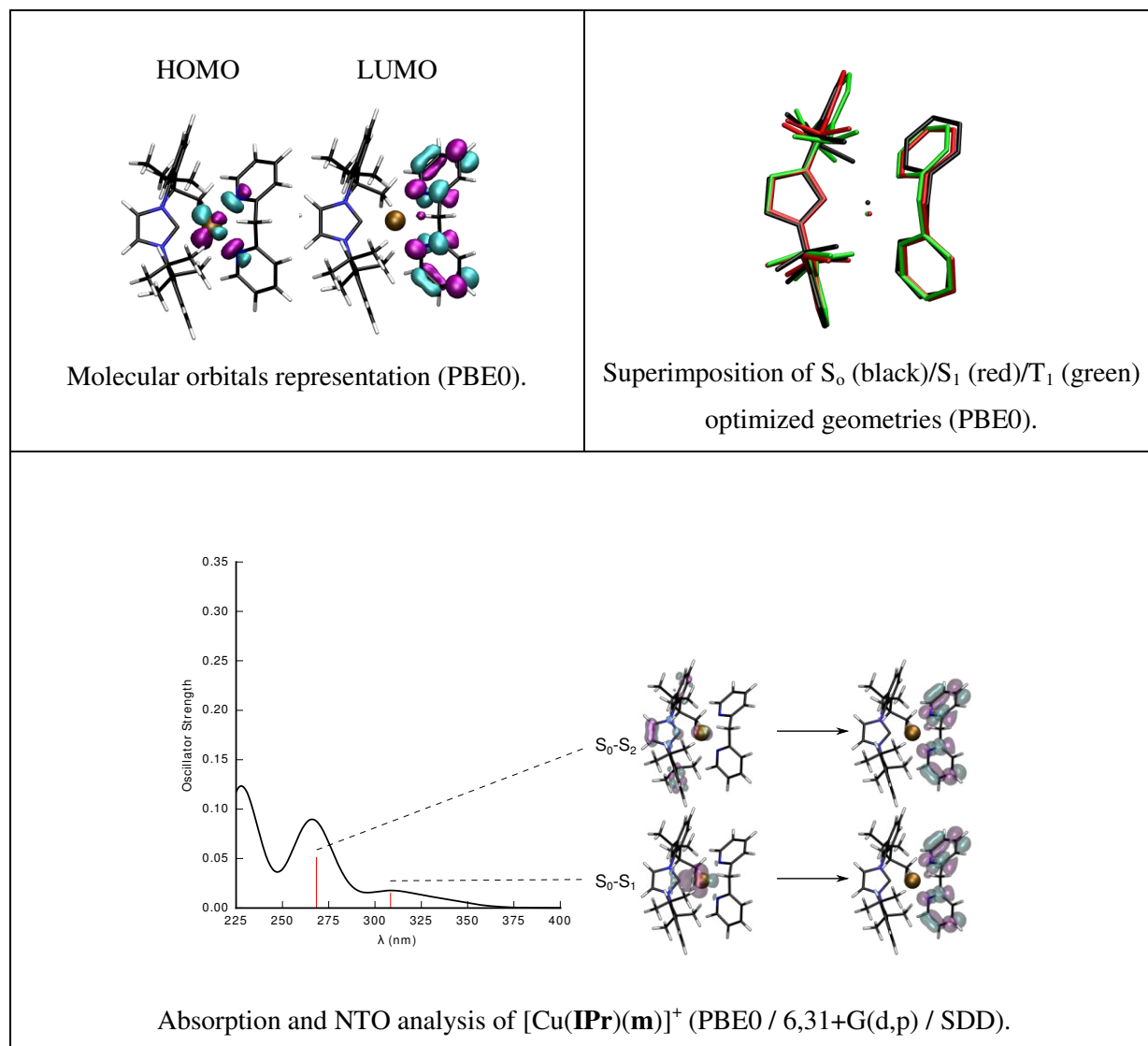
Emission spectra at 298 K (black) and 77 K (red) (in solid state).



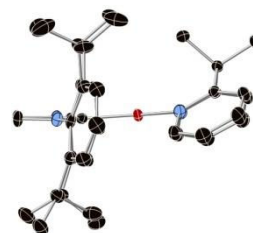
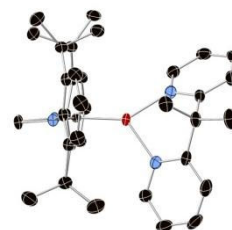
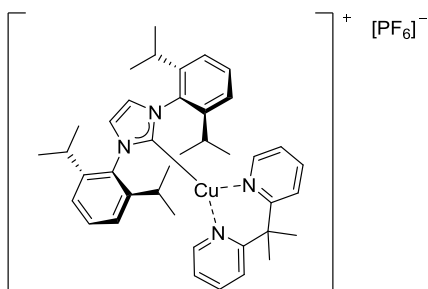
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



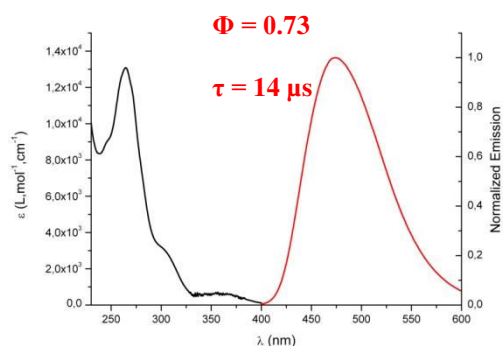
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



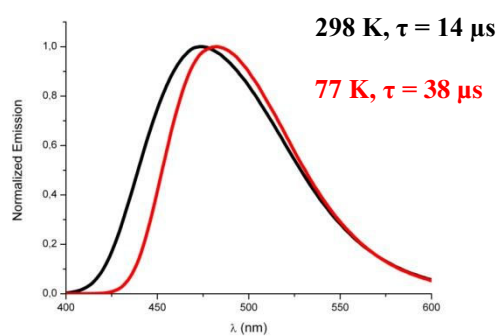
[Cu(IPr)(n)][PF₆] (79n)



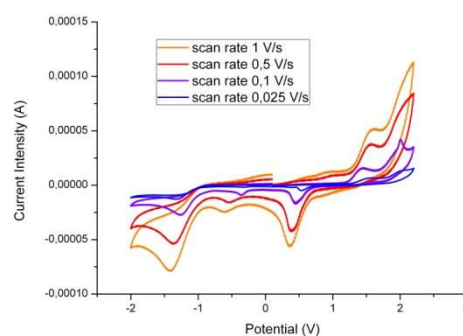
X-Ray Diffraction



Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



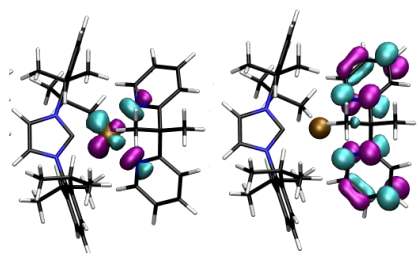
Emission spectra at 298 K (black) and at 77 K (red) (in solid state).



Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

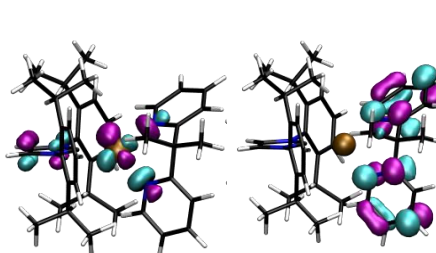
HOMO

LUMO

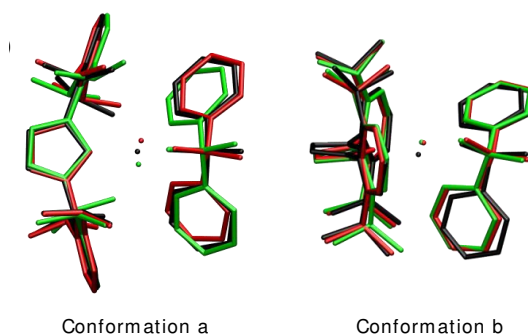


HOMO

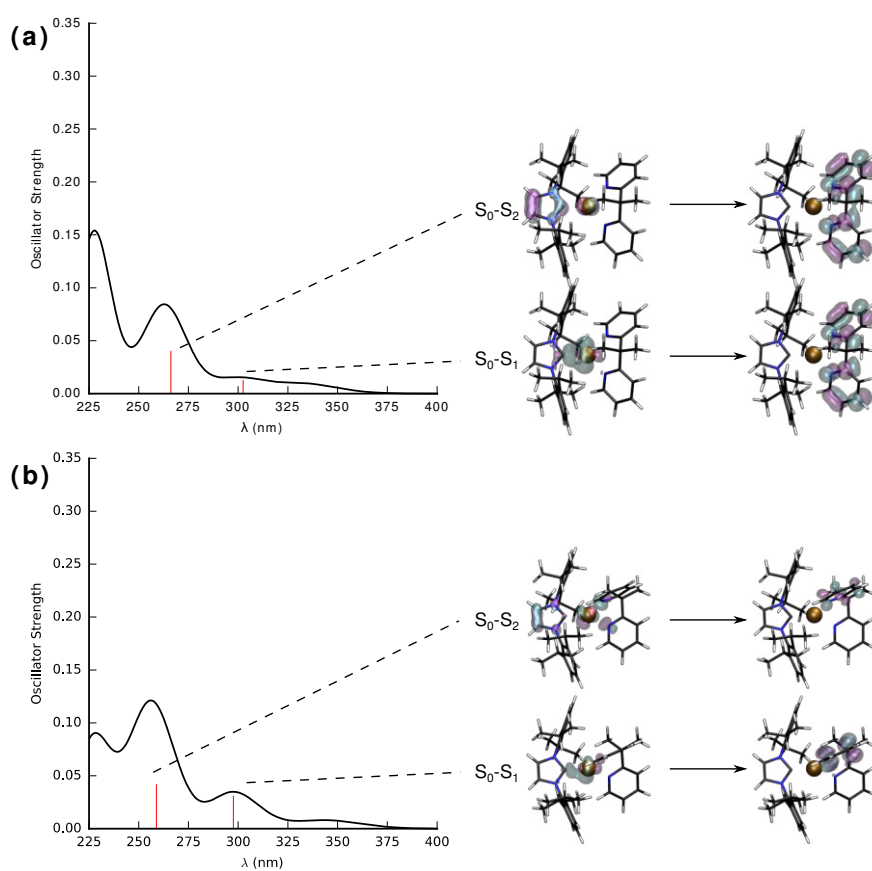
LUMO



Molecular orbitals representation (PBE0) conformation a (left) and b (right).

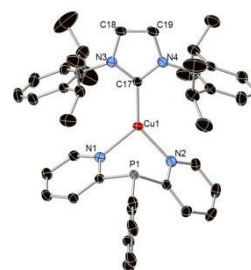
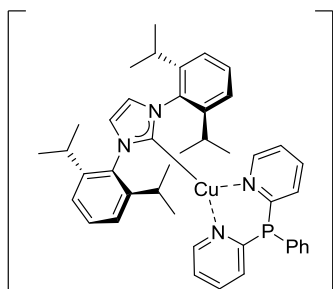


Superimposition of S_0 (black)/ S_1 (red)/ T_1 (green) optimized geometries (PBE0).

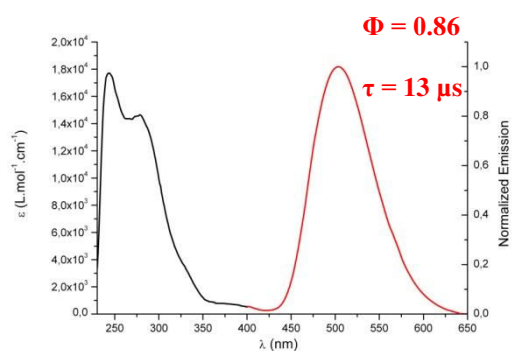


Absorption and NTO analysis of (a) $[Cu(IPr)(n)]^+$ (**79n-a**⁺) and (b) $[Cu(IPr)(n)]^+$ (**79n-b**⁺) (PBE0/6,31+G(d,p)/SDD).

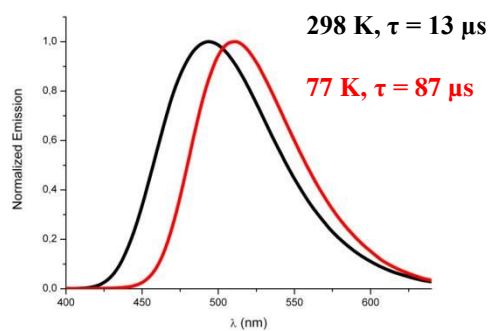
[Cu(IPr)(p)][PF₆] (79p)



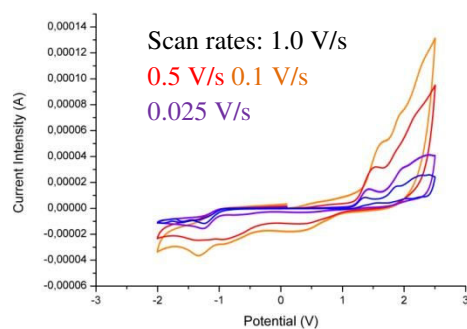
X-Ray Diffraction



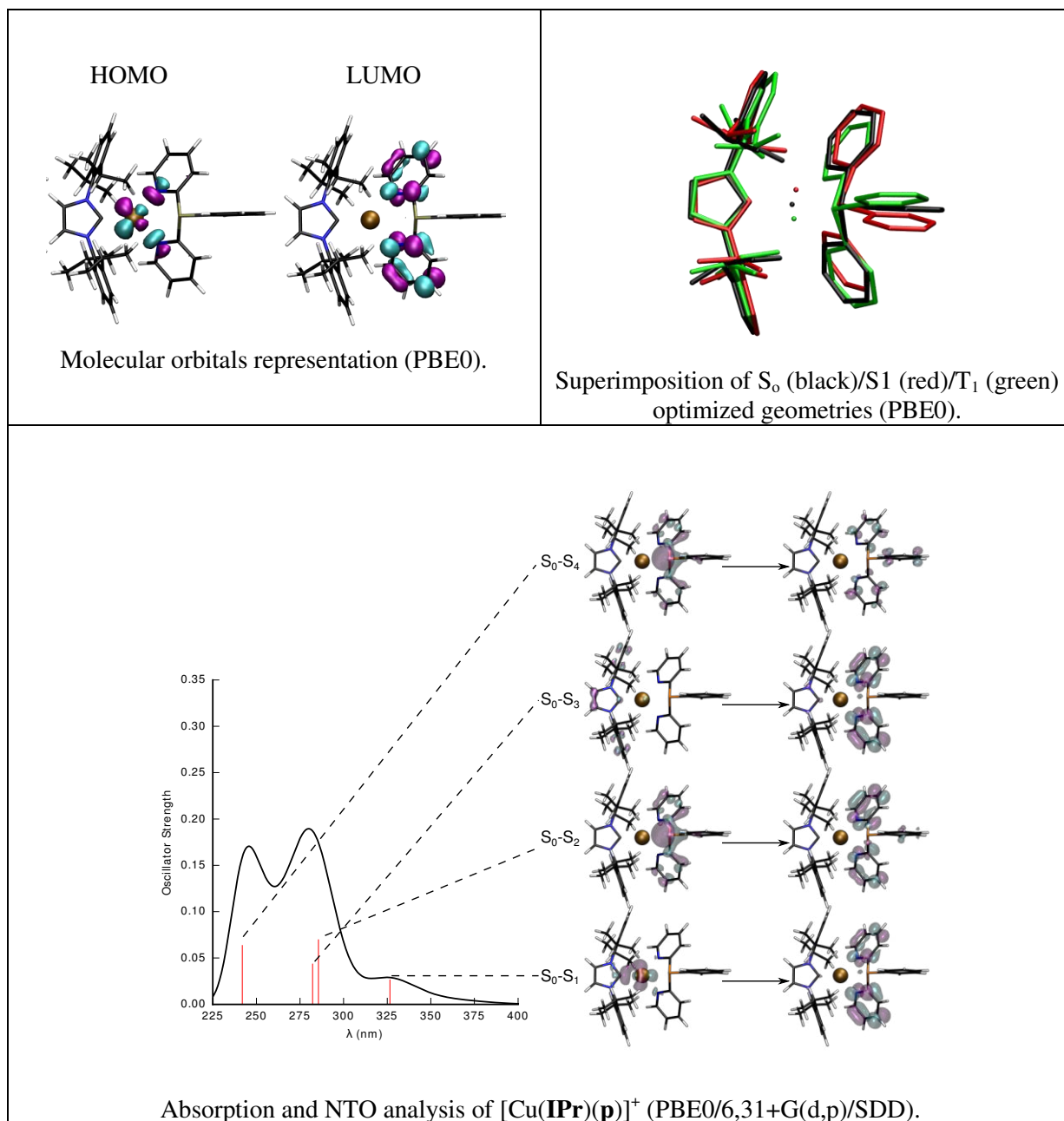
Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



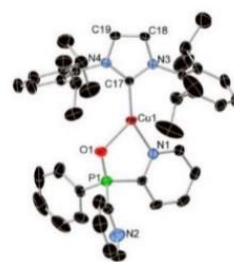
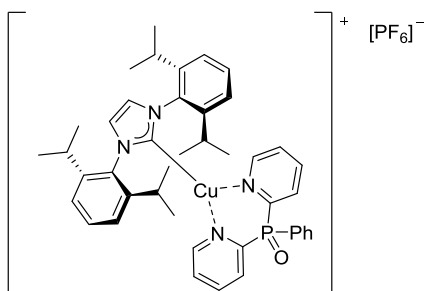
Emission spectra at 298 K (black) and 77 K (red) (in solid state).



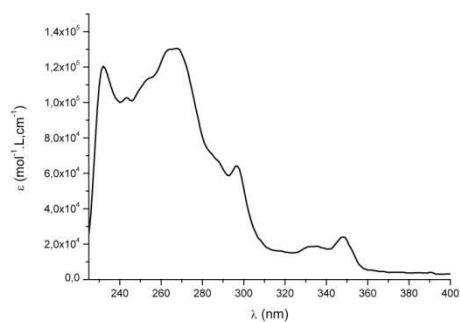
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



[Cu(IPr)(q)][PF₆] (79q)



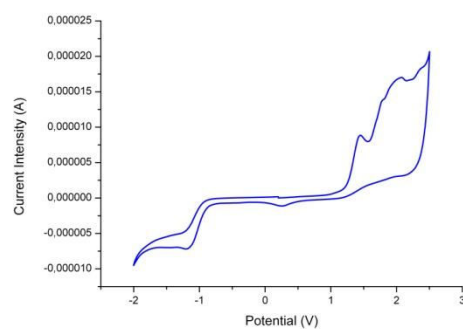
X-Ray Diffraction



Absorption spectra in solution at 298 K.

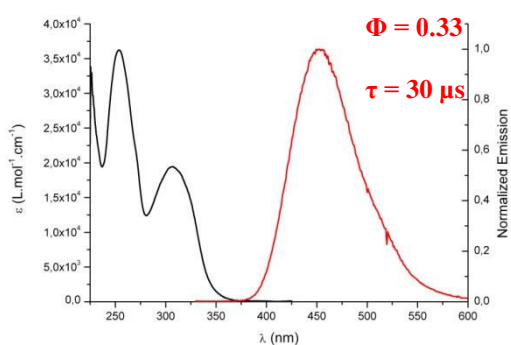
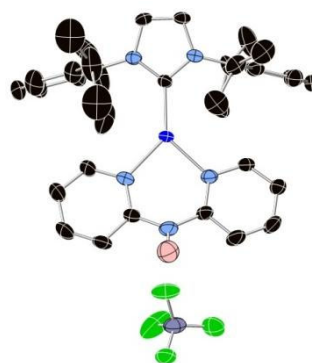
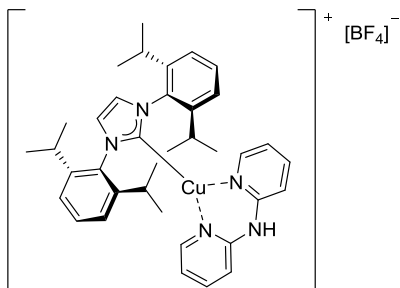
Emission properties at 298 K:

$$\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}, \Phi < 0.05$$

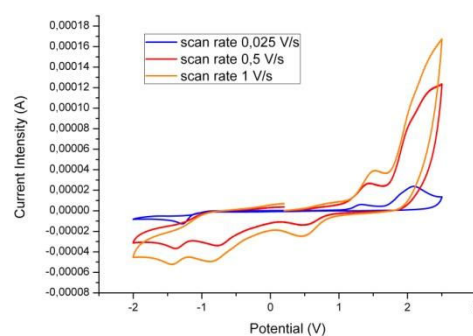


Cyclic voltammetry (vs. SCE, scan rate 0.025 V/s).

