

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : 3MG-Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

Par

Federica MELINATO

Synthèse de nanoparticules de silice luminescentes dopées par des complexes de cuivre(I) homoleptiques

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 13 mars 2023

Unité de recherche : Laboratoire CEISAM (UMR 6230)

Rapporteurs avant soutenance :

Maryline Beyler MC Université de Bretagne Occidentale (Brest)
Jean-Olivier Durand Professeur Université de Montpellier (Montpellier)

Composition du Jury :

Président :	Prénom Nom	Fonction et établissement d'exercice (8) (<i>à préciser après la soutenance</i>)
Examineurs :	Sophie Cassaignon	Professeur Université Paris-Sorbonne
Dir. de thèse :	Yann Pellegrin	Directeur de recherche, Université de Nantes
Co-dir. de thèse :	Errol Blart	Maitre de conference classe exceptionnelle Nantes Université (Nantes)

Titre : Synthèse de nanoparticules de silice luminescentes dopées par des complexes de cuivre(I) homoleptiques

Mots clés : Complexes de ce cuivre(I), phénanthroline, synthèse moléculaire, nanoparticules de silice dopées par des colorants, luminescence

Résumé : Les complexes de cuivre(I) sont des photosensibilisateurs prometteurs car ils partagent de nombreuses propriétés intéressantes avec les complexes de ruthénium tout en étant beaucoup moins chers et toxiques. Cependant, les propriétés de l'état excité sont fragiles, facilement éteintes en présence d'espèces nucléophiles. De plus, ces complexes sont labiles et la sphère de coordination est facilement détruite par échange de ligand. Ce travail de thèse vise à régler tous ces problèmes à la fois, en encapsulant les complexes de cuivre(I) dans des nanoparticules de silice. L'objectif est ainsi de protéger les complexes de l'environnement extérieur et d'exalter leurs performances photophysiques.

Pour ce faire, des ligands phénanthroline fonctionnalisés par des groupes alcoxysilane ont été préparés. La thèse est découpée en 4 chapitres : un chapitre d'introduction rapportant les résultats de la littérature sur l'encapsulation de colorant dans des matrices de silice. Puis le chapitre 2 rapporte la mise en œuvre de synthèse de nanoparticules dopées par des complexes de ruthénium afin d'appréhender les méthodes de synthèse générales de nanoparticules de silice dopées. Le chapitre 3 rapporte la synthèse des ligands phénanthroline fonctionnalisés par les groupes alcoxysilane, et le dernier chapitre se concentre sur la synthèse des premières nanoparticules de silice dopées par des complexes de cuivre(I).

Title : Synthesis of luminescent silica nanoparticles doped with homoleptic copper(I) complexes

Keywords : Copper(I) complexes, phenanthroline, molecular synthesis, dye doped silica nanoparticles, luminescence

Abstract : Copper(I) complexes are promising photosensitizers as they share many interesting properties with ruthenium complexes while being much cheaper and toxic. However, the excited state properties are fragile, easily quenched in the presence of nucleophilic species. Moreover, these complexes are labile and the coordination sphere is easily destroyed by ligand scrambling. This thesis work aims at solving all these problems at the same time, by encapsulating copper(I) complexes in silica nanoparticles. The objective is to protect the complexes from the external environment and to exalt their photophysical performances.

For this purpose, phenanthroline ligands functionalized by alcoxysilane groups have been prepared. The thesis is divided into 4 chapters: an introductory chapter reporting the results of the literature on the encapsulation of dye in silica matrices. Then chapter 2 reports the synthesis of nanoparticles doped by ruthenium complexes in order to understand the general synthesis methods of doped silica nanoparticles. Chapter 3 reports the synthesis of phenanthroline ligands functionalized by alcoxysilane groups, and the last chapter focuses on the synthesis of the first silica nanoparticles doped by copper(I) complexes.