

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : « *Chimie Moléculaire et Macromoléculaire* »

Par

Leyli Ibrahimli

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de silice dopée par des complexes homoleptiques de cuivre (I) : stabilisation des suspensions et applications en photoluminescence

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 30 mars 2026

Unité de recherche : Laboratoire CEISAM (UMR 6230)

Rapporteurs avant soutenance :

Chiara Bisio	Professeur à l'Université du Piémont Oriental (Italie)
Raja Shunmugam	Professeur à l'Indian Institute of Science, Education and Research Kolkata (Inde)
Prénom Nom	Fonction et établissement d'exercice (8)

Composition du Jury :

Président :	Prénom Nom	Fonction et établissement d'exercice
Examineurs :	Stéphanie Bastin	Chargée de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie de Coordination
	Kumaran Sreejalekshmi	Professeur à Indian Institute of Space Science and Technology Thiruvananthapuram (Inde)
Dir. de thèse :	Yann PELLEGRIN	Directeur de recherche CNRS, CEISAM Université de Nantes
Co-dir. de thèse :	Sreeram K. Kalpathy	Professeur à l'Indian Institute of Technology Madras, Chennai, Inde

Invité(s)

Parasuraman Swaminathan	Professeur à l'Indian Institute of Technology Madras, Chennai, Inde
Errol Blart	Maitre de conférences à l'Université de Nantes

Titre : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de silice dopée par des complexes homoleptiques de cuivre (I) : stabilisation des suspensions et applications en photoluminescence

Mots clés : silice, nanoparticules, complexes homoleptiques de cuivre(I), photoluminescence, impression jet d'encre

Résumé : Les complexes de métaux lourds sont largement utilisés comme photosensibilisateurs en raison de leur grande photostabilité et de leur forte luminescence, malgré leur coût et leur toxicité. Aujourd'hui, la tendance est de remplacer les photosensibilisateurs à base de métaux lourds par des photosensibilisateurs peu coûteux, mais performants. À cet égard, les complexes de cuivre (I) ont démontré leur qualité dans plusieurs cas. Cependant, ces complexes présentent quelques inconvénients : en particulier, la sphère de coordination est labile, c'est-à-dire que les complexes sont facilement détruits en présence d'autres ligands exogènes ou d'acides forts, et leurs propriétés photophysiques sont fortement affectées par le milieu externe. Pour remédier à ces problèmes, les complexes de cuivre (I) peuvent être encapsulés dans des nanoparticules de silice. La liaison covalente à la matrice de silice améliore leur stabilité tout en préservant leurs propriétés clés telles que l'absorption de la lumière visible, la réactivité à l'état excité et la luminescence dans le proche infrarouge. Dans ce travail, nous étudions la synthèse et les applications possibles de ces nanoparticules dopées en variant leur taille et/ou leur forme, en ajustant leurs propriétés photophysiques et en explorant leur utilisation pour la photocatalyse et les capteurs luminescents.

Nous nous concentrons sur la synthèse de nanoparticules de silice dopée avec des complexes homoleptiques de cuivre (I) CuL_2^+ , où L est un ligand phénanthroline.

Afin de favoriser les propriétés à l'état excité, nous avons synthétisé des ligands phénanthroline (phen) substitués par des groupes encombrants aux positions 2 et 9. Les complexes de cuivre (I) ont été fonctionnalisés avec de l'isocyanate de 3-(triéthoxysilyl)propyle. Ce type de structure nous permet d'inclure l'ensemble du complexe à l'intérieur des parois de la silice.

Cette thèse est divisée en trois chapitres : le premier chapitre est consacré à une présentation générale des complexes de coordination photosensibles, en particulier ceux à base de métaux non nobles. Une attention particulière est accordée aux complexes photosensibles de cuivre(I), qui constituent le cœur de ce travail. Le chapitre 2 présente la synthèse des ligands et des complexes, ainsi que leur caractérisation préliminaire. Enfin, l'inclusion des complexes précédemment synthétisés dans des nanoparticules de silice est abordée au chapitre 3. Les nano-objets sont caractérisés d'un point de vue morphologique et, surtout, optique. Les hypothèses de recherche sont validées dans la mesure où les nanoparticules de silice dopées avec des complexes de cuivre(I) présentent des propriétés de photoluminescence améliorées. Les tentatives de dépôt de films minces de ces complexes sur des substrats en verre par impression à jet d'encre sont brièvement présentées et concluent ce travail.

Title: Synthesis and characterisation of silica nanoparticles doped with homoleptic copper(I) complexes: stabilisation of suspensions and applications in photoluminescence

Keywords: silica, nanoparticles, homoleptic copper(I) complexes, photoluminescence, inkjet printing

Résumé : Heavy metal complexes are widely used as photosensitizers due to their high photostability and strong luminescence, despite their cost and toxicity. Nowadays, the trend is to replace heavy metal-based photosensitizers with low cost, yet performant, photosensitizers. In this regard, copper(I) complexes have demonstrated their quality in several instances. However, these complexes show a few drawbacks: in particular, the coordination sphere is labile, namely the complexes are easily destroyed in the presence of other exogenous ligand, or in presence of strong acids, and their photophysical properties are severely affected by the external medium. To address these issues, copper(I) complexes can be encapsulated in silica nanoparticles. Covalent bonding to the silica matrix enhances their stability while preserving key properties such as visible-light absorption, excited-state reactivity, and near-IR luminescence. In this work, we investigate the synthesis and possible applications of such doped nanoparticles by varying their size and/or shape, tuning their photophysical properties, and exploring them for photocatalysis and luminescent sensors.

The copper(I) complexes were functionalized with 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate. This kind of structure allows us to include the whole complex inside the walls of the silica material.

This thesis is divided into three chapters: the first chapter is devoted to a general presentation of photosensitive coordination complexes, specifically those based on non-noble metals. Particular attention is paid to copper(I) photosensitive complexes, which form the core of this work. Chapter 2 presents the synthesis of ligands and complexes, as well as their preliminary characterisation. Finally, the inclusion of the previously synthesised complexes in silica nanoparticles is discussed in Chapter 3. The nano-objects are characterised from a morphological and, above all, optical point of view. The research hypotheses are validated insofar as the silica nanoparticles doped with copper(I) complexes exhibit enhanced photoluminescence properties. Attempts to deposit thin films of these complexes on glass substrates by inkjet printing are briefly presented and conclude this work.

We focus on synthesizing colloidal-sized silica particles doped with homoleptic copper(I) complexes CuL_2^+ , where L is a phenanthroline ligand. To promote excited-state properties, we have synthesized phenanthroline (phen) ligands substituted with bulky groups at the 2- and 9-positions.