[Cu(IPr)(a)][BF₄] (105a)

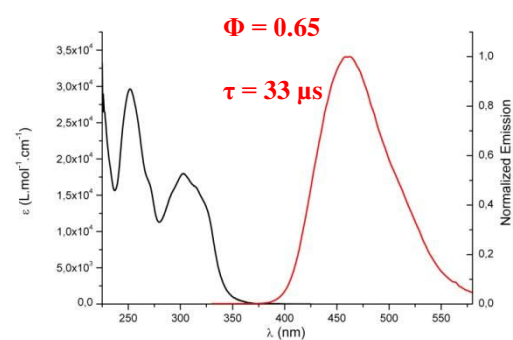
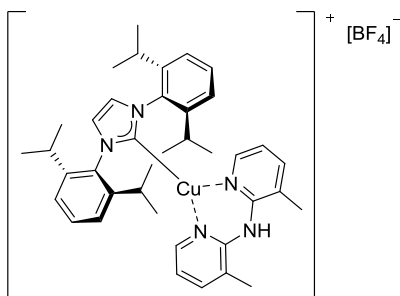


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



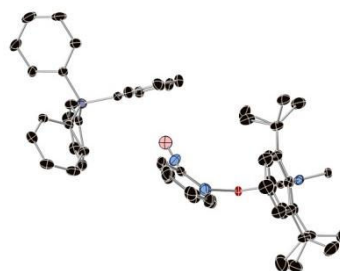
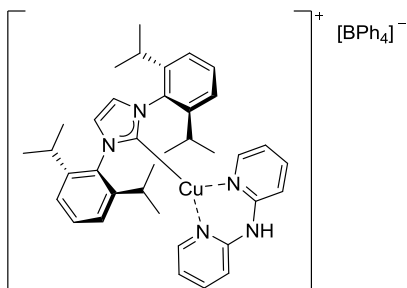
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(IPr)(b)][BF₄] (105b)

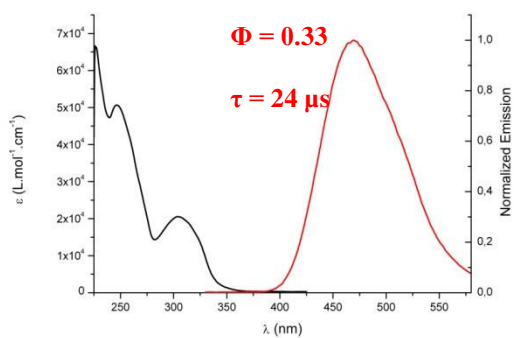


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

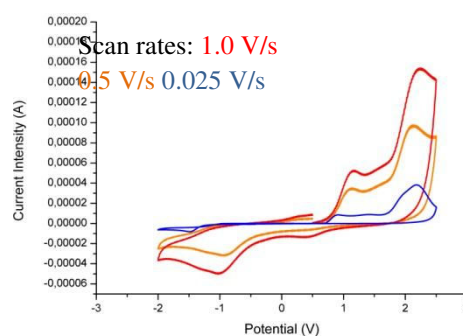
[Cu(IPr)(a)][BPh₄] (106a)



X-Ray Diffraction

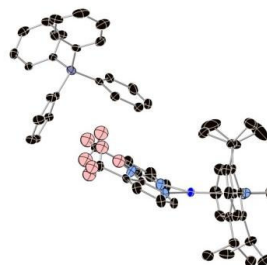
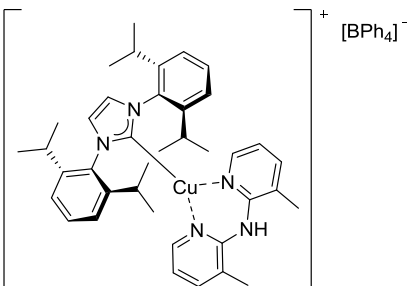


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



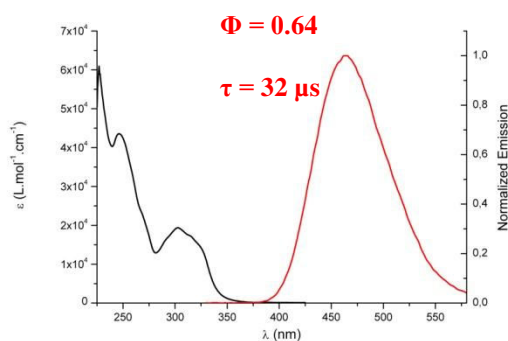
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(IPr)(b)][BPh₄] (106b)

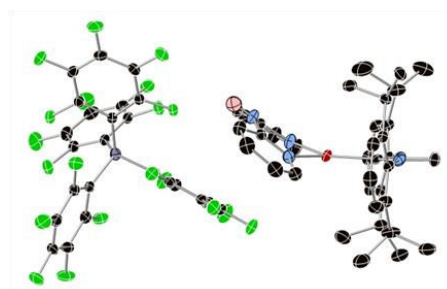
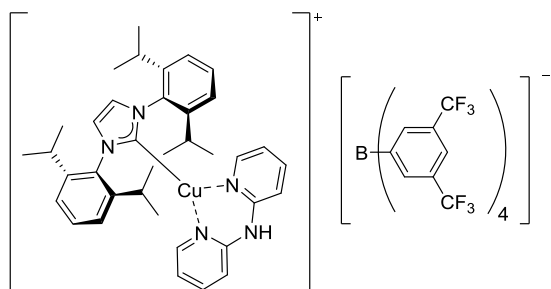


X-Ray Diffraction

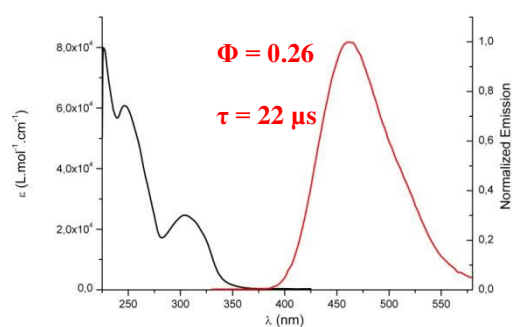
Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



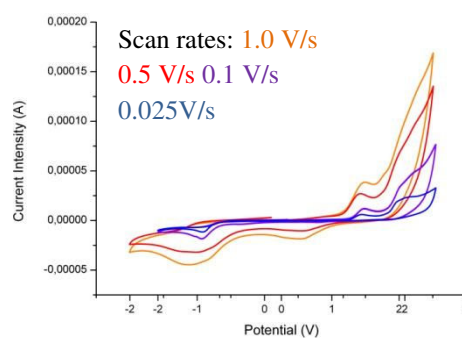
[Cu(IPr)(a)][BarfCF₃] (107a)



X-Ray Diffraction

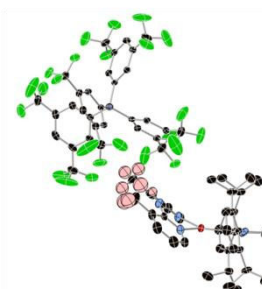
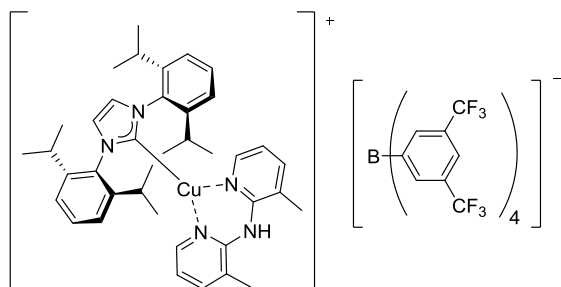


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



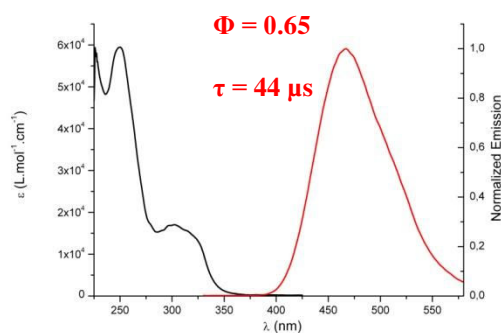
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(IPr)(b)][BarfCF₃] (107b)

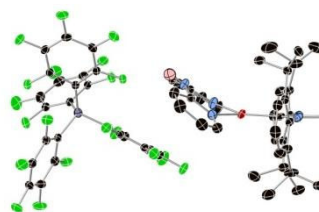
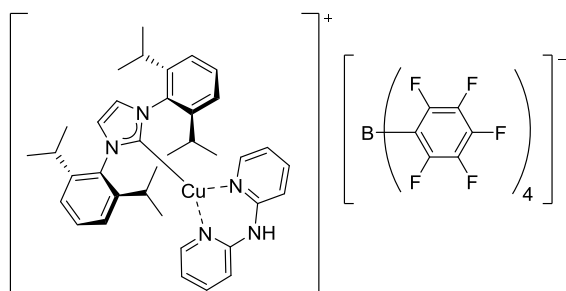


X-Ray Diffraction

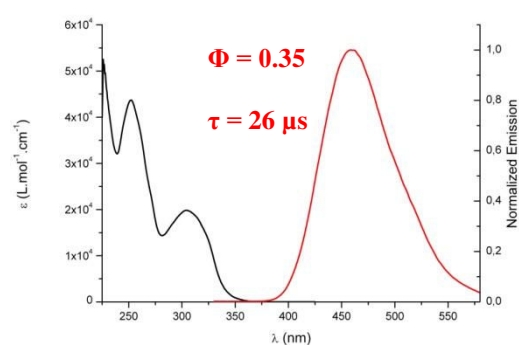
Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



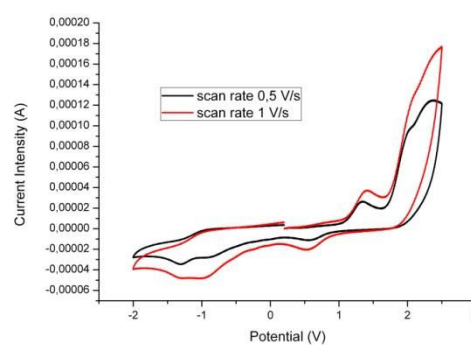
[Cu(IPr)(a)][BarfF₅] (108a)



X-Ray Diffraction

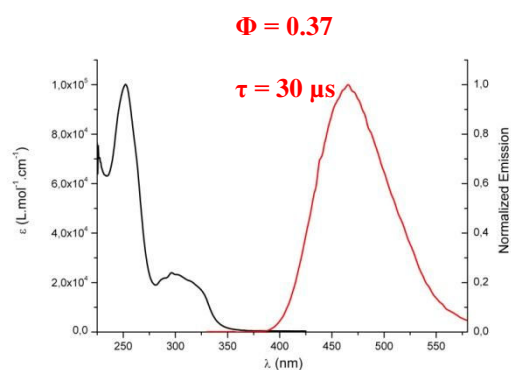
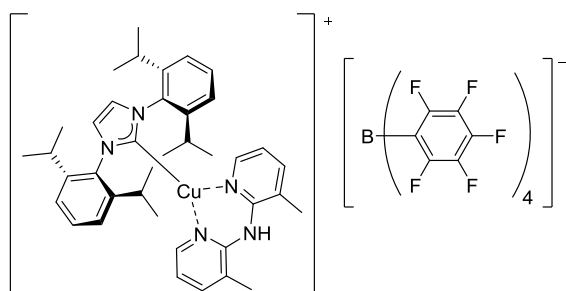


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

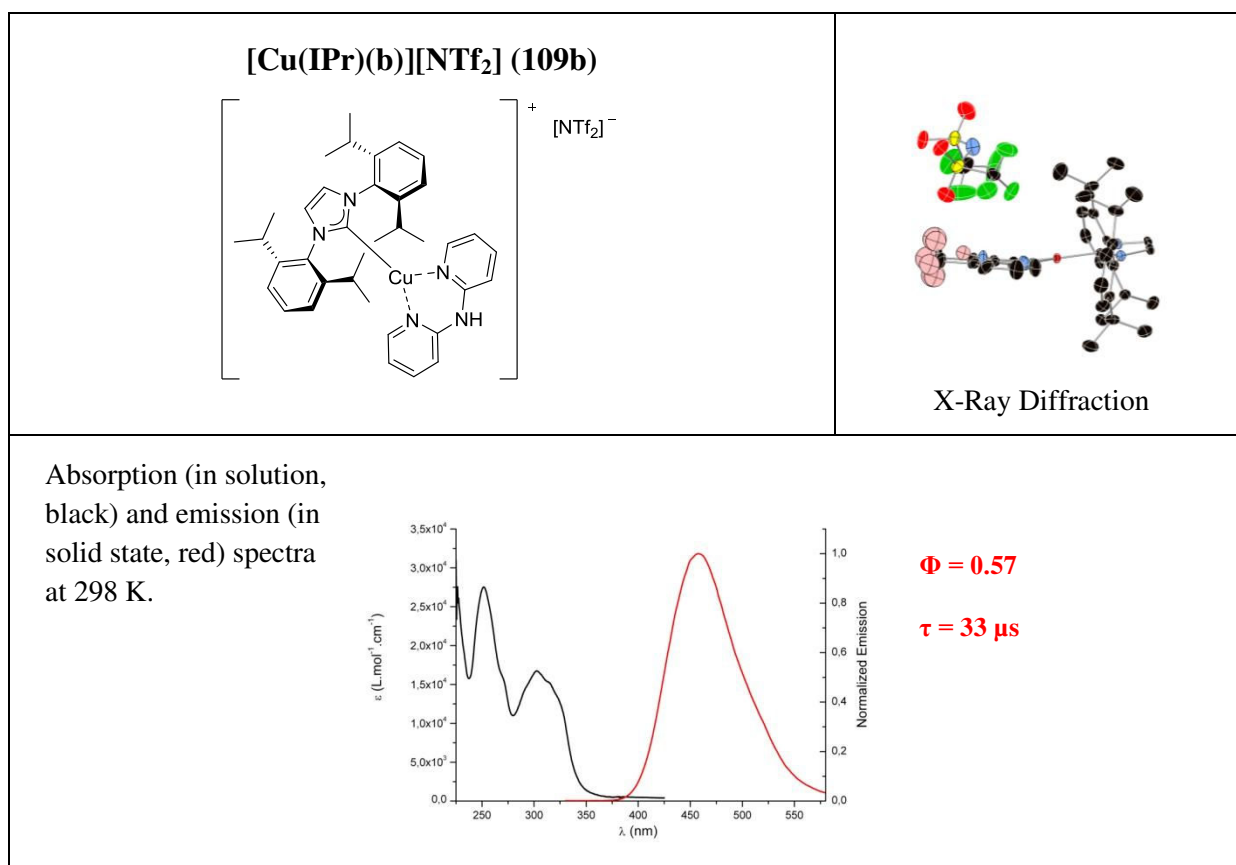
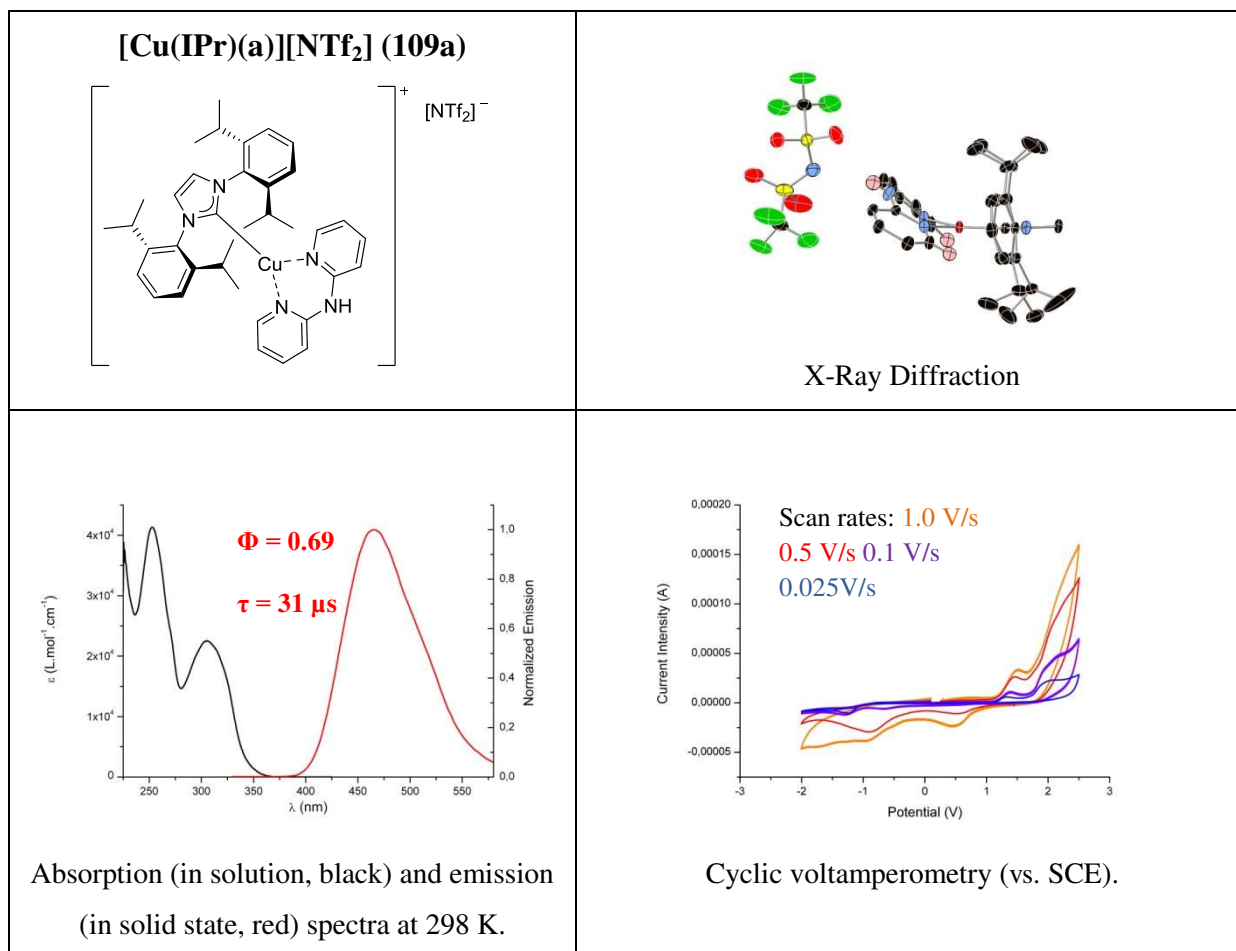


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

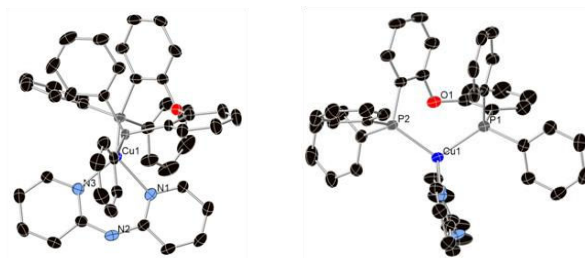
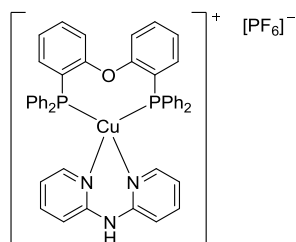
[Cu(IPr)(b)][BarfF₅] (108b)



