

**DÉVELOPPEMENT DE LUMINOPHORES À BASE DE COMPLEXE D'IRIDIUM (III) ET OPTIMISATION DE
LEURS PROPRIÉTÉS COMME MATÉRIAUX FONCTIONNELS.**

par

Sébastien Ladouceur

Thèse présentée au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, octobre 2013

SOMMAIRE

Les travaux rapportés à l'intérieur de cette thèse traitent de la synthèse et de la caractérisation des propriétés optoélectronique de complexes hétéroleptiques d'iridium (III). Ces complexes organométalliques peuvent être utilisés entre autres comme luminophores à l'intérieur de cellules électrochimiques émettrices de lumière (LEEC) afin de produire des dispositifs d'éclairage ou d'affichage. Afin que ceux-ci soient commercialement viables, certaines propriétés des luminophores doivent être optimisées. La stratégie de recherche utilisée au cours de cette thèse se base sur une étude rigoureuse de type structure-propriété afin d'optimiser et de rationaliser les propriétés des luminophores synthétisés.

Au cours du premier chapitre, des ligands auxiliaires de type 5,5'-diaryl-2,2'-bipyridine ont été synthétisés et ont été utilisés afin d'obtenir des complexes à la forme générale $[(C^N)_2Ir(N^N)](PF_6)$. Ces complexes ont démontrés des rendements quantiques supérieurs ainsi qu'une plus grande stabilité à l'intérieur de LEEC que ceux rapportés jusqu'à ce jour dans la littérature.

Des hétérocycles non classiques, les aryl-1,2,3-triazoles ont été utilisés au chapitre 2 afin d'obtenir des ligands cyclométalliques nouveaux. Les complexes ainsi formés ont démontré une luminescence variant de jaune à bleu ciel et possèdent un état excité 3CT . Ces mêmes ligands ont été utilisés avec d'autres ligands auxiliaires électron-riches afin d'obtenir des complexes encore plus énergétiques et leurs propriétés ont été analysées au chapitre 3.

Finalement, le chapitre 4 fait état des propriétés hors du commun d'un complexe neutre d'iridium comportant un ligand de type pyridyl-thiazinedioxide. Une étude complète des propriétés optoélectroniques a été effectuée afin de démontrer que ce complexe émettait des photons à partir de deux états radiatifs distincts, un cas très rare pour les complexes organométalliques de métaux de transition.

Mot Clef : Iridium, complexe organométallique, luminophore, photophysique, électrochimie, modélisation moléculaire

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je dois remercier le Pr. Eli Zysman-Colman qui a encadré et dirigé les travaux de cette thèse. Au cours de ces cinq dernières années, j'ai eu l'occasion d'apprendre, de me perfectionner, d'évoluer et de me développer autant au point de vue professionnel, que personnel et ce grâce à cette opportunité qu'il m'a offerte. J'ai aussi eu l'occasion de travailler en équipe avec lui et d'établir une relation de confiance afin de mettre sur pied ses idées et son laboratoire. Je le remercie d'ailleurs pour la confiance qu'il m'a accordée, car au final, nous avons établis un nouveau groupe de recherche productif, aux projets innovateurs et convoités ainsi qu'une expertise reconnue internationalement. Malgré les hauts et les bas, je serai toujours satisfait et fier de l'aventure que j'ai vécu avec lui. Eli, tu es quelqu'un de passionné par la recherche académique et je te souhaite de tout cœur, que tu puisses accomplir cette passion.

Sur un point de vue plus technique, le bon déroulement des travaux de recherches et l'apprentissage que j'ai réalisés, n'aurait pu être possible sans le support financier de l'Université de Sherbrooke, plus particulièrement dû à la Faculté de Sciences, mais aussi du Fonds Québécois sur la Nature et les Technologies (FQRNT) et le Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF).

Naturellement, beaucoup de gens ont contribué, directement ou indirectement à cette thèse, au point de vue scientifique ou non. À commencer par Maxime Mercier et Simon Pichette avec qui je me suis lancé dans l'aventure des études graduées! Quel trio on a formé! Que dire du dynamisme de Lisa Lamouline, du soutien de Moez Ahmed Soliman, de l'amitié et de la bonne ambiance de travail établie avec MM. Donato, Gallagher-Duval, Levert, Romain et Mmes Denis, Tourbillon, Évariste et Sandroni avec qui j'ai partagé le labo. Merci à vous tous de m'avoir accompagné au cours de ces années! Merci aussi à tous les autres membres du groupe EZC, étudiants, stagiaires ou autres.