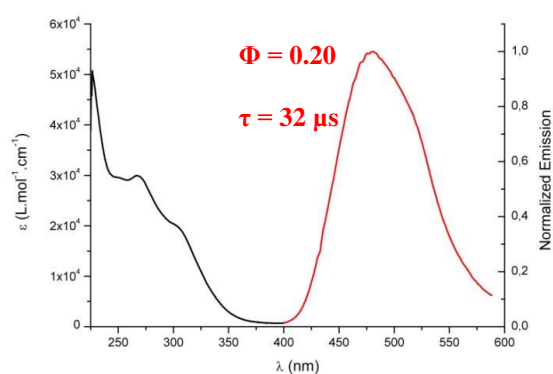
Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



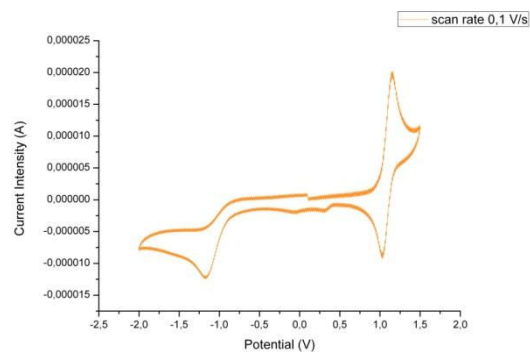
[Cu(POP)(a)][PF₆] (110a)



X-Ray Diffraction

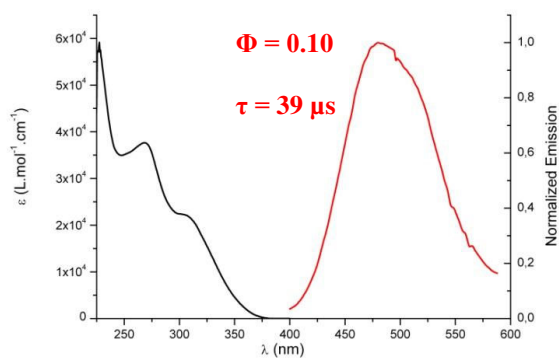
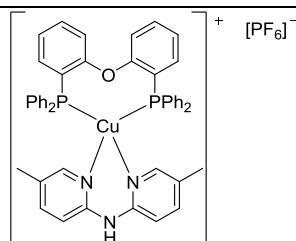


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

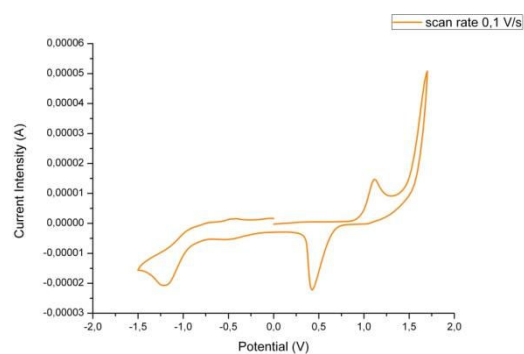


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(POP)(d)][PF₆] (110d)

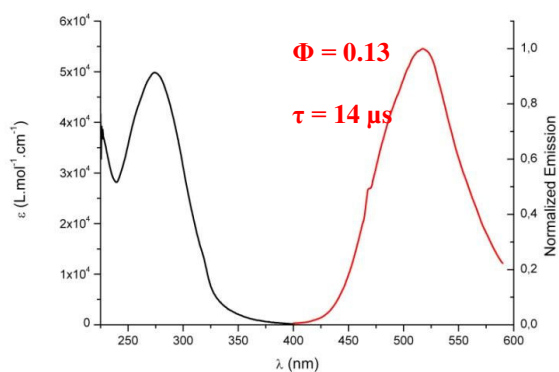
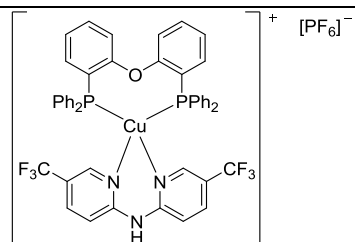


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

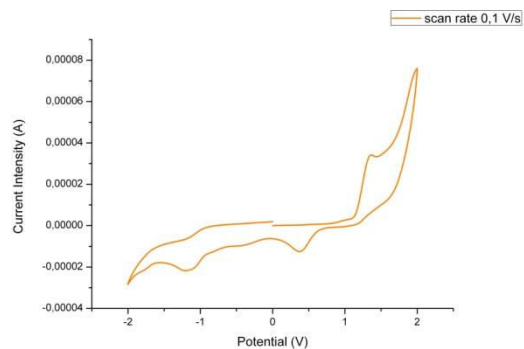


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(POP)(g)][PF₆] (110g)

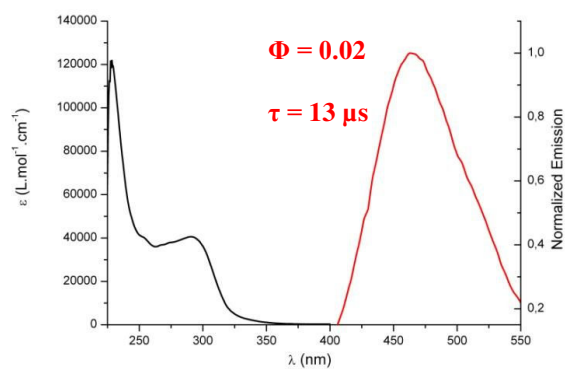
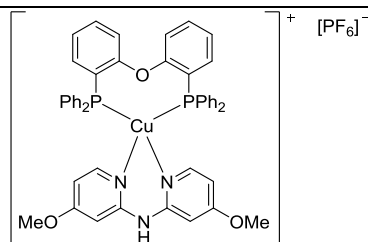


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

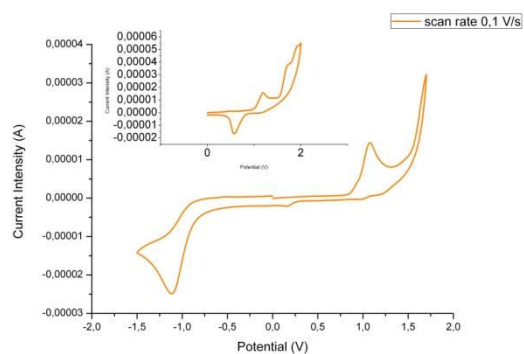


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

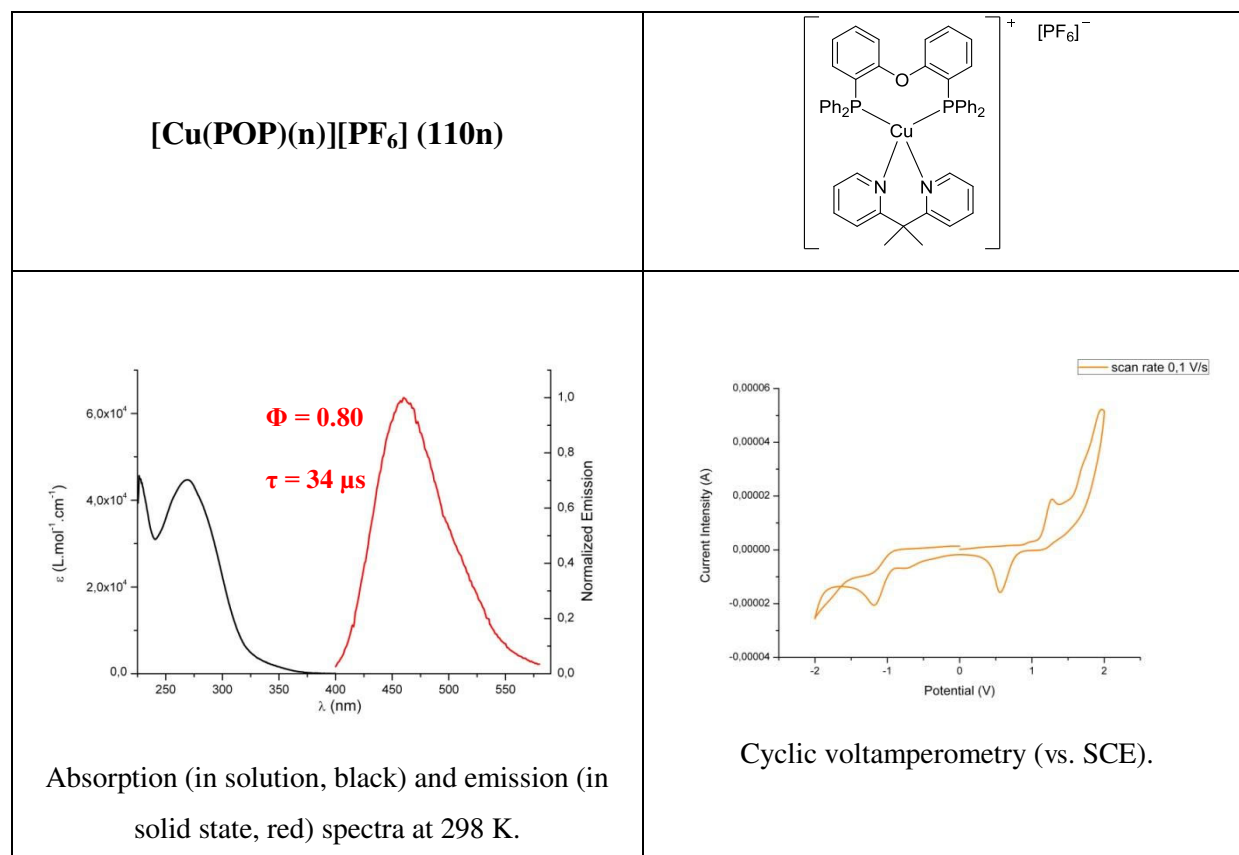
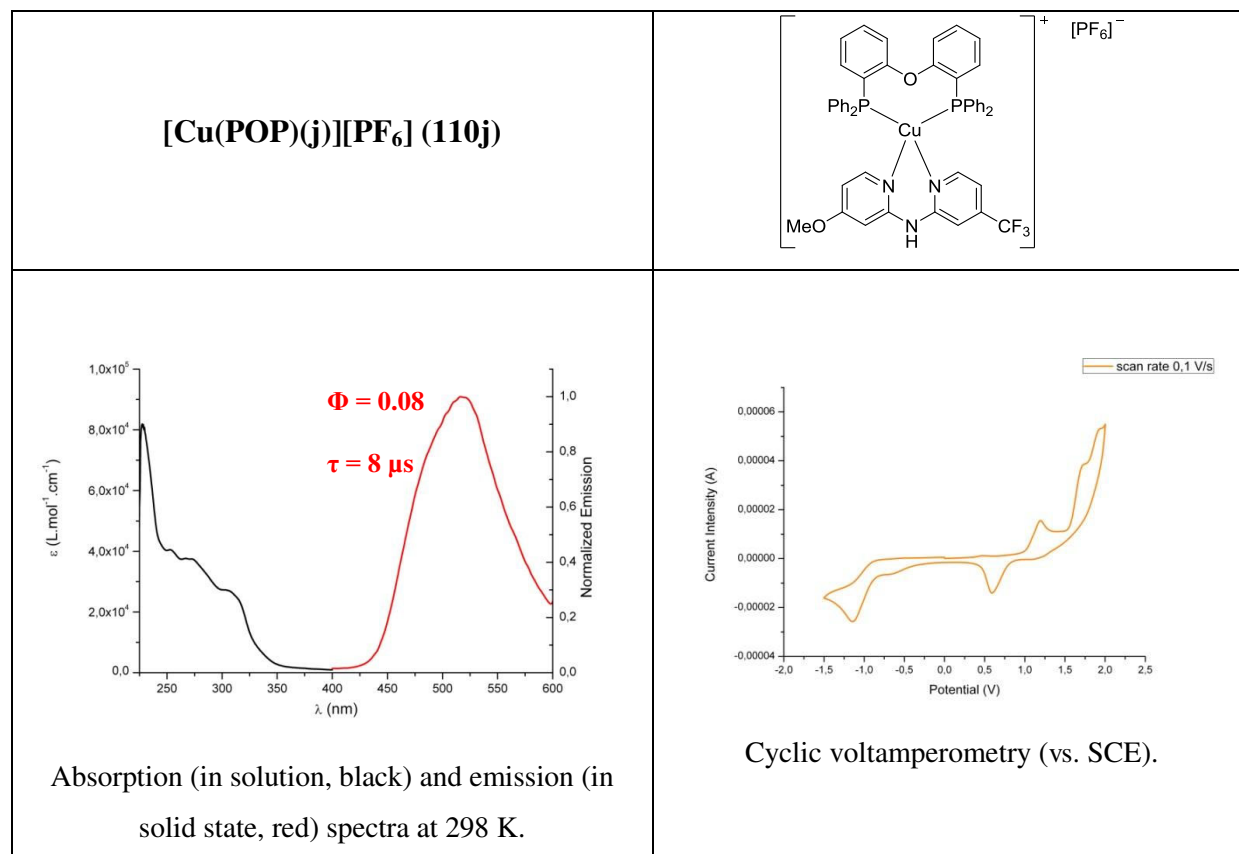
[Cu(POP)(i)][PF₆] (110i)



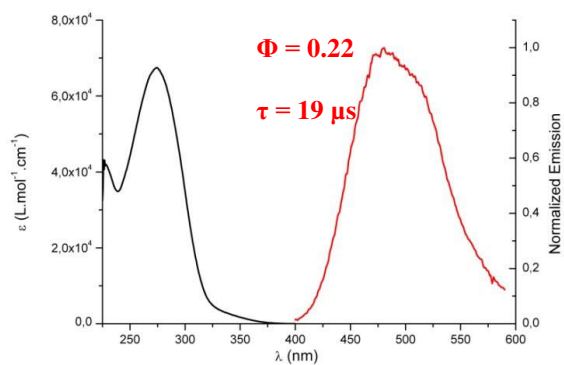
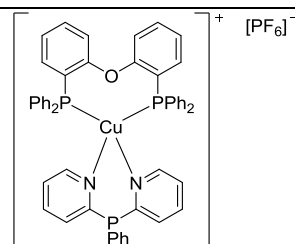
Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



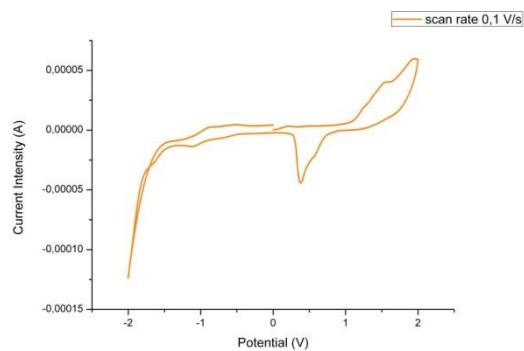
Cyclic voltamperometry (vs. SCE).



[Cu(POP)(p)][PF₆] (110p)

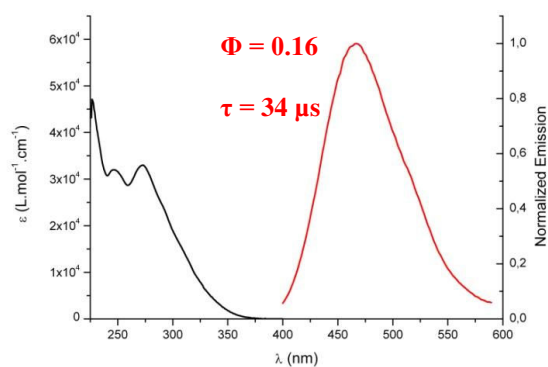
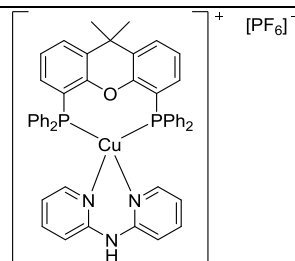


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

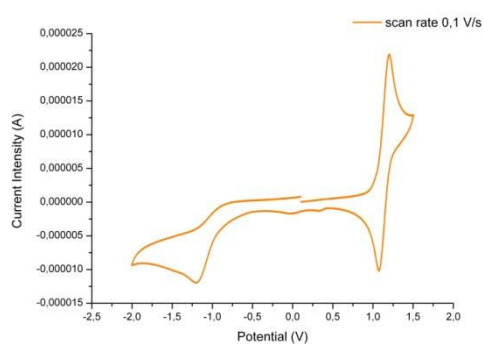


Cyclic voltamperometry (vs. SCE)

[Cu(XantPhos)(a)][PF₆] (111a)

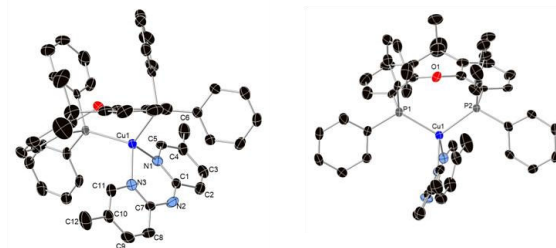
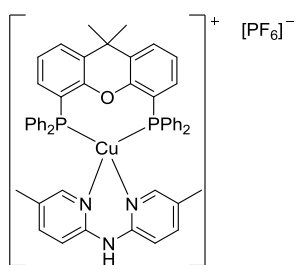


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

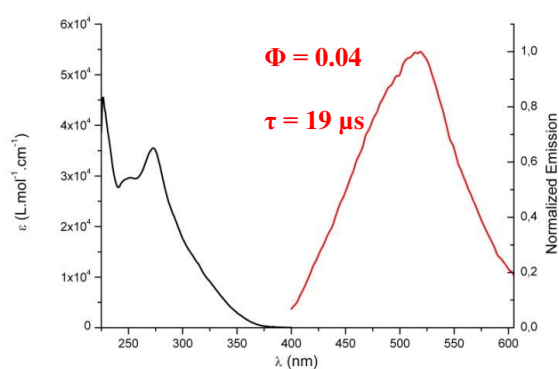


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

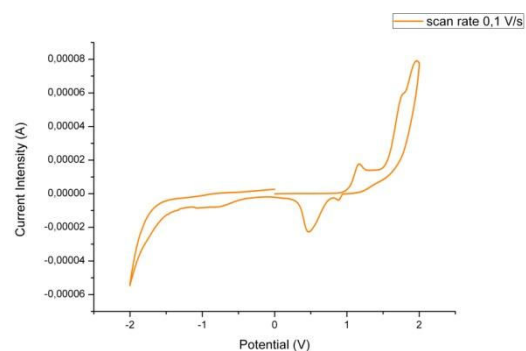
[Cu(XantPhos)(d)][PF₆] (111d)



X-Ray Diffraction

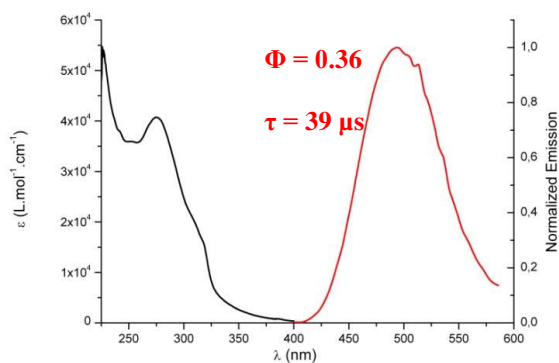
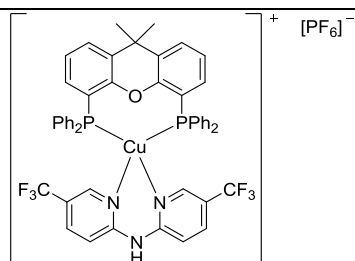


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

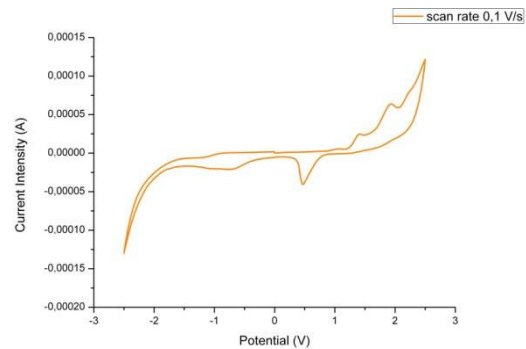


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(XantPhos)(g)][PF₆] (111g)

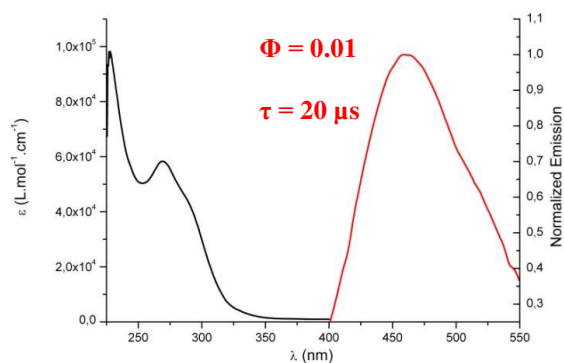
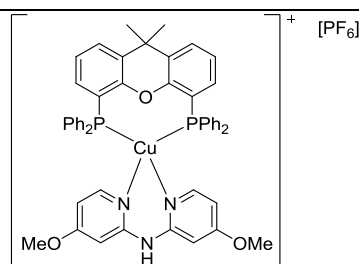


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

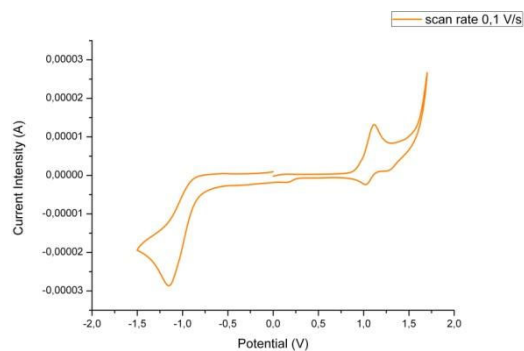


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(XantPhos)(i)][PF₆] (111i)

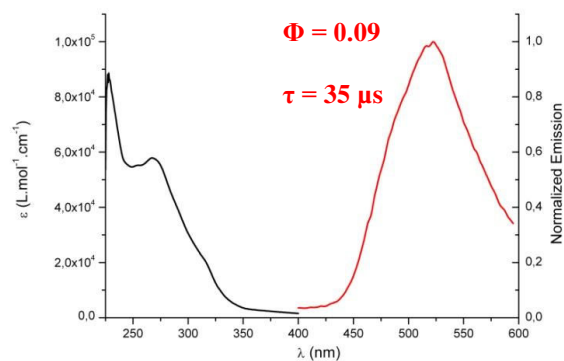
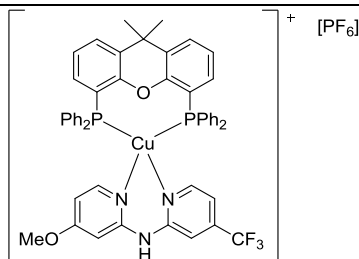


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

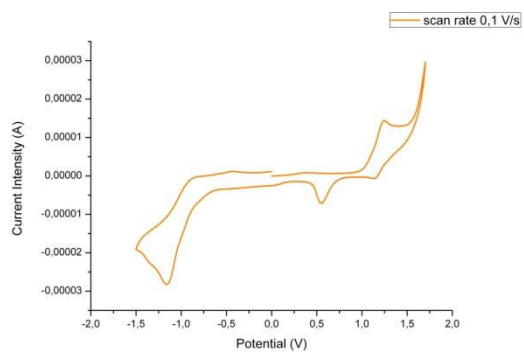


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(XantPhos)(j)][PF₆] (111j)

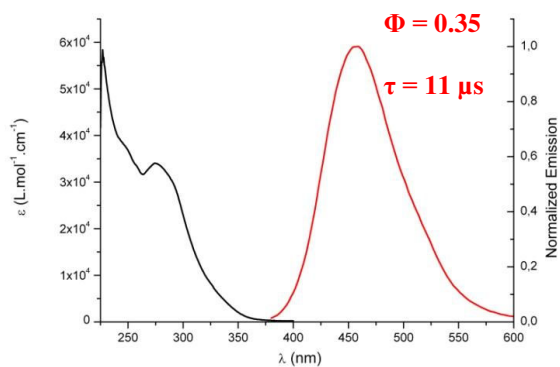
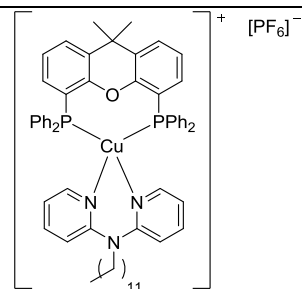


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

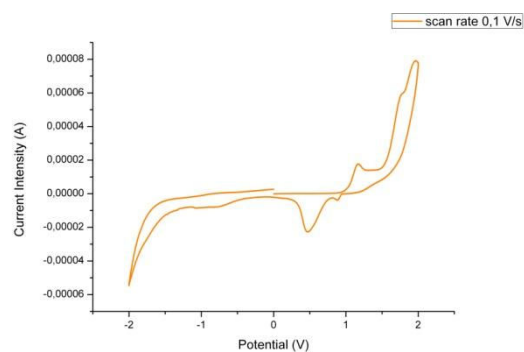


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(XantPhos)(l)][PF₆] (111l)

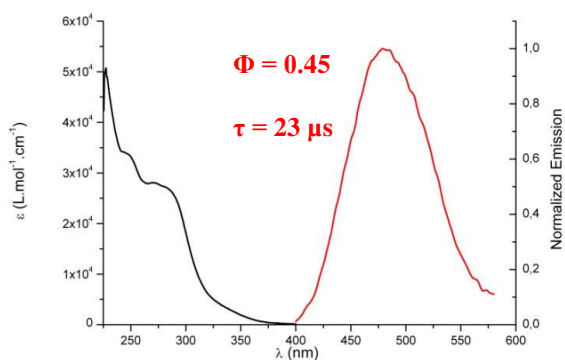
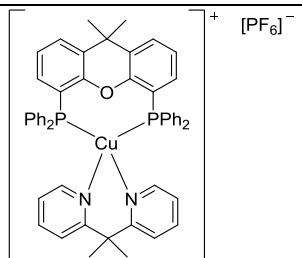


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

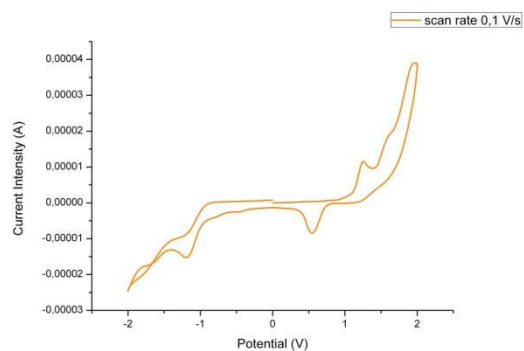


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(XantPhos)(n)][PF₆] (111n)

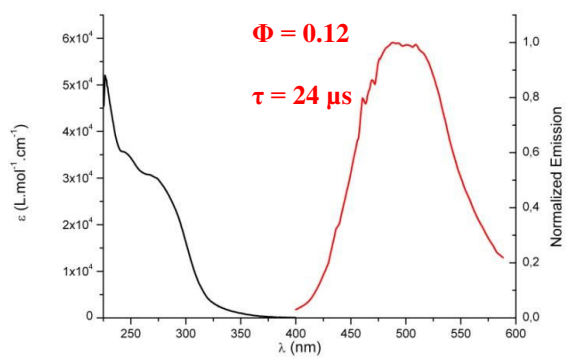
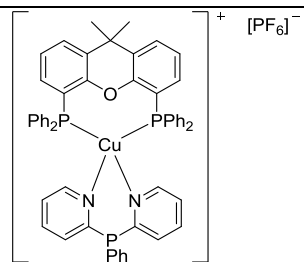


Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.

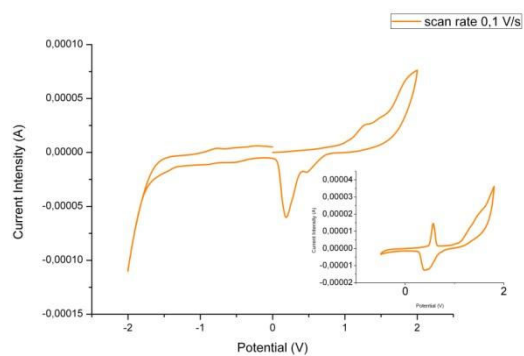


Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

[Cu(XantPhos)(p)][PF₆] (111p)



Absorption (in solution, black) and emission (in solid state, red) spectra at 298 K.



Cyclic voltamperometry (vs. SCE).

Part 8: Crystallographic details.

Table ES1. Crystallographic data of [Cu(NHC)(N[^]N)][X] complexes **101a-103a**.

	[Cu(^{Me} IPr)(a)][PF ₆]	[Cu(IPr ^{MeO})(a)][PF ₆]	[Cu(^{Me} IPr ^{MeO})(a)][PF ₆]
	(101a)	(102a)	(103a)
Formula	C ₃₉ H ₄₉ CuF ₆ N ₅ P, CH ₂ Cl ₂	C ₃₉ H ₄₉ CuF ₆ N ₅ O ₂ P	C ₄₁ H ₅₃ CuF ₆ N ₅ O ₂ P
M/g.mol ⁻¹	881.26	828.34	856.39
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Flack parameter			
Space group	Pnma	C 2/c	C 2/c
a/ Å	14.7051(6)	27.2839(9)	21.8506(6)
b/ Å	18.4222(7)	13.0191(4)	13.9457(4)
c/ Å	15.3575(6)	25.8111(8)	27.2161(8)
α/ °	90	90.00	90.00
β/ °	90	117.2230(12)	96.4260(10)
γ/ °	90	90.00	90.00
V/ Å ³	4160.4(3)	8152.8(5)	8241.2(4)
Z	4	8	8
μ / mm ⁻¹	0.754	0.642	0.637
ρ _{calcd} / g.cm ⁻³	1.407	1.350	1.380
λ(Mo K _α)/ mm ⁻¹	0.71073	0.71073	0.71073
T/ K	150(2)	150(2)	150(2)
No of reflections	42453	38327	45099
No of unique reflections	5324	10167	7778
R _{int}	0.0335	0.0297	0.0331
R1, wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0383, 0.1025	0.0541, 0.1487	0.0335, 0.0810
R1, wR ₂ (all data)	0.0453, 0.1076	0.0635, 0.1576	0.0395, 0.0839
GOF	1.037	1.033	1.045

Table ES2. Crystallographic data of [Cu(NHC)(N[^]N)][X] complexes **104a**, **79g** and **79i**.

	[Cu(^{Cl} IPr)(a)] [PF ₆]	[Cu(IPr)(g)] [PF ₆]	[Cu(IPr)(i)] [PF ₆]
	(104a)	(79g)	(79i)
Formula	C ₃₇ H ₄₃ Cl ₂ CuF ₆ N ₅ P, 2CH ₂ Cl ₂	C ₃₉ H ₄₃ CuF ₁₂ N ₃ P	C ₃₉ H ₄₉ CuF ₆ N ₅ O ₂ P
M/g.mol ⁻¹	1007.02	904.29	828.34
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Flack parameter			
Space group	C 2/c	P 2 ₁ /n	C 2/c
a/ Å	17.1708(7)	15.6210(7)	39.1885(10)
b/ Å	19.8436(8)	12.3465(5)	11.3554(3)
c/ Å	15.0379(7)	21.1831(7)	20.4130(5)
α/ °	90	90	90
β/ °	117.513(2)	93.409(2)	104.6500(10)
γ/ °	90	90	90
V/ Å ³	4544.4(3)	4078.2(3)	8788.5(4)
Z	4	4	8
μ / mm ⁻¹	0.928	0.665	0.595
ρ _{calcd} / g.cm ⁻³	1.472	1.473	1.252
λ(Mo K _α)/ mm ⁻¹	0.71073	0.71073	0.71073
T/ K	150(2)	150(2)	291(2)
No of reflections	45581	32146	45972
No of unique reflections	6290	9326	8834
R _{int}	0.0327	0.0256	0.0439
R1, wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0425, 0.0989	0.0406, 0.1067	0.0609, 0.1767
R1, wR ₂ (all data)	0.0521, 0.1051	0.0514 0.1131	0.1068, 0.1938
GOF	0.969	1.038	1.050

Table ES3. Crystallographic data of [Cu(NHC)(N[^]N)][X] complexes **79j** and **79k**.

	[Cu(IPr)(j)] [PF ₆]	[Cu(IPr)(k)] [PF ₆]
	(79j)	(79k)
Formula	C ₃₉ H ₄₆ CuF ₉ N ₅ OP	C ₃₈ H ₄₇ CuF ₆ N ₅ P, CHCl ₃
M/g.mol ⁻¹	866.32	901.68
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Flack parameter		
Space group	C 2/c	P2 ₁ /n
a/ Å	38.5295(8)	10.9223(6)
b/ Å	11.3630(2)	30.7961(19)
c/ Å	20.2769(4)	12.5703(9)
α/ °	90	90.00
β/ °	105.2020(10)	91.537(2)
γ/ °	90	90.00
V/ Å ³	8566.8(3)	4226(5)
Z	8	4
μ / mm ⁻¹	0.622	0.805
ρ _{calcd} / g.cm ⁻³	1.343	1.417
λ(Mo K _α)/ mm ⁻¹	0.71073	0.71073
T/ K	150(2)	150(2)
No of reflections	95824	16799
No of unique reflections	13125	7068
R _{int}	0.0365	0.0241
R1, wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0444, 0.1199	0.0512, 0.1178
R1, wR ₂ (all data)	0.0555, 0.1256	0.0646, 0.1247
GOF	1.046	1.085

Table ES4. Crystallographic data of complexes **79m-79q**.

	[Cu(IPr)(m)] [PF ₆] (79m)	[Cu(IPr)(n)] [PF ₆] (79n)	[Cu(IPr)(p)] [PF ₆] (79p)	[Cu(IPr)(q)] [PF ₆] (79q)
Formula	C ₃₈ H ₄₆ CuF ₆ N ₄ P, CH ₂ Cl ₂	C ₄₀ H ₅₀ CuF ₆ N ₄ P	C ₄₃ H ₄₉ CuF ₆ N ₄ P	C ₄₃ H ₄₉ CuF ₆ N ₄ OP
M/g.mol ⁻¹	852.22	795.35	861.34	877.34
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	triclinic	monoclinic
Flack parameter				
Space group	P 21/n	P-1	P -1	P2(1)/n
a/ Å	11.9181(4)	12.1745(2)	12.5935(4)	13.4152(4)
b/ Å	22.2680(7)	15.6675(3)	12.9583(4)	20.8692(6)
c/ Å	16.5821(5)	21.9362(4)	14.2805(4)	15.9761(5)
α/ °	90.00	70.3239(7)	106.9170(10)	90.00
β/ °	110.228(2)	86.6061(8)	90.2050(10)	103.6000(10)
γ/ °	90.00	84.5695(9)	106.9010(10)	90.00
V/ Å ³	4129.3(2)	3920.54(12)	2123.38(11)	4347.3(2)
Z	4	4	2	4
μ / mm ⁻¹	0.757	0.66	0.651	0.639
ρ _{calcd} / Mg.cm ⁻³	1.371	1.347	1.347	1.340
λ (Mo K _α)/ mm ⁻¹	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T/ K	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
No of reflections	60747	52846	14271	69462
No of unique reflections	12533	15238	8361	12663
R _{int}	0.0497, 0.1723	0.022	0.0169	0.0350
R1, wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0654,	0.0310, 0.0761	0.0334, 0.0950	0.0590, 0.1549
R1, wR ₂ (all data)	0.0915, 0.1851	0.0383, 0.0792	0.0384, 0.0980	0.0803, 0.1663
GOF	1.034	1.046	1.072	1.149

Table ES5. Crystallographic data of complexes **110a** and **111d**.

	[Cu(POP)(a)] [PF ₆] (110a)	[Cu(XantPhos)(d)] [PF ₆] (111d)
Formula	C ₄₆ H ₃₇ CuF ₆ N ₃ OP ₃	C ₅₁ H ₄₅ CuF ₆ N ₃ OP ₃ ·CHCl ₃
M/g.mol ⁻¹	918.23	1105.72
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Flack parameter		
Space group	P-1	P21/c
a/ Å	12.5672(3)	10.6105(9)
b/ Å	13.8653(3)	17.3896(15)
c/ Å	15.6258(3)	27.053(2)
α/ °	84.4350(10)	90.00
β/ °	86.1690(10)	92.504(3)
γ/ °	68.5570(10)	90.00
V/ Å ³	2520.91(10)	4986.8(7)
Z	2	4
μ / mm ⁻¹	0.584	0.760
<i>ρ</i> _{calc} / g.cm ⁻³	1.210	1.473
λ(Mo K _α)/ mm ⁻¹	0.71073	0.71073
T/ K	150(2)	150(2)
No of reflections	38990	9137
No of unique reflections	10999	?
R _{int}	0.0224	?
R1, wR2 (I > 2σ(I))	0.0488, 0.1525	0.0794, 0.2408
R1, wR2 (all)	0.0561, 0.1583	0.1252, 0.2582
GOF	1.120	0.985

Part 9: Computational details.

All the theoretical study on the complexes **79a-79k**, **101a-104a** was performed with a ω B97xD/6,31+G(d,p)/SDD level of theory.

Table ES6. Selected theoretical bond lengths, angles and CHELPG Cu(I) charges of optimized copper complexes at the S_0 state as well as.

Complex	Cu-C _{carbene} (Å)	Cu-N _{ligand} (Å)	N _{ligand} -Cu-N _{ligand} (°)	C _{carbene} -Cu-N _{central} (°)	Plan Angle (°)	Torsion Angle (°)	q(Cu) (e)
Cu(IPr)(a) 79a	1.917	2.089 2.091	88.935	158.09	21.91	-7.127 -0.814	0.440
Cu(^{Me} IPr)(a) 101a	1.914	2.094 2.094	88.636	157.47	22.53	-3.567 3.547	0.412
Cu(IPr ^{OMe})(a) 102a	1.916	2.091 2.094	88.547	156.66	23.34	-7.393 1.085	0.466
Cu(^{Me} IPr ^{OMe})(a) 103a	1.915	2.096 2.096	88.145	155.32	24.68	-5.171 5.169	0.475
Cu(^{Cl} IPr)(a) 104a	1.913	2.086 2.084	89.043	155.72	24.28	-13.628 -4.871	0.496
Cu(IPr)(f) 79f	1.913	2.095 2.095	88.047	154.92	25.08	-5.061 5.609	0.480
Cu(IPr)(g) 79g	1.912	1.982 2.016	88.385	154.95	25.06	-28.716 -15.758	0.387
Cu(IPr)(i) 79i	1.913	2.084 2.082	89.026	156.73	23.27	-6.739 0.090	0.459
Cu(IPr)(j) 79j	1.913	2.069 2.110	88.514	156.07	23.93	-6.533 1.706	0.443
Cu(IPr)(k) 79k	1.904	2.073 2.076	87.667	148.99	31.01	-9.375 -2.308	0.400

Table ES7. Selected theoretical bond lengths and angles of optimized copper complexes at (a) the S_1 state and (b) T_1 state including S_1 - T_1 geometry root-mean squared-deviations.