Naturellement, une énorme quantité de gens ont gravités autour du département durant toutes ces années, étudiants des autres groupes, professeurs et personnel du département, je crois que vous me connaissez assez pour savoir à quel point je vous suis reconnaissant! Un merci spécial aux membres du club des 6, anciens et présents MM. Arpin, Douville, et Marchand, mais particulièrement MM. Boudreault, Déry, Levert, Pichette, et Romanens.

Merci aussi à tous ces amis, qui n'ont jamais rien compris ou presque à ce que je faisais. Mathieu, Karine, Mélitta, Maitée, Philippe, Jolyne et Marie-Ève, vous êtes les meilleurs pour se changer les idées et maintenant que cette aventure est terminée, j'aurais peut-être plus de temps à vous consacrer.

Finalement, je crois que je n'aurais jamais eu le courage et la volonté de participer à cette magnifique aventure sans le support de ma famille et ce depuis toujours. J'ai eu la chance d'avoir des oncles, tantes, grands-parents et parents qui m'ont toujours encouragé et supporté de différentes façons. Albertine (qui aurait aimé que je devienne menuisier), Pierrette, Claudette, Denise, Denis et Martine je vous remercie tous et toutes et j'espère offrir le même support, que vous m'avez offert, à mes enfants qui viendront (très bientôt).

À Anne-Claire, mon amour, merci d'être là quand il le faut. J'ai dû faire plusieurs sacrifices pour réaliser ces travaux de recherche et tu as en souvent été la victime. Cependant, c'est maintenant la fin de ce projet, le mien, j'espère que tu es prête pour tous les prochains qui se présenteront à nous! Je t'aime.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	II
REMERCIEMENTS	III
TABLE DES MATIÈRES	V
LISTE DES ABRÉVIATIONS	VIII
LISTE DES TABLEAUX	XI
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES SCHÉMAS	XIX
PRÉFACE	20
INTRODUCTION	22
I.1 Aspects fondamentaux relatifs au choix du métal.	22
I.1.1. Configuration électronique et dégénérescence des orbitales métalliques	22
I.1.2. Nature des orbitales moléculaires et des transitions électroniques.	25
<i>Transitions de type « centrées sur le métal » (MC)</i>	26
<i>Transitions de type « transfert de charge de métal à ligand » (MLCT)</i>	27
<i>Transitions de type « transfert de charge de ligand à ligand » (LLCT)</i>	27
<i>Transitions de type « transfert de charge intra-ligand » (ILCT)</i>	28
<i>Transitions de type « centré sur le ligand » (LC)</i>	28
<i>Résumé</i>	29
I.2 Désignation d'un système modèle, le complexe [(ppy)₂Ir(bpy)](PF₆) (1), et étude de ses propriétés.	30
I.2.1. Absorption et photoluminescence	32
I.2.2. Voltampérométrie cyclique	38
I.2.3. En résumé	39
I.3 Contexte commercial et applications technologiques.	40
I.4 Défi à relever et propriétés à optimiser.	45
CHAPITRE 1 : MODIFICATION DU LIGAND AUXILIAIRE : SYNTHÈSE DE COMPLEXES AVEC DES LIGANDS 5,5'-DIARYLES-2,2'-BIPYRIDINES	47
1.1 Conception du projet	47
1.2 Synthèse des ligands et des complexes.	49
1.3 Caractérisation des complexes.	51