(a)

Complex	Cu-C _{carbene} (Å)	Cu-N _{ligand} (Å)	N _{ligand} -Cu-N _{ligand} (°)	C _{carbene} -Cu-N _{central} (°)	Plan Angle (°)	Torsion Angle (°)
Cu(IPr)(a) 79a	1.974	1.858 2.000	92.080	147.579	32.421	21.601 23.547
Cu(^{Me} IPr)(a) 101a	1.974	1.862 1.995	92.105	146.189	33.811	18.344 17.623
Cu(IPr ^{OMe})(a) 102a	1.970	2.011 1.860	91.590	145.408	34.592	-15.537 -16.415
Cu(^{Me} IPr ^{OMe})(a) 103a	1.974	2.023 1.864	91.561	142.321	37.679	6.992 -1.895
Cu(^{Ct} IPr)(a) 104a	1.973	1.857 1.994	91.720	145.273	34.727	18.405 18.997
Cu(IPr)(f) 79f	1.968	1.868 1.998	92.157	144.895	35.105	25.092 18.403
Cu(IPr)(g) 79g	1.968	1.976 1.895	93.041	143.666	36.334	-18.806 -28.509
Cu(IPr)(i) 79i	1.902	1.976 1.932	91.402	139.865	40.135	-19.460 -18.974
Cu(IPr)(j) 79j	1.972	1.864 2.005	90.940	139.433	40.567	-3.338 -15.132
Cu(IPr)(k) 79k	1.957	1.995 1.868	89.672	140.457	39.543	-9.981 -1.826

(b)

Complex	Cu-C _{carbene} (Å)	Cu-N _{ligand} (Å)	N _{ligand} -Cu-N _{ligand} (°)	C _{carbene} -Cu-N _{central} (°)	Plan Angle (°)	Torsion Angle (°)	RMSD(T ₁ /S ₁)
Cu(IPr)(a) 79a	1.977	1.880 1.968	92.878	151.168	28.832	25.554 28.679	0.131
Cu(^{Me} IPr)(a) 101a	1.956	1.973 1.900	91.290	145.469	34.531	-14.212 -4.073	0.708
Cu(IPr ^{OMe})(a) 102a	1.976	1.973 1.884	92.494	149.210	30.790	-22.098 -23.079	0.202
Cu(^{Me} IPr ^{OMe})(a) 103a	1.978	1.972 1.894	92.391	147.804	32.196	-12.737 -17.738	0.541
Cu(^{Cl} IPr)(a) 104a	1.991	1.899 1.954	92.856	146.326	33.674	-8.515 -23.907	0.982
Cu(IPr)(f) 79f	1.972	1.891 1.963	92.406	148.214	31.786	24.056 21.019	0.062
Cu(IPr)(g) 79g	1.967	1.971 1.906	92.687	146.110	33.890	-22.302 -28.999	0.091
Cu(IPr)(i) 79i	1.923	1.973 1.909	91.377	142.701	37.299	-30.238 -14.446	0.172
Cu(IPr)(j) 79j	1.974	1.906 1.934	92.843	150.657	29.343	-26.860 -23.435	0.529
Cu(IPr)(k) 79k	1.977	1.880 1.968	92.878	151.168	28.832	25.554 28.679	0.080

Table ES8. Calculated S₁→S₀ and T₁→S₀ emission properties, Singlet-Triplet splitting and experimental emission properties.

Complex	S ₁ →S ₀					T ₁ →S ₀					ΔE ST	Exp
	E _{em} (eV)	RMSD	λ _{S1} (nm)	λ _{S0} (nm)		E _{em} (eV)	RMSD	λ _{T1} (nm)	λ _{S0} (nm)		(eV)	
Cu(IPr)(a) 79a	3.00	0.755	0.65	0.61		2.59	0.868	0.24	0.66		0.35	2.54
Cu(^{Me} IPr)(a) 101a	2.98	0.484	0.68	0.60		2.75	0.324	0.15	0.59		0.24	2.61
Cu(IPr ^{OMe})(a) 102a	2.98	0.363	0.68	0.60		2.57	0.522	0.25	0.65		0.36	2.58
Cu(^{Me} IPr ^{OMe})(a) 103a	2.95	0.289	0.70	0.59		2.59	0.409	0.26	0.61		0.35	2.59
Cu(^{Cl} IPr)(a) 104a	3.04	0.786	0.61	0.61		2.79	0.318	0.12	0.58		0.29	2.65
Cu(IPr)(f) 79f	2.68	0.673	0.72	0.62		2.27	0.702	0.39	0.65		0.37	2.25
Cu(IPr)(g) 79g	2.75	0.282	0.82	0.18		2.35	0.257	0.75	0.22		0.36	2.46
Cu(IPr)(i) 79i	3.25	0.552	0.49	0.54		3.05	0.622	0.00	0.62		0.12	2.95
Cu(IPr)(j) 79j	2.61	0.456	0.80	0.69		2.21	0.717	0.48	0.74		0.36	2.38
Cu(IPr)(k) 79k	2.97	0.215	0.56	0.56		2.74	0.220	0.54	0.55		0.24	2.62

Complete absorption-emission diagrams of copper complexes **79a-79k** and **101a-104a**.

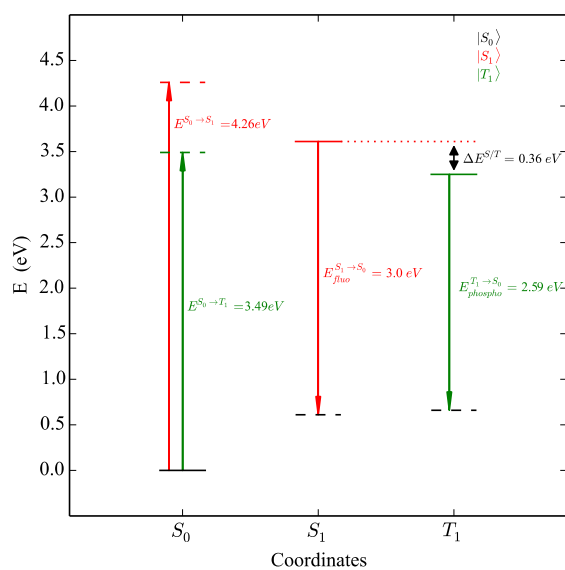


Figure ES1. Complex $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{a})]^+$ (**79a**⁺).

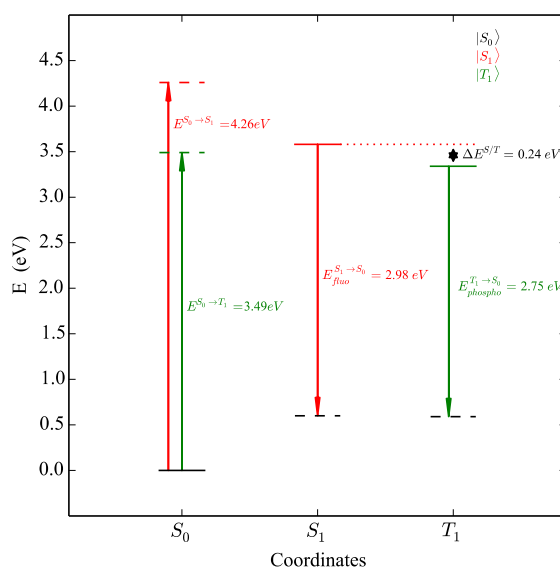


Figure ES2. Complex $[\text{Cu}(\text{MeIPr})(\text{a})]^+$ (**101a**⁺).

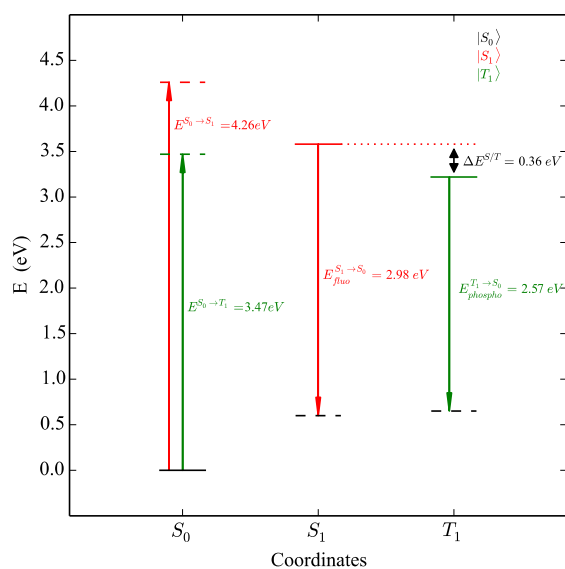


Figure ES3. Complex $[\text{Cu}(\text{IPr}^{\text{MeO}})(\text{a})]^+$ (**102a**⁺).

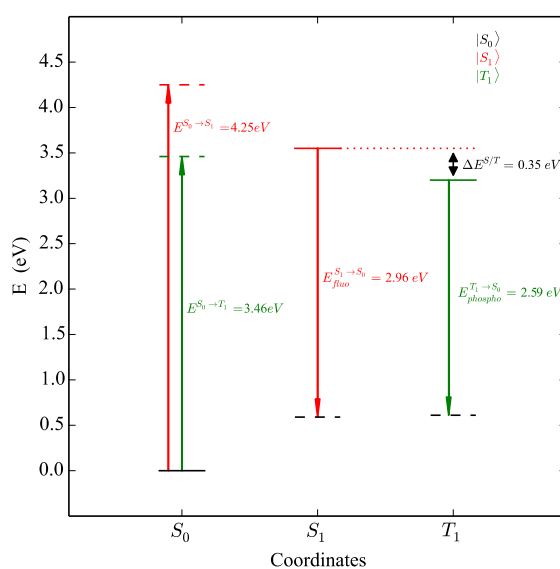


Figure ES4. Complex $[\text{Cu}(\text{MeIPr}^{\text{MeO}})(\text{a})]^+$ (**103a**⁺).

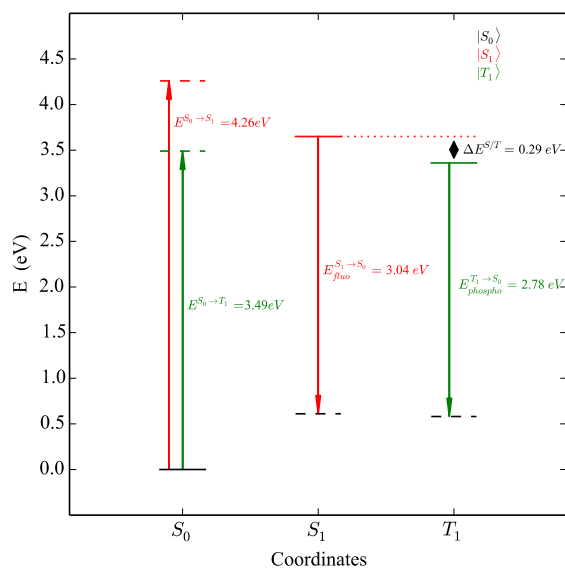


Figure ES5. Complex $[\text{Cu}(\text{ClIPr})(\text{a})]^+$ (**104a⁺**).

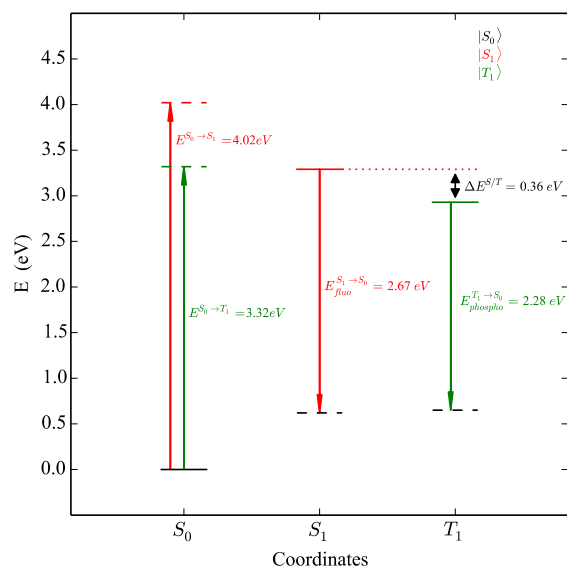


Figure ES6. Complex $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{f})]^+$ (**79f⁺**).

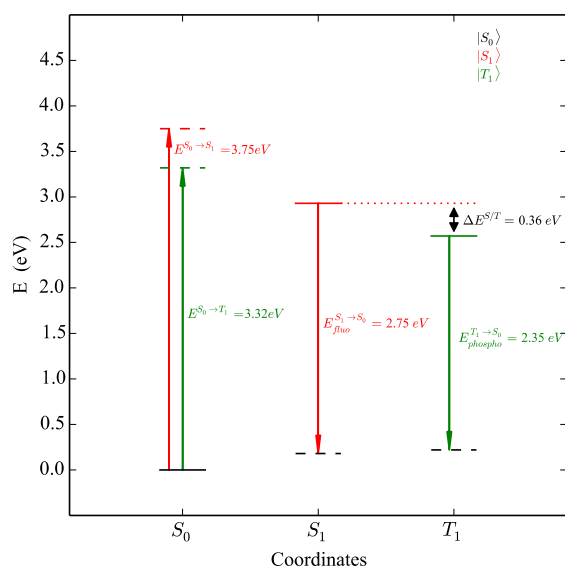


Figure ES7. Complex $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{g})]^+$ (**79g⁺**).

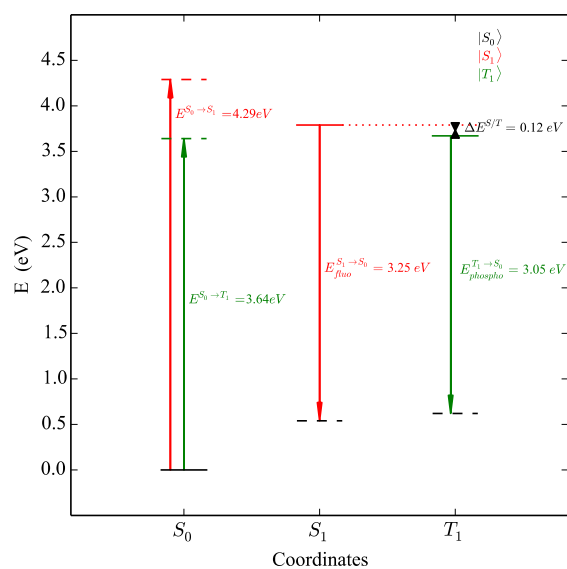


Figure ES8. Complex $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{i})]^+$ (**79i⁺**).

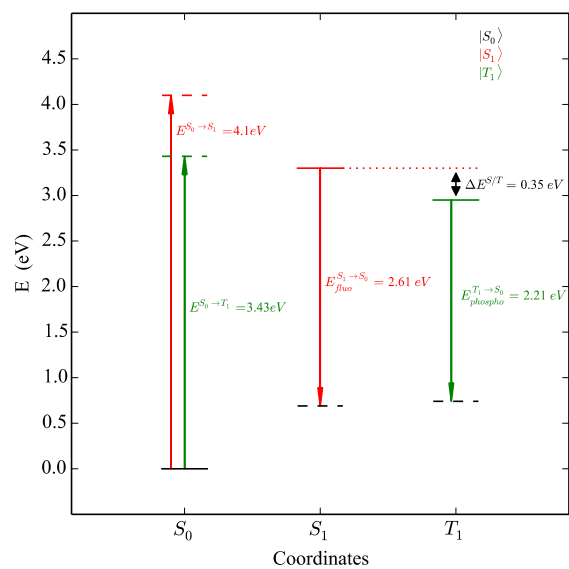


Figure ES9. Complex $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{j})]^+$ (**79j**⁺).

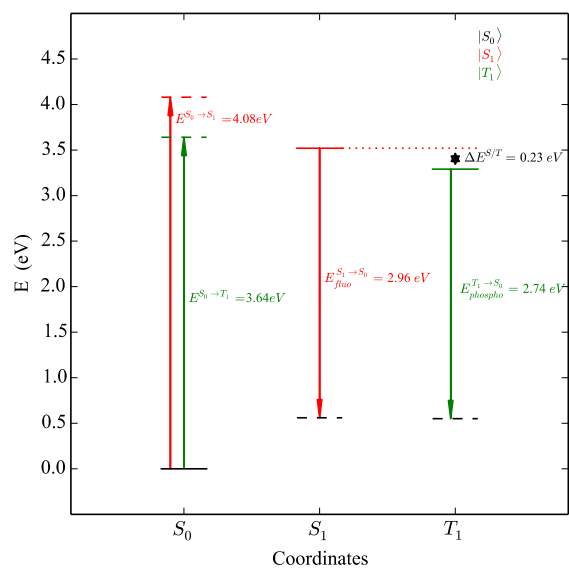


Figure ES10. Complex $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{k})]^+$ (**79k**⁺).

All the following theoretical study on the complexes **79a**, **79m**, **79n** and **79p** was performed on the PBE0/6,31+G(d,p)/SDD level of theory.

Table ES9. Selected theoretical conformational parameters of studied complexes in (a) S₀, (b) S₁ and (c) T₁ states.

(a)

Compound	Cu-C _{NHC} (Å)	Cu-N _{lig} (Å)	θ (°)	N _{NHC} -C _{NHC} -Cu-N _{lig} (°)	S ₀	S ₁	T ₁
[Cu(IPr)(a)] ⁺ (79a ⁺)	1.908	2.076	22.9	-1.7	23.8	-21.3	3.6
		2.075		-8.6			
[Cu(IPr)(m)] ⁺ (79m ⁺)	1.907	2.082	28.7	0.2	63.2	-62.8	1.5
		2.081		1.7			
[Cu(IPr)(n)] ⁺ (79n-a ⁺)	1.900	2.068	26.2	-1.6	64.7	-64.9	0.1
		2.073		6.7			
[Cu(IPr)(n)] ⁺ (79n-b ⁺)	1.884	2.036	28.5	63.1	63.2	-65.2	-1.3
		2.082		63.4			
[Cu(IPr)(9)] ⁺ (79p ⁺)	1.913	2.078	37.7	-0.9	57.9	-59.7	1.6
		2.072		-0.1			

(b)

Compound	Cu-C _{NHC} (Å)	Cu-N _{lig} (Å)	θ (°)	N _{NHC} -C _{NHC} -Cu-N _{lig} (°)	S ₀	S ₁	T ₁
[Cu(IPr)(a)] ⁺ (79a ⁺)	1.971	1.994	29.8	-40.5	25.0	-19.7	1.0
		1.890		-32.7			
[Cu(IPr)(m)] ⁺ (79m ⁺)	1.970	2.000	37.8	-12.5	66.0	-60.8	-0.5
		1.924		3.5			
[Cu(IPr)(n)] ⁺ (79n-a ⁺)	1.980	1.912	34.4	-3.3	60.6	-64.1	1.5
		1.990		14.5			
[Cu(IPr)(n)] ⁺ (79n-b ⁺)	1.959	1.981	35.2	70.4	-65.6	-65.6	3.7
		1.914		49.3			
[Cu(IPr)(9)] ⁺ (79p ⁺)	1.968	1.915	45.5	-4.7	59.6	-64.3	-1.8
		2.025		18.1			

(c)

Compound	Cu-C _{NHC} (Å)	Cu-N _{lig} (Å)	θ (°)	N _{NHC} -C _{NHC} -Cu-N _{lig} (°)	S ₀	S ₁	T ₁
[Cu(IPr)(a)] ⁺ (79a ⁺)	1.949	1.872	35.4	34.9	6.1	-11.2	4.6
		1.958		30.5			
[Cu(IPr)(m)] ⁺ (79m ⁺)	1.938	1.956	40.9	-18.5	63.0	-61.8	1.5
		1.905		-7.5			
[Cu(IPr)(n)] ⁺ (79n-a ⁺)	1.947	1.944	38.0	-11.6	61.3	-61.8	0.9
		1.896		-2.2			
[Cu(IPr)(n)] ⁺ (79n-b ⁺)	1.932	1.944	38.3	70.2	-65.1	61.5	2.4
		1.892		56.4			
[Cu(IPr)(9)] ⁺ (79p ⁺)	1.933	1.909	51.4	-16.5	64.8	-63.4	1.4
		1.967		-4.7			

Table ES10. Selected atomic charges (q, in |e|) of complexes **79a**, **79m**, **79n** and **79p**.

Complex	q (Cu)	q (IPr)	q (ligand)	q (X)	q (bis-py)	q (NHC)
[Cu(IPr)(a)] ⁺ (79a ⁺)	0.45	0.28	0.26	-0.45	0.72	0.25
[Cu(IPr)(m)] ⁺ (79m ⁺)	0.41	0.28	0.31	-0.16	0.47	0.26
[Cu(IPr)(n)] ⁺ (79n-a ⁺)	0.32	0.36	0.32	-0.05	0.37	0.24
[Cu(IPr)(n)] ⁺ (79n-b ⁺)	0.28	0.32	0.40	0.04	0.36	0.19
[Cu(IPr)(9)] ⁺ (79p ⁺)	0.46	0.26	0.28	-0.03	0.30	0.24

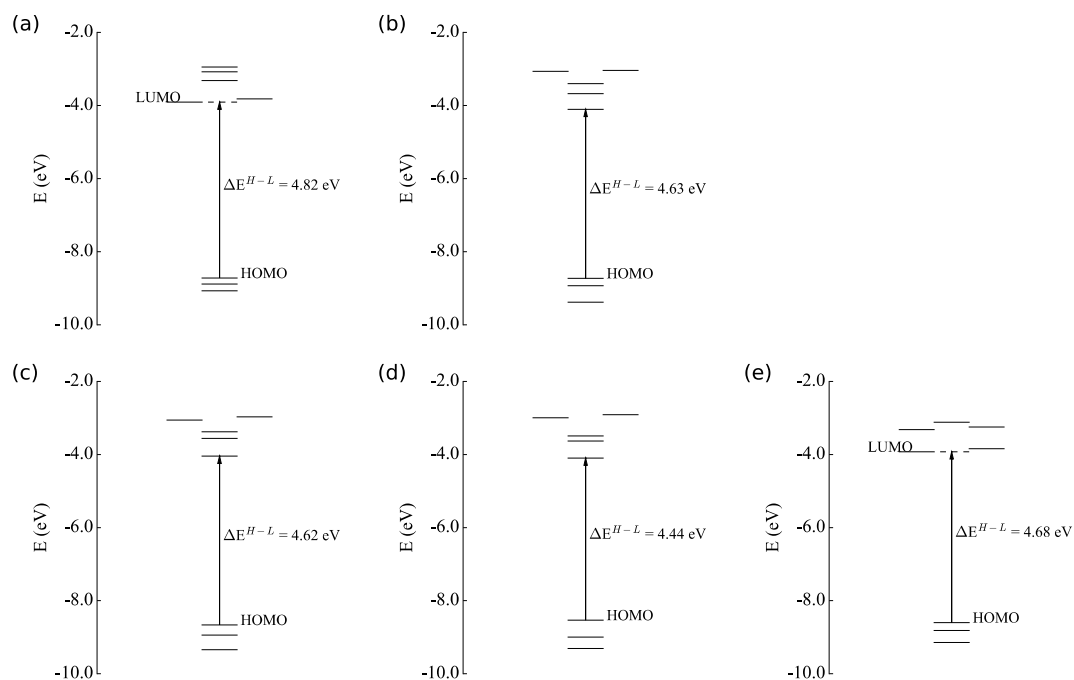


Figure ES11. Frontier molecular orbital diagram of (a) [Cu(IPr)(a)]⁺ (**79a**⁺), (b) [Cu(IPr)(m)]⁺ (**79m**⁺), (c) [Cu(IPr)(n)]⁺ (**79n-a**⁺), (d) [Cu(IPr)(n)]⁺ (**79n-b**⁺) and [Cu(IPr)(p)]⁺ (**79p**⁺).

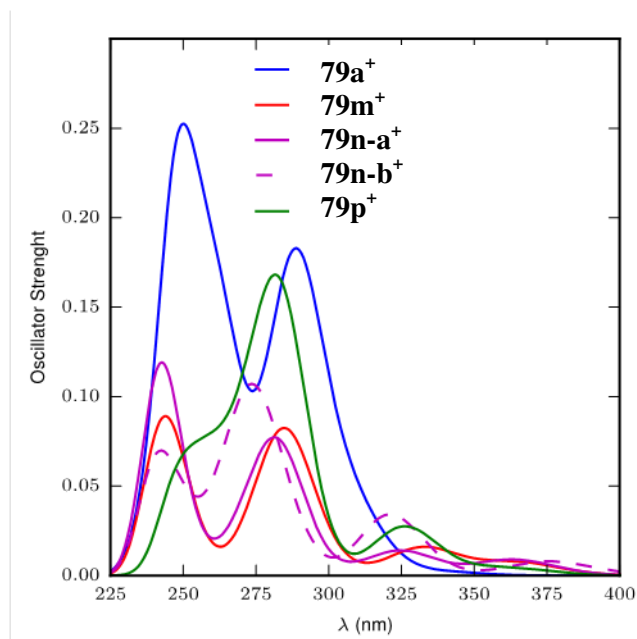


Figure ES12. Calculated UV/Vis absorption spectra of $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{a})]^+$ (**79a**⁺), $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{m})]^+$ (**79m**⁺), $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{n})]^+$ (**79n-a**⁺), $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{n})]^+$ (**79n-b**⁺) and $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{p})]^+$ (**79p**⁺). Theoretical Spectra have been shifted by -0.3, 0.3, 0.3 and 0.0 eV respectively for $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{a})]^+$ (**79a**⁺), $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{m})]^+$ (**79m**⁺), $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{n})]^+$ (**79n-a**⁺), $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{n})]^+$ (**79n-b**⁺) and $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{p})]^+$ (**79p**⁺), in order to fit with experimental maximum absorption wavelength.

Table ES11. Calculated emission energies (E_{em} , eV), geometry root-mean square deviation (RMSD, in Å), reorganization energy (λ , in eV) for $S_1 \rightarrow S_0$, $T_1 \rightarrow S_0$ transition as well as singlet-triplet splitting ($\Delta E^{S/T}$) and geometry root-mean square deviation (RMSD in Å), between S_1 and T_1 states for complexes **79a**, **79m**, **79n** and **79p**.

Compound	$S_1 \rightarrow S_0$				$T_1 \rightarrow S_0$				T_1 vs. S_1	
	E_{em} (eV)	RMS D	λ_{S1} (nm)	λ_{S0} (nm)	E_{em} (eV)	RMS D	λ_{T1} (nm)	λ_{S0} (nm)	$\Delta E^{S/T}$ (eV)	RMSD
$[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{a})]^+$ (79a ⁺)	2.40	1.042	1.39	0.47	2.04	0.906	0.65	0.75	0.09	1.798
$[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{m})]^+$ (79m ⁺)	2.40	0.398	1.20	0.40	2.10	0.465	0.52	0.63	0.07	0.306
$[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{n})]^+$ (79n-a ⁺)	2.45	0.280	0.94	0.41	2.14	0.437	0.48	0.63	0.09	0.631
$[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{n})]^+$ (79n-b ⁺)	2.46	0.294	1.07	0.33	2.14	0.354	0.47	0.55	0.10	0.184
$[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{p})]^+$ (79p ⁺)	2.34	0.551	1.02	0.43	2.09	0.616	0.79	0.62	0.06	0.831

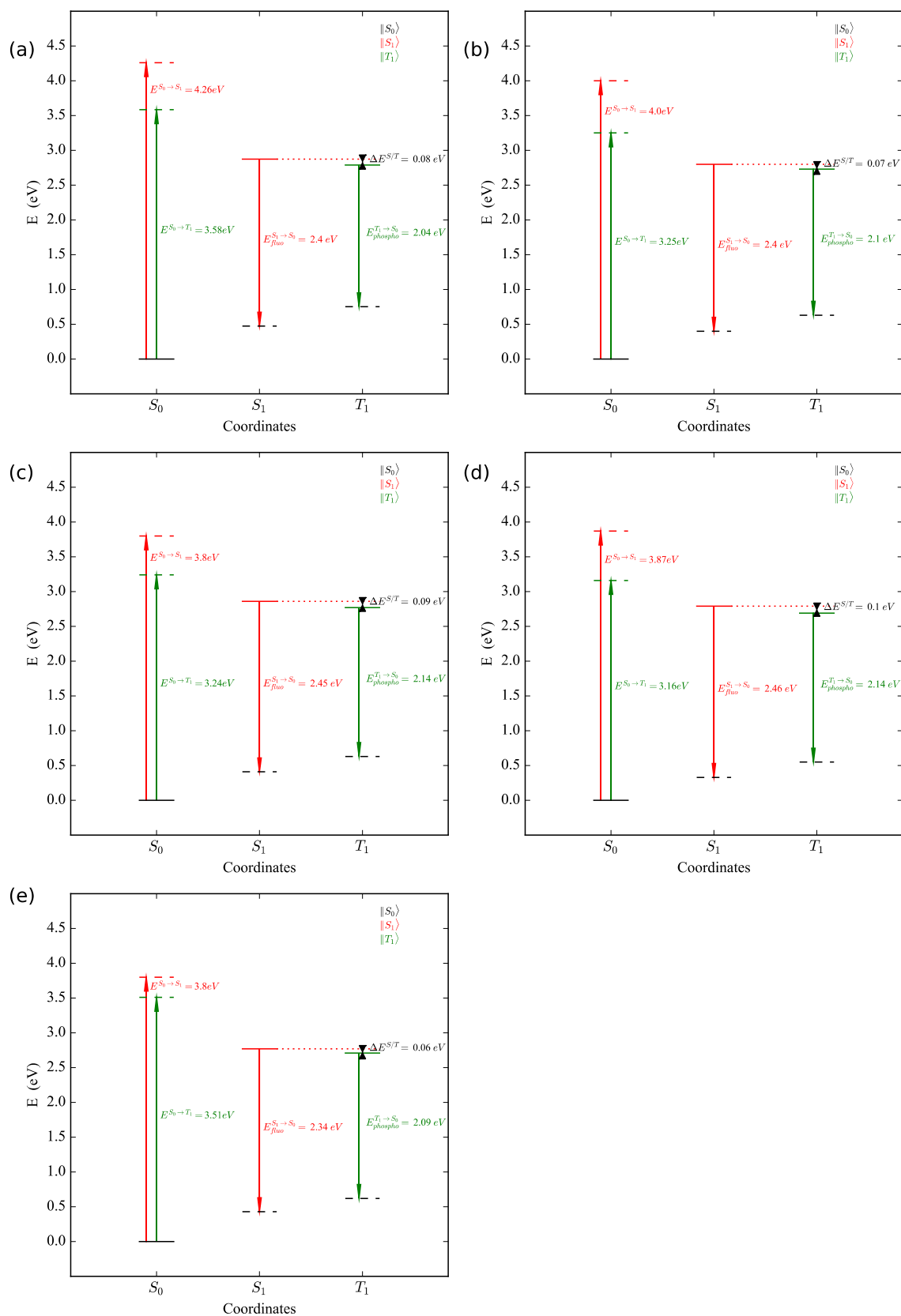


Figure ES13. Complete emission-absorption diagram of (a) $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{a})]^+$ (**79a⁺**), (b) $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{m})]^+$ (**79m⁺**), (c) $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{n})]^+$ (**79n-a⁺**), (d) $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{n})]^+$ (**79n-b⁺**) and (e) $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{p})]^+$ (**79p⁺**).

Part 10: Fabrication of plastic scintillators and FASTER analysis in presence of ^{137}Cs .

General procedure for the fabrication of plastic scintillators doped with copper complexes **79a**, **79b**, **109a** and **109b**:

All the monomers were distilled and degassed slowly 5 times by a freeze-thaw-pump technic. The glass vials were silanized with a 10% v/v solution of trichloromethylsilane in dichloromethane and then washed with dichloromethane and acetone and dried.

The copper complex was introduced in the glass vial, which was then sealed with a Teflon[®] cap and put under inert atmosphere by 3 vacuum-argon cycles. The monomers were then added via a syringe and the mixture was heated in the oven for 5 days (in the case of p-vinyltoluene monomers) or 3 days (in the case of styrene monomers) at 120 °C. After returning to room temperature, the glass vial was broken to get the plastics.

General procedure for the fabrication of plastic scintillators doped with copper complexes **111g** and **111l**:

The same procedure was followed for the preparation of plastics with complexes **111g** and **111l**, adding a mixing step in an ultra-sonic water-bath for 15 min before heating in the oven.

FASTER analysis in the presence of the gamma-ray source ^{137}Cs :

FASTER is an electronic system developped in LPC Caen by David Etasse et al.²⁴ that translate the electronic signals from the photomultiplier (PM) (assembly H7195-Hamamatsu) to numeric data. In our case, the use of FASTER with a 500 MHz frequency allowed the transmission of numeric data every 2 ns and gave an average of the signals (typically, the emitted photons) on the chosen 22 μs time scale.

The numeric data were then fitted ($s(t)$) with 5 functions ($f_i(t)$, $i = 1$ to 5) composed of exponential functions ($e_i(t)$) convoluted with the same Gaussian function ($g(x)$):

$$s(t) = \sum_{i=1}^5 f_i(t) + c$$
$$f_i(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) e_i(t-x) dx = \int_{-\infty}^{t-t_0} e^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} n_i e^{-\lambda_i(t-x-t_0)} dx$$

²⁴ FASTER <http://faster.in2p3.fr/> (accessed Jun 30, 2017).

where:

$$\begin{aligned}\epsilon_i(t) &= n_i e^{-\lambda_i(t-t_0)} \text{ pour } t \geq t_0 \\ \epsilon_i(t) &= 0 \text{ pour } t < t_0\end{aligned}$$

n_i is a normalizing parameter, λ_i is the time constant in FASTER units: $(2 \text{ ns})^{-1}$, thus the τ_i correspond to $\frac{1}{2\lambda_i}$

and:

$$g(x) = e^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}}$$

(σ is the standard deviation to the measure)

and c is a constant determined with the base line of the signal before the acquisition.

On the insets of the figures, the parameters are given following this numbering (p10-p12 were not written):

$$\begin{aligned}p_0 &= \sigma \\ p_1 &= n_1 & p_2 &= -\lambda_1 \\ p_3 &= t_0 \\ p_4 &= n_2 & p_5 &= -\lambda_2 \\ p_6 &= n_3 & p_7 &= -\lambda_3 \\ p_8 &= n_4 & p_9 &= -\lambda_4 \\ p_{10} &= n_5 & p_{11} &= -\lambda_5 \\ p_{12} &= c\end{aligned}$$

In the case where the exponential $e_3(t)$ and/or $e_4(t)$ are not needed to fit the signal, the parameters n_i and λ_i were set to zero.

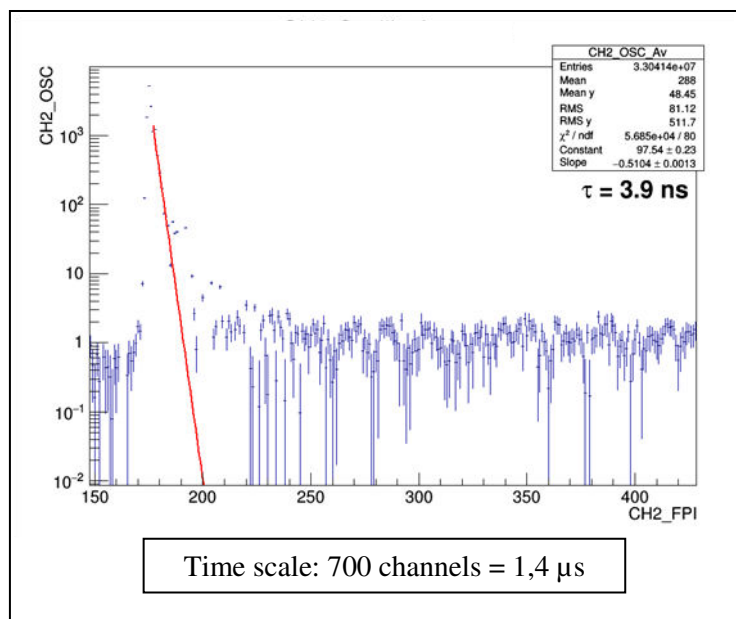


Figure ES14. “Noise” of the photomultiplier measured measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER.

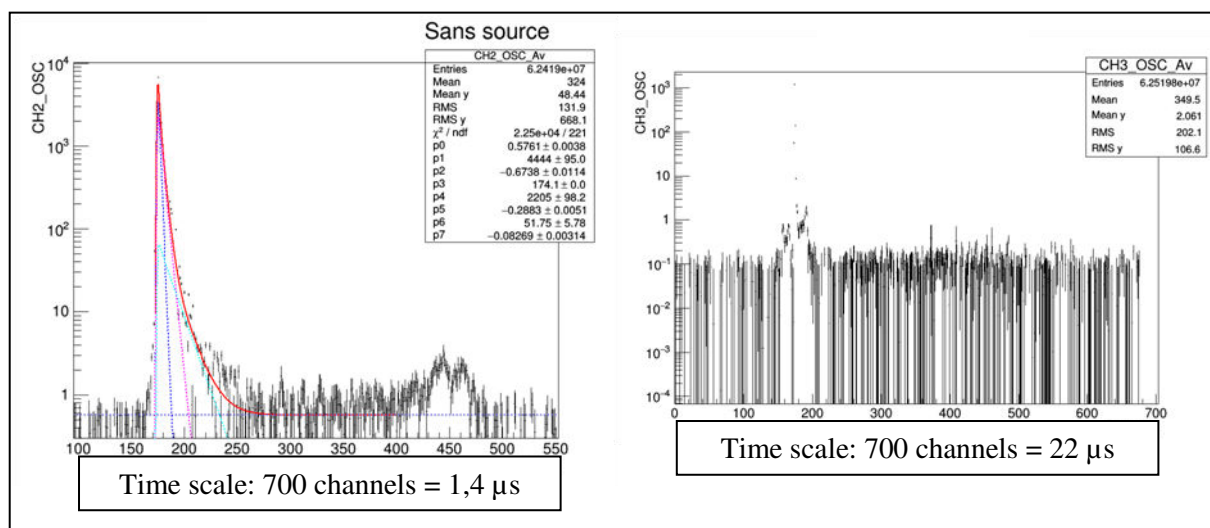


Figure ES15. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) measured in the absence of any radiations source with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

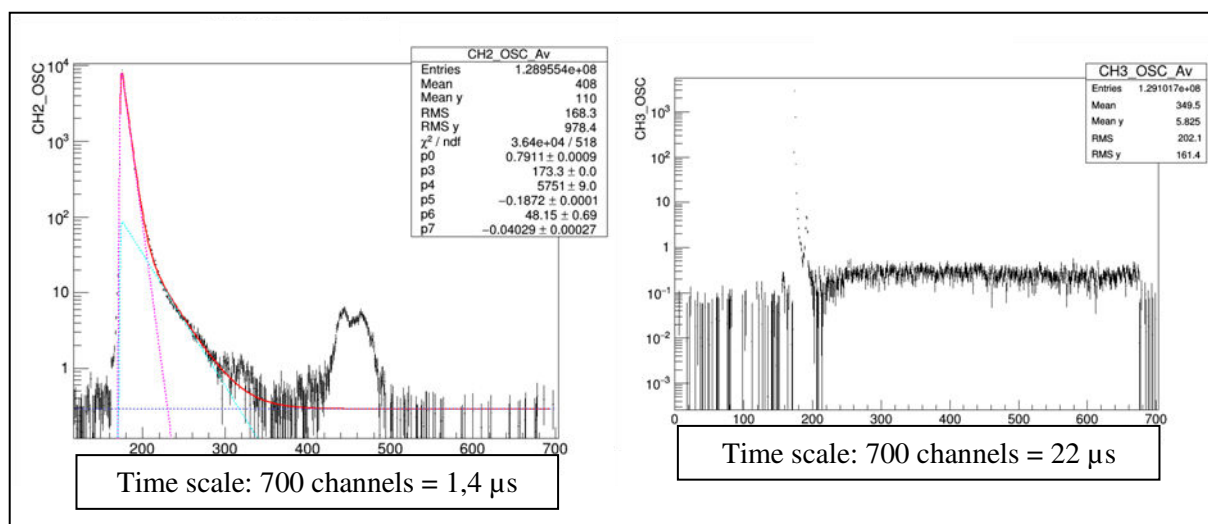


Figure ES16. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

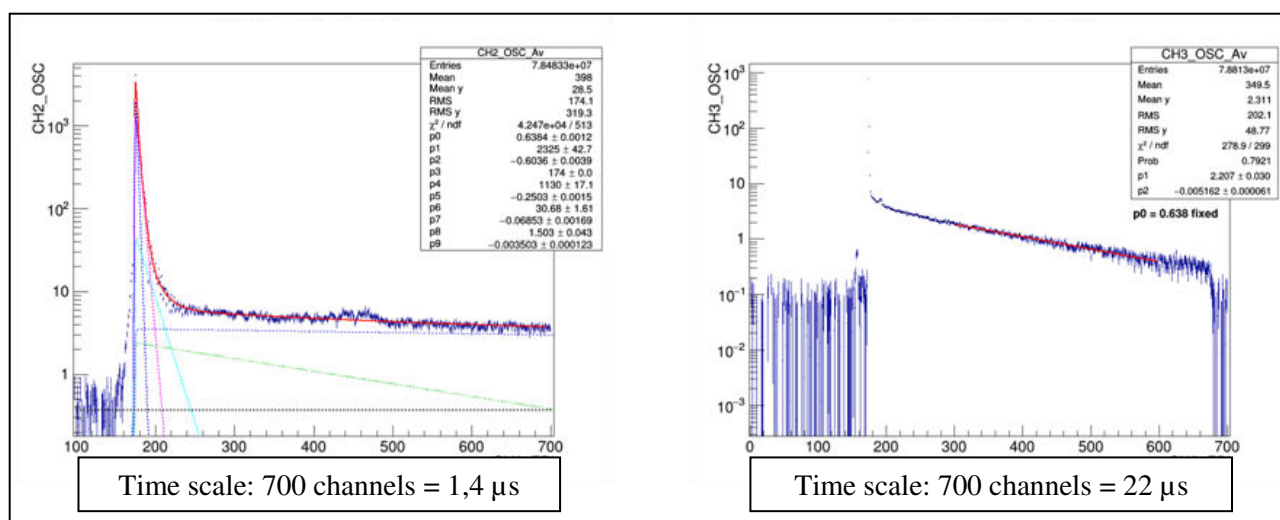


Figure ES17. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) doped with **111g** (0.1% w/w) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