1.3.1	Cristallographie par diffraction des rayons X.	51
1.3.2	Analyse conformationnelle par spectroscopie RMN.	53
1.3.3	Analyse des propriétés photophysiques.	54
1.3.4	Analyse des propriétés électrochimiques.	64
1.3.5	Analyse des calculs de modélisation moléculaire.	67
1.4	Conclusion et perspectives	73
CHAPITRE 2 : UTILISATION D'HÉTÉROCYCLES NON CLASSIQUES POUR LA		
DÉCOUVERTE DE COMPLEXES D'IRIDIUM INNOVATEURS : ÉVALUATION DES ARYL-		
1,2,3-TRIAZOLES.....		
2.1	Introduction	77
2.2	La <i>chimie clic</i> et les procédures de synthèse des 1,2,3-triazoles.....	78
2.2.1.	Mise au point d'une méthodologie.....	80
2.2.2.	Conclusion au sujet de la procédure expérimentale élaborée.	89
2.3	. Synthèse de complexes d'iridium (III) contenant des ligands aryl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazoles.	
Étude structure-propriété de la substitution des unités pyridines par des 1,2,3-triazoles.....		90
2.3.1.	Mise en contexte des travaux similaires dans la littérature.....	90
2.3.2.	Conception du projet.	94
2.3.3.	Synthèse et identification des complexes à base de 1,2,3-triazoles.	95
2.3.4.	Analyse des propriétés photophysiques.	99
2.3.5.	Analyse des propriétés électrochimiques.	105
2.3.6.	Analyse des calculs de modélisation moléculaire.	107
2.3.7.	Conclusion sur l'utilisation de ligands cyclométalliques contenant des unités 1,2,3-triazoles	114
2.4	Conclusion générale	115
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE DE LUMINOPHORES BLEUS. ÉTUDE DE COMPLEXES D'IRIDIUM		
CONTENANT DES LIGANDS CYCLOMÉTALLIQUES À BASE DE 1,2,3-TRIAZOLES ET DE		
LIGANDS AUXILIAIRES RICHES EN DENSITÉ ÉLECTRONIQUE.		
3.1	Conception du projet	117
3.2	Synthèse des ligands et des complexes.	119
3.3	Caractérisation photophysique des complexes.....	120
3.4	Caractérisation électrochimique des complexes.....	125

3.5	Analyse des données de modélisation moléculaire.....	126
3.6	Conclusion et perspectives.....	134
CHAPITRE 4 : UTILISATION D'UNITÉS THIAZINEDIOXIDE POUR LA COORDINATION DE L'IRIDIUM (III) ET LA FORMATION DE COMPLEXES NEUTRES.....		136
4.1	Mise en contexte du projet.....	136
4.2	Synthèse du complexe.....	137
4.3	Analyse des données de modélisation moléculaire.....	141
4.4	Analyse des données photophysiques.....	147
4.5	Influence de l'oxygène triplet, $^3\text{O}_2$, sur les propriétés photophysiques.....	153
4.6	Analyse des données électrochimiques.....	155
4.7	Analyse des propriétés à l'état solide et sous forme de films minces.....	156
4.8	Émission du complexe 86 via des états excités indépendants.....	157
4.9	Conclusion partielle.....	160
CONCLUSIONS.....		162
BIBLIOGRAPHIE.....		164
ANNEXE 1 : DONNÉES SUPPLÉMENTAIRES RELATIVES AU CHAPITRE 1.....		173
ANNEXE 2 : DONNÉES SUPPLÉMENTAIRES RELATIVES AU CHAPITRE 2.....		231
A-2.1.	Développement d'une méthodologie de synthèse d'aryl-1,2,3-triazole.....	232
A-2.2.	Caractérisation des complexes d'iridium à base d'aryl-1,2,3-triazole.....	300
ANNEXE 3 : DONNÉES SUPPLÉMENTAIRES RELATIVES AU CHAPITRE 3.....		361
ANNEXE 4 : DONNÉES SUPPLÉMENTAIRES RELATIVES AU CHAPITRE 4.....		403
ANNEXE 5: COORDONNÉES DE DIFFRACTION DES RAYONS-X.....		425