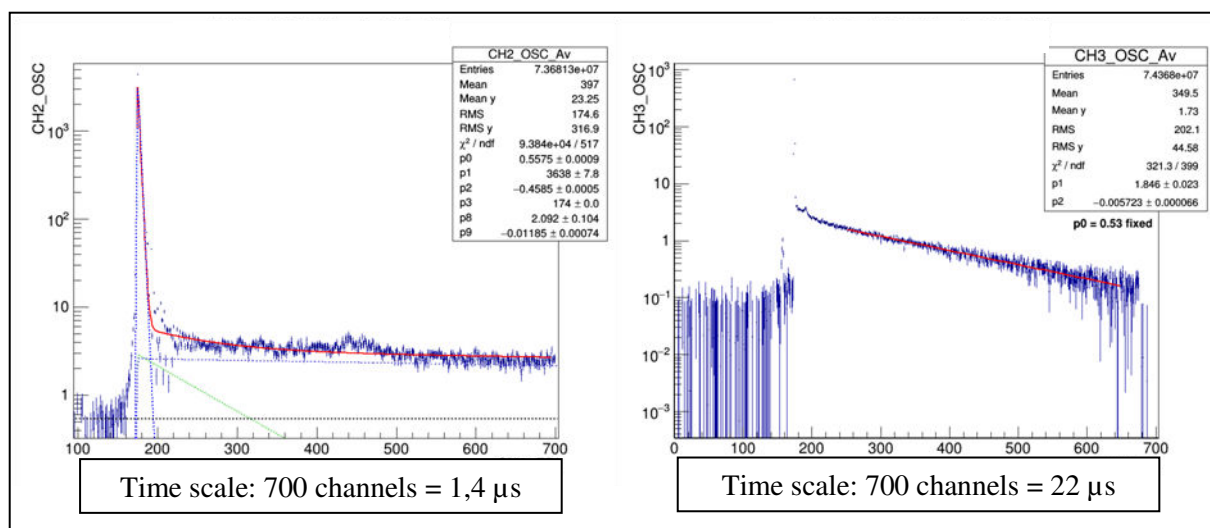


Figure ES18. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) doped with **111g** (0.3% w/w) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

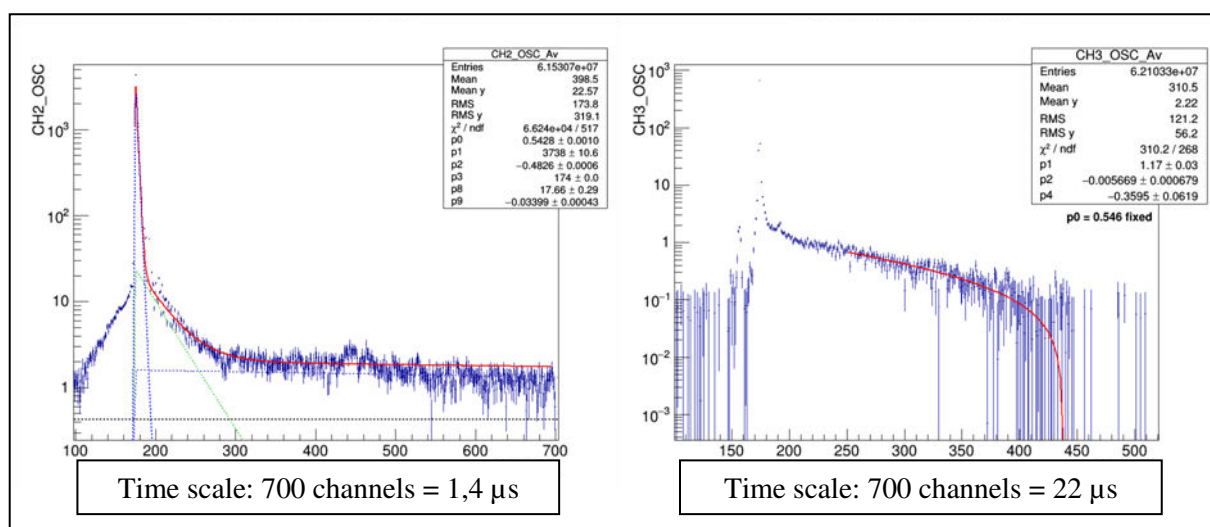


Figure ES19. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) doped with **111g** (0.5% w/w) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

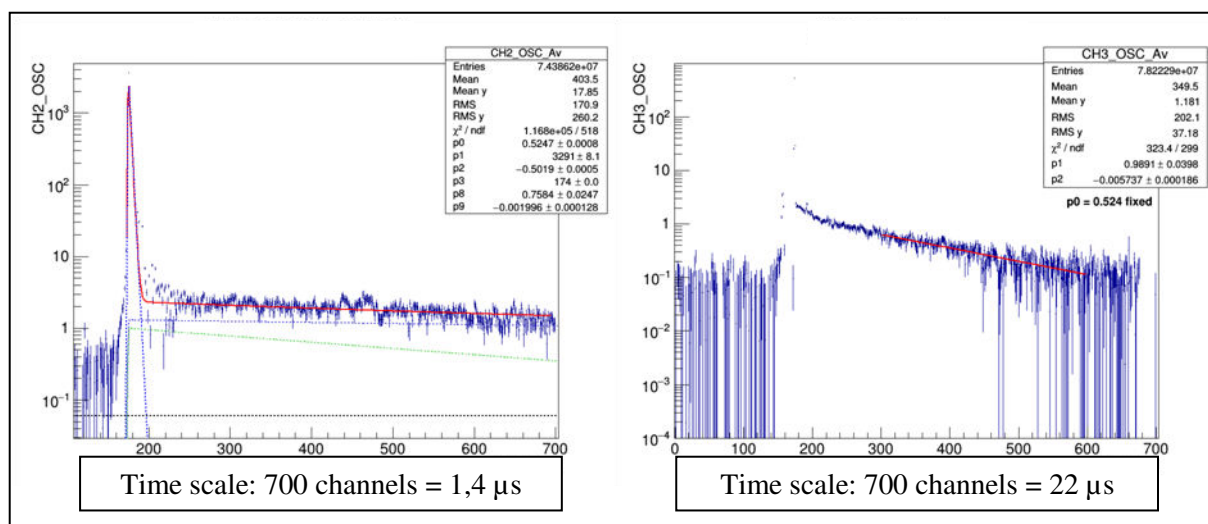


Figure ES20. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) doped with **111g** (0.7% w/w) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

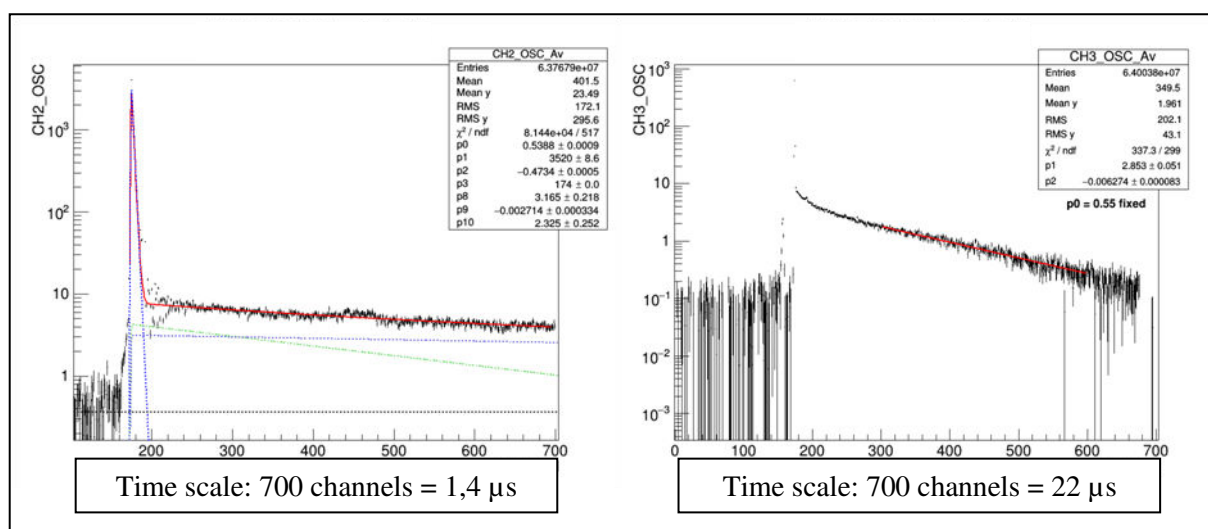


Figure ES21. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) doped with **111g** (1.0% w/w) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

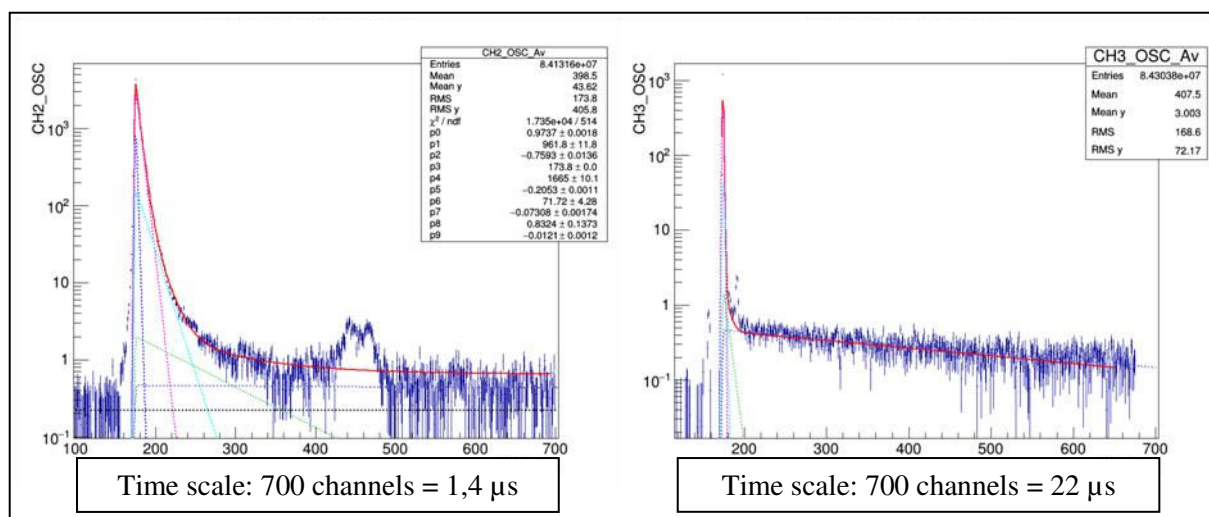


Figure ES22. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) doped with **111I** (0.1% w/w) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

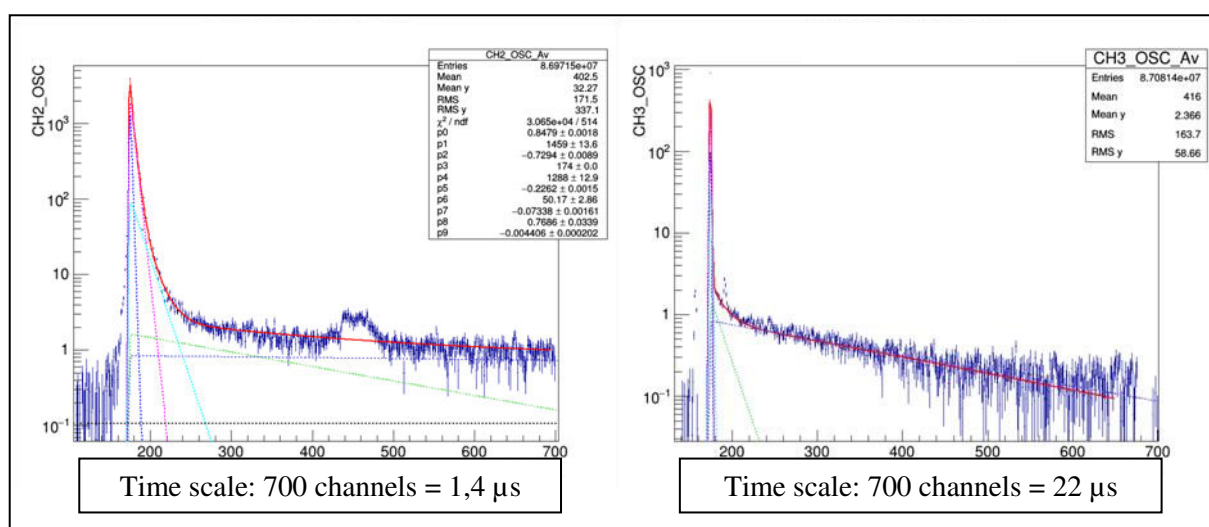


Figure ES23. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) doped with **111I** (0.3% w/w) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

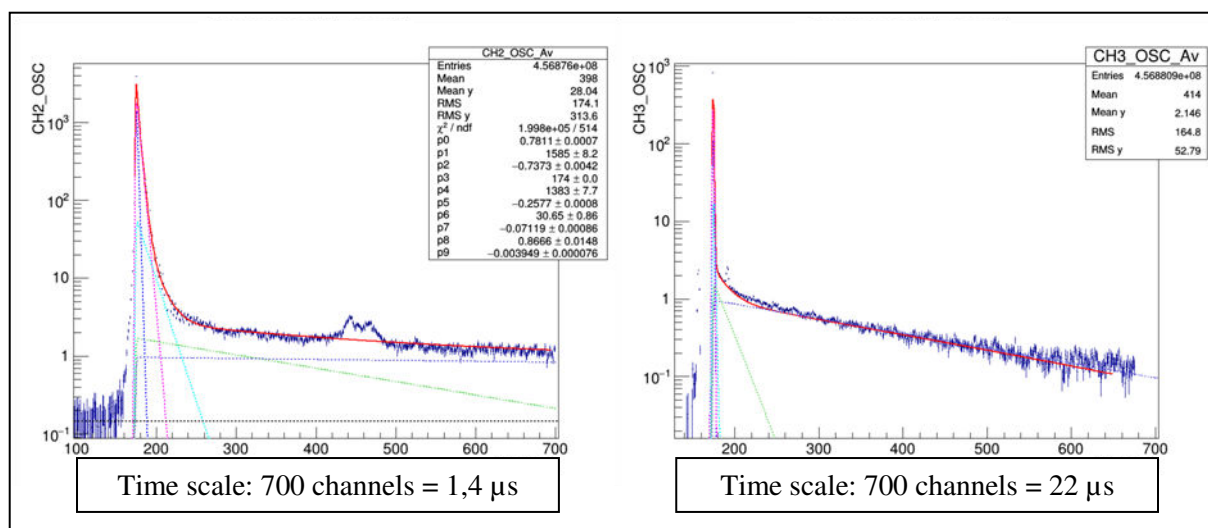


Figure ES24. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) doped with **111I** (0.5% w/w) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

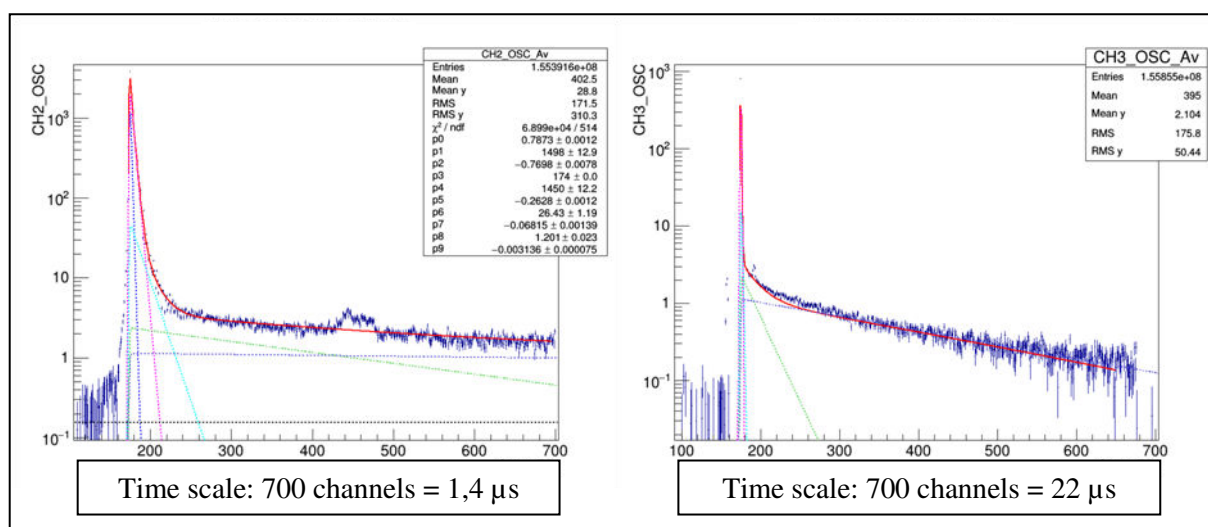


Figure ES25. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) doped with **111I** (0.7% w/w) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

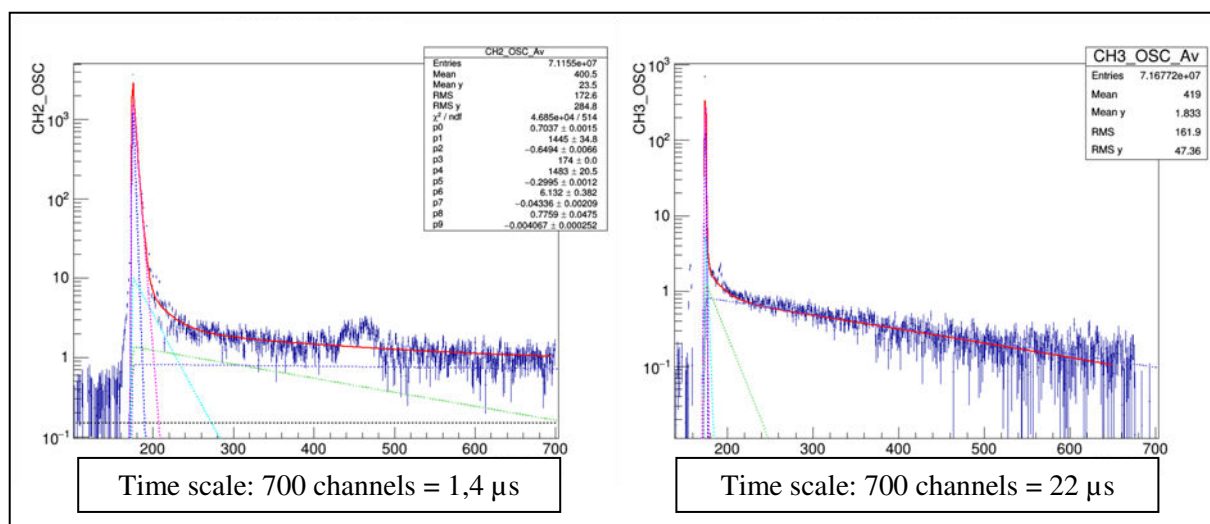


Figure ES26. Light emission decay of the plastic 2-HOEtMa(2%):pVT(98%) doped with **111I** (1.0% w/w) measured in the presence of ^{137}Cs with FASTER, zoom on the the short component (left) and total decay (right).

Part 11: LECs fabrication and characterization.

EPR Study of the CH₃CN and THF solution of complex **79b**:

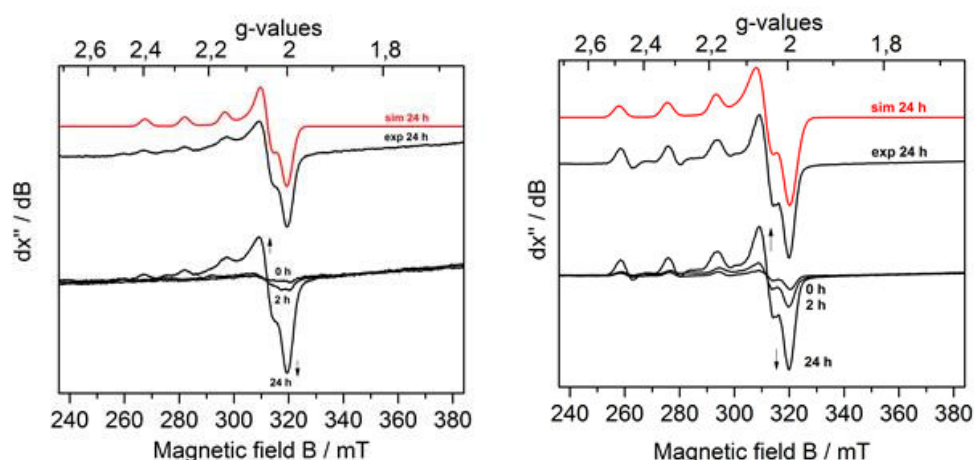


Figure ES27. Left part - CW X-band EPR-monitored time-depending degradation of **79b**, recorded in 1.1 mM CH₃CN frozen solution at 80 K after 0 h, 2 h, and 24 h (black traces). Experimental conditions: microwave frequency $\nu = 8.968$ GHz, modulation width = 2.0 mT, microwave power = 1 mW, modulation frequency = 100 kHz, time constant = 0.1 s. Simulation of the measurement after 24 h with the following parameters (red trace): $S = 1/2$, $g_1 = 2.040$, $g_2 = 2.055$, $g_3 = 2.21$; $A_1(\text{Cu}) = 0$ MHz (2.87 mT), $A_2(\text{Cu}) = 0$ MHz (2.87 mT), $A_3(\text{Cu}) = 450$ MHz (9.54 mT), and $W_1 = 2.0$ mT, $W_2 = 3.0$ mT, $W_3 = 2.8$ mT. **Right part** - CW X-band EPR-monitored time-depending degradation of **79b**, recorded in 1.1 mM THF frozen solution at 80 K after 0 h, 2 h, and 24 h (black traces). Experimental conditions: microwave frequency $\nu = 8.967$ GHz, modulation width = 2.0 mT, microwave power = 1 mW, modulation frequency = 100 kHz, time constant = 0.1 s. Simulation of the measurement after 24 h with the following parameters (red trace): $S = 1/2$, $g_1 = g_2 = 2.055$, $g_3 = 2.248$; $A_1(\text{Cu}) = 0$ MHz (2.87 mT), $A_2(\text{Cu}) = 0$ MHz (2.87 mT), $A_3(\text{Cu}) = 555$ MHz (9.54 mT), and $W_1 = 3.3$ mT, $W_2 = 3.8$ mT, $W_3 = 2.4$ mT. Experimental CW X-band EPR spectrum at 10 K (black trace) and its simulation (red trace). Simulation parameters: $S = 1/2$, $g_1 = 1.99$, $g_2 = 2.09$, $g_3 = 2.04$; $A_1(\text{Co}) = 80$ MHz (2.87 mT), $A_2(\text{Co}) = 80$ MHz (2.87 mT), $A_3(\text{Co}) = 272$ MHz (9.54 mT), and $W = 2.1$ mT.

LECs preparation – General Considerations:

The double layer LEC devices were prepared as follow. Indium Tin Oxide (ITO) coated glass plates were patterned by conventional photolithography (Naranjo substrates). The substrates were cleaned by sequential ultrasonic baths, namely in water-soap, water, ethanol and propan-2-ol solvents. After drying, the substrates were placed in a UV-ozone cleaner (Jetlight 42-220) for 8 minutes. A 100 nm layer of PEDOT:PSS was doctor-bladed on the ITO-glass substrate to increase the device preparation yield (Zehntner ZAA 2300 using a ZUA 2000 blade with a 400 μm substrate distance and a speed of 10

mm/s). The luminescent layer was entirely prepared with copper(I) complexes using a concentration of 20 mg/mL in THF. The active layer was deposited by means of doctor blading technique (600 μm substrate distance and a speed of 20 mm/s) reaching a thickness of 90-100 nm. These conditions resulted in homogeneous thin film with a roughness of less than 5%, having no apparent optical defect. The latter was determined using the profilometer DektakxT from Brüker. Once the active layer was deposited, the samples were transferred into an inert atmosphere glovebox (<0.1 ppm O_2 and water, Innovative Tecnology). Aluminium cathode electrode (75 nm) was thermally evaporated using a shadow mask under a high vacuum ($< 1.10^{-6}$ mbar) using an Angstrom Covap evaporator integrated into the inert atmosphere of the glovebox.

Characterization, I-V-L, Electroluminescence spectra and Lifetimes measures:

Time dependence luminance, voltage and current was measured by applying constant and/or pulsed voltage and current by monitoring the desired parameters simultaneously by using Avantes spectrophotometer (Avaspec-ULS2048L-USB2) in conjunction with a calibrated integrated sphere Avasphere 30-Irrad and Botest OLT OLED Lifetime-test system. Electroluminescence spectra were measured using the above-mentioned spectrophotometer.

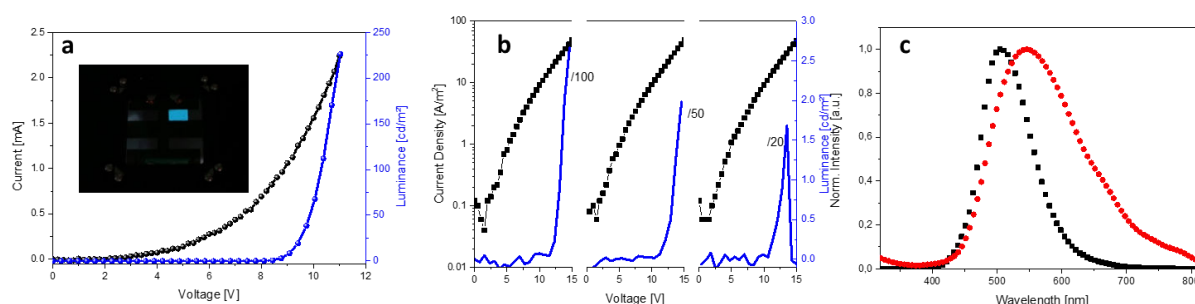


Figure ES28. (a) LIV-scans of devices with $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{b})][\text{PF}_6]$ (**79b**) at a scan rate of $dV/dt = 0.2\text{V/s}$ in a voltage range of 0-11V. Inset picture shows the blue LEC during the first LIV cycle. (b) Repetitive LIV assays at a scan rate of $dV/dt = 0.2\text{V/s}$ in a voltage range of 0-15V. (c) EL shift from the initial device response (black squares) to the last recorded spectra (red circles) in the first and third LIV scans, respectively.

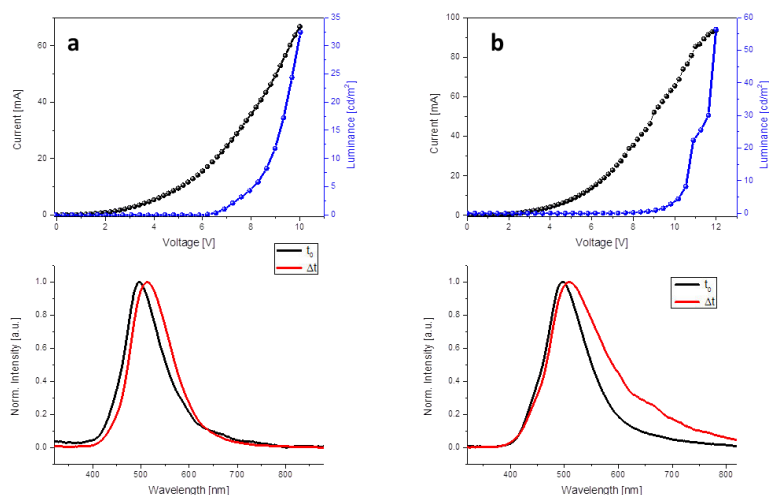


Figure ES29. LIV of devices prepared with complex (a) $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{a})][\text{PF}_6]$ (**79a**) and (b) $[\text{Cu}(\text{MeIPr}^{\text{MeO}})(\text{a})][\text{PF}_6]$ (**103a**) (top) and corresponding EL shift (bottom) from initial (black) to final (red) time of the LIV assay.

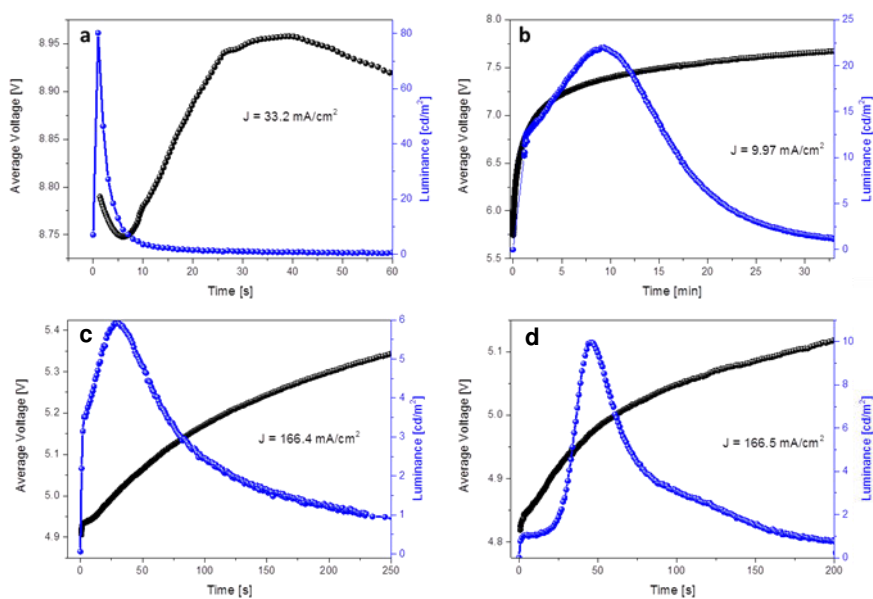


Figure ES30. Lifetime measurements of blue LECs $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{b})][\text{PF}_6]$ (**79b**) at 5 mA (a) and 1.5 mA (b) galvanostatic pulsed driving scheme and 25 mA mode applied to $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{a})][\text{PF}_6]$ (**79a**) (c) and $[\text{Cu}(\text{MeIPr}^{\text{MeO}})(\text{a})][\text{PF}_6]$ (**103a**) (d) respectively.

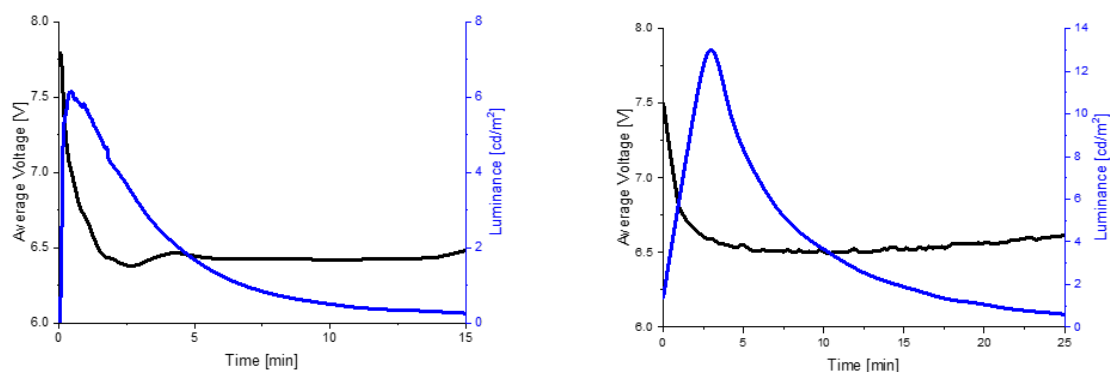


Figure ES31. Luminance and average voltage vs. time of devices prepared with $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{p})][\text{PF}_6]$ (**79p**) (left) and $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{n})][\text{PF}_6]$ (**79n**) (right) driven at 0.5 mA pulsed mode with a block wave form at 1 kHz and a duty cycle of 50%.

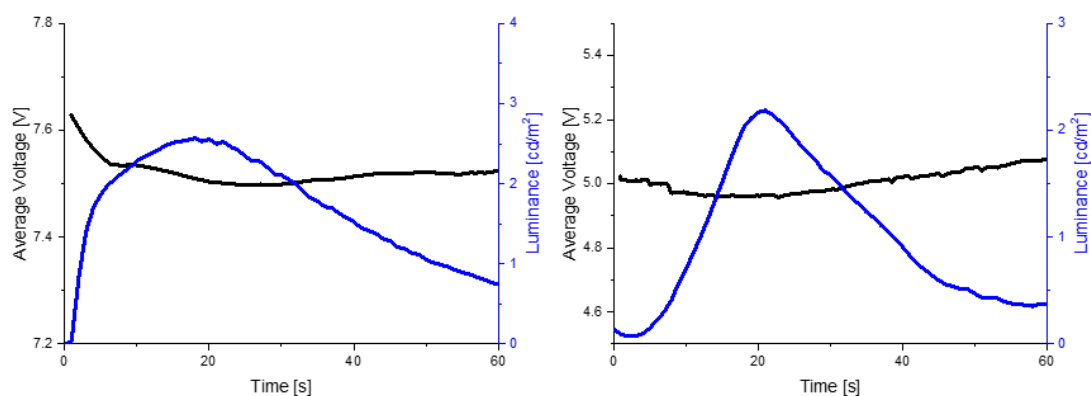


Figure ES32. Luminance and average voltage vs. time of devices prepared with $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{a})][\text{PF}_6]$ **79a** (left) and $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{m})][\text{PF}_6]$ **79m** (right) driven at 5 mA pulsed mode with a block wave form at 1 kHz and a duty cycle of 50%.

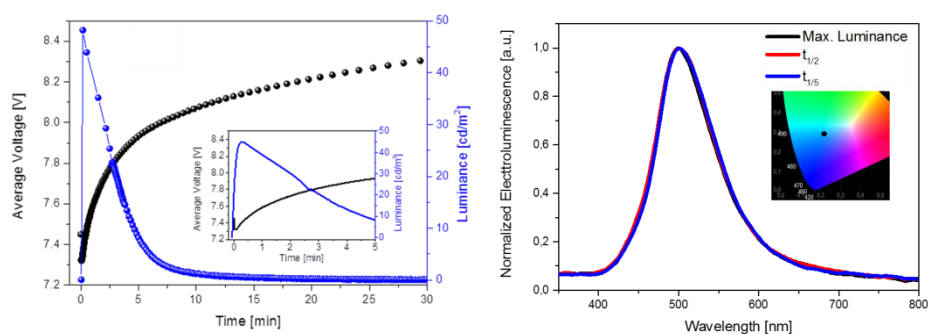


Figure ES33. Lifetime measurement in galvanostatic pulsed driving mode at 2.5mA of a device containing $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{b})][\text{PF}_6]$ (**79b**). Inset features the initial voltage response and displaying the typical LEC-behavior (left). Changes of the EL spectra under operation condition over time with the CIE coordinated as an inset (right).

Part 12: Anti-cancer activity study, operation details.

The growth level of four cancer cell lines was determined using a colorimetric MTT (thiazolyl blue tetrazolium bromide, Sigma) assay. Cancer cell lines and growth medium were obtained from CLS Cell Line Service GmbH, Eppelheim, Germany). Human skin melanoma SK-Mel-28 and human brain glioma HS-683 were grown in DMEM supplemented with 4.5 g/l glucose, L-glutamine and 10 % FBS. The human lung carcinoma cell line A549 was grown in DMEM:Ham's F12 (1:1) supplemented with L-glutamine and 5% FBS and human breast adenomacarcinoma MCF-7 in EMEM supplemented with L-glutamine, sodium pyruvate, NEAA and 10 % FBS. MTT assay is based on the reduction of the yellow product thiazolyl blue tetrazolium bromide (MTT) to purple-blue formazan by mitochondrial dehydrogenase of metabolically active cells. The number of living cells after incubation in the presence (or absence, control) of the tested molecule is directly proportional to the blue color which was measured by spectrophotometry. Briefly, cells were seeded (200 μ l of a $5 \cdot 10^4$ cell/ml suspension) in 96-well culture plates (TPP, Trasadingen, Switzerland) and incubated for 24 h. Each compound (starting from DMSO solutions) was assessed in serial dilution (four concentrations) in six replicates ($n=6$) and incubated for 72 h. Thereafter, MTT (5 mg/ml solution in Phosphate-Buffered Saline (PBS)) was added to each well (10% v/v) and cells were further incubated for 4 hours. Then, after removing the culture medium, the blue crystals were dissolved in 100 μ L SDS-acidic-isopropanol solution (0.5 % SDS = sodium acetyl sulfate; 80 mM HCl) and absorbance measured at 540 nm using a 620 nm reference. Absorbance of the serial dilution of each cell line treated under the same conditions but without the tested compounds was measured to generate a standard curve allowing IC_{50} determination (IC_{50} is defined as the concentration reducing cell growth by 50 %).

Résumé

Deux nouvelles familles de complexes de cuivre(I) cationiques, de formules $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ et $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, ont été synthétisées avec des ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés, chélates à six chaînons, facilement modulables. Ces complexes présentent des émissions à l'état solide centrées entre 455 et 520 nm (bleu à vert), avec de larges décalages de Stokes et des rendements quantiques pouvant atteindre 0,86. De plus, l'émission via un phénomène de fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) a été prouvée pour les complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$. Les premiers scintillateurs plastiques dopés avec des complexes de cuivre(I) détectant les radiations nucléaires de type gammas ont été obtenus avec des complexes de formule générale $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$. Les complexes de formule $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ ont permis l'obtention des premières Cellules Electrochimiques Luminescentes (LECs) émettant dans le bleu et incorporant des complexes de cuivre(I). Enfin, les complexes de formule $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ à ligand 2,2'-dipyridylamine présentent une activité cytotoxique envers différentes lignées de cellules cancéreuses et apportent la possibilité d'une action ciblée sur les cellules tumorales via l'ajout d'un vecteur. La polyvalence de ces complexes de cuivre(I) repose sur les ligands 2,2'-bis-pyridyl pontés, chélates à six chaînons, dont la synthèse est facile d'accès et les propriétés électroniques et structurales sont modulables.

Mots Clés : complexes organométalliques, polyvalents, cuivre(I), NHC, ligand bis-pyridyl, luminescence, scintillateurs plastiques, radiations nucléaires, neutrons, gammas, Cellules Electrochimiques Luminescentes (LECs), activités anticancéreuses

Abstract

New cationic copper(I) complexes of general formula $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ and $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ were developed with 6-membered-ring 2,2'-bis-pyridyl derivatives as ligand. These complexes exhibited blue (420 nm) to green (520 nm) emissions in solid state, with large Stokes shifts and photoluminescence quantum yields up to 0.86. Furthermore, the emission of the $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ complexes via a thermally activated delayed fluorescence (TADF) was demonstrated. The first plastic scintillators incorporating copper(I) complexes and detecting gamma radiations were obtained with $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ complexes. Application of the $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ complexes to the LEC technology led to the first copper(I)-based blue emitting device. In the last chapter, we also demonstrated that copper(I) complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{X}]$ bearing a 2,2'-dipyridylamine as $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ligand exhibited high cytotoxicity against different cancer cells lines. These complexes paved the way for the design of a new type of copper(I) anti-cancer agents with the opportunity to increase the selectivity against cancer cells via a vectorization of the $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ligand. The versatility of these copper(I) complexes demonstrated in this work relied on the easy to handle and highly modular 2,2'-bis-pyridyl ligands.

Keywords: organometallic complexes, versatile, copper(I), NHC, bis-pyridyl ligand, luminescence, plastic scintillators, nuclear radiations, neutrons, gammas, Light-Emitting Electrochemical Cells, anti-cancer activities.