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Δ_0	Écart énergétique séparant les orbitales t_{2g} et e_g^* ;
ε	Coefficient d'extinction molaire tel qu'extrait de la loi de Beer-Lambert ;
λ_{exc}	Longueur d'onde d'excitation utilisée pour effectuer un spectre d'émission ;
λ_{em}	Longueur d'onde d'émission mesurée au λ_{max} ;
λ_F	Longueur d'onde de fluorescence ;
λ_{max}	Longueur d'onde d'intensité maximale sur un spectre d'émission ou d'absorption donné ;
λ_P	Longueur d'onde de phosphorescence ;
λ_{PL}	Longueur d'onde de photoluminescence ;
π^*	Orbitales vides d'un chromophore ou d'un ligand ;
ΔE_{red-ox}	Écart énergétique entre $E_{1/2 red}$ et $E_{1/2 ox}$;
% p/p	rappport massique en pourcentage de deux produits;
ACN	Acétonitrile ;
bpy	2,2'-bipyridine
$C^{\wedge}N$	Ligand cyclométallique ;
DFT	Théorie fonctionnelle de densité, traduit de l'anglais : Density functional theory
LED	Diode émettrice de lumière;
dmabpy	4,4'-bis(<i>N,N</i> -diméthylamino)-2,2'-bipyridine;
$E_{1/2 red}$	Potentiel de réduction ;
$E_{1/2 ox}$	Potentiel d'oxydation ;
e_g^*	Orbitales <i>d</i> vides dans une géométrie octaédrique ;
Fc	Ferrocène ;
Fc^+	Ferrocénium ;
IR	Infra-rouge;
ISC	Croisement inter-système, traduit de l'anglais : inter-system crossing ;
ILCT	Transfert de charge intra-ligand, traduit de l'anglais : intra-ligand charge transfer ;
k_r	Constante radiative ;
k_{n-r}	Constante non-radiative ;
LC	Centré sur le ligand, traduit de l'anglais : ligand centered ;

LCD	Dispositif à cristaux liquides, traduit de l'anglais : liquid cristal display;
LEEC	Cellule émettrice de lumière électrochimique, traduit de l'anglais : light emitting electrochemical cell;
LLCT	Transfert de charge d'un ligand à un autre ligand, traduit de l'anglais : ligand-to-ligand charge transfer ;
LMH	Largeur à mi-hauteur ;
MC	Centré sur le métal, traduit de l'anglais : metal centered;
MLCT	Transfert de charge du métal au ligand, traduit de l'anglais : metal-to-ligand charge transfer ;
N [^] N	Ligand auxiliaire ;
OM	Orbitale moléculaire ;
OLED	Diode organique émettrice de lumière, traduit de l'anglais : organic light emitting diod;
ph	Unité phényle d'un tout par exemple le ligand ppy ;
phen	1,10-phénantroline
PMMA	polyméthacrylate de méthyle;
ppy	Ligand 2-Phénylpyridato ;
ppyH	2-Phénylpyridine ;
py	Unité pyridine d'un tout par exemple le ligand ppy ;
S _n	État singulet de niveau <i>n</i> ;
SBLCT	Transfert de charge du lien σ à un ligand, traduit de l'anglais : σ -bond-to-ligand charge transfer ;
SCE	Électrode standard au calomel saturé, traduit de l'anglais : Standard saturated calomel electrode ;
T _n	État triplet de niveau <i>n</i> ;
t _{2g}	Orbitales <i>d</i> occupées dans une géométrie octaédrique ;
TDDFT	Théorie fonctionnelle de densité dépendante du temps, traduit de l'anglais : Time dependent density functional theory
thdo	thiazinedioxide;
UV	Ultra-violet;

VC

Voltampérométrie cyclique.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Principales transitions S_0-S_n et S_0-T_n calculées pour le complexe 1	34
Tableau 2. Données photophysiques relatives au complexe 1 . ^a	35
Tableau 3. Propriétés photophysiques des complexes 1 et 10a-g . ^a	57
Tableau 4. Étude de solvatochromisme sur les complexes 1 et 10d . ^a	60
Tableau 5. Propriétés électrochimiques des complexes 1 et 10a-g . ^a	65
Tableau 6. Comparaison des énergies d'émission expérimentale et prédite par calculs.....	71
Tableau 7. Évaluation de l'étendue de la méthode synthétique vis-à-vis de différents groupes aryles..	85
Tableau 8. Évaluation de l'étendue de la méthode synthétique vis-à-vis de différents agents alkylants.	86
Tableau 9. Évaluation du rôle de la pyridine dans les conditions optimisées de <i>clic</i>	88
Tableau 10. Propriétés photophysiques des complexes 1 , 77b à 80a-b	103
Tableau 11. Propriétés électrochimiques des complexes 1 , 77b à 80a-b . ^a	106
Tableau 12. Comparaison entre les longueurs d'onde d'émission calculées et mesurées.....	113
Tableau 13. Propriétés photophysiques des complexes 79b-c , 80b-c et 81b-c . ^a	122
Tableau 14. Propriétés électrochimiques des complexes 79b-c , 80b-c et 81b-c . ^a	125
Tableau 15. Principales transitions prédites par TDDFT pour les complexes 80c , 79c et 81b-c	130
Tableau 16. Principales transitions T_n prédites par TDDFT pour les complexes 80b-c , 79b-c et 81b-c	131
Tableau 17. Comparaison des données structurales pour les structures cristallines et calculées du complexe 86 et pour la structure cristalline du complexe 87	140
Tableau 18. Principales transitions singulets prédites par TDDFT pour le complexe 86	144
Tableau 19. Principales transitions triplets prédites par TDDFT pour le complexe 86	145
Tableau 20. Propriétés photophysiques mesurées pour les composés 85 , 86 et 1 . ^a	148
Tableau 21. Paramètres de désactivation de l'état excité du complexe 86 avec l'oxygène.	154
Tableau 22. Données électrochimiques mesurées pour les composés 85 , 86 et 1 . ^a	155
Tableau 23. Propriétés photophysiques de 86 à l'état solide et sous forme de films minces.	156

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Dégénérescence des orbitales <i>d</i> dans un champ octaédrique. ²	23
Figure 2. a) Diagramme de Jablonski montrant les transitions d'absorption (mauve), les conversions internes (IC, rouge) et le croisement inter-système (ISC, rouge), les transitions non-radiatives (orange), radiatives (bleu) et les états vibrationnels (vert). b) Agrandissement montrant l'origine des bandes d'émission possédant des états vibrationnels excités.	24
Figure 3. Configuration des OM d'un complexe hypothétique [(L ₁)M(L ₂)] afin de démontrer une transition de type a) MC; b) MLCT; c) LLCT; d) ILCT entre la partie π_1 et π_2 du ligand L ₁ et e) LC. (Voir les sections ici-bas pour la définition des acronymes.)	26
Figure 4. Structure du complexe 2 dont les propriétés ont été caractérisées par le groupe de Su et al. ¹⁰	28
Figure 5. Représentation des états excités du complexe 1 (les flèches pleines représentent des transitions radiatives, alors que la flèche pointillée représente une transition non radiative). ²	31
Figure 6. Représentation ORTEP (à 50 % de probabilité) de la structure cristalline de 1 et quelques données géométriques. Les hydrogènes et le contre-ion ont été omis pour plus de clarté. ¹⁴	32
Figure 7. Spectre d'absorption expérimental en solution dans l'ACN (rouge), modélisé (bleu ; LMH = 1000 cm ⁻¹) ainsi que la force des oscillateurs correspondant (vert) du complexe 1	33
Figure 8. a) Diagramme de Kohn-Sham des OMs de LUMO+8 à HOMO-6, incluant les images des OMs d'intérêts (isodensité 0.02) calculées par DFT du complexe 1 . b) Représentation de la densité de spin à l'état triplet (isodensité 0.0004) du complexe 1	35
Figure 9. Spectre d'émission du complexe 1 à 298 K dans l'ACN (bleu) et à 77 K dans le MeOH et l'EtOH (1:1) (rouge), en utilisant une λ_{exc} de 400 nm.....	36
Figure 10. Magnitude et orientation du dipôle à l'état fondamental (S ₀) et excité (T ₁) du complexe 1 . (La représentation visuelle a été modifiée afin de faciliter la visualisation de la flèche représentant le moment dipolaire et conséquemment, la représentation tridimensionnelle n'est pas réaliste.) a) Facteur multiplicatif de la représentation du dipôle par la flèche sur les images afin que celle-ci soit visible.	38
Figure 11. Voltamogramme cyclique du complexe 1 en solution dans l'ACN avec <i>n</i> Bu ₄ NPF ₆ (0.1 mM) comme électrolyte de support. Le potentiel est rapporté vs SCE en utilisant Fc/Fc ⁺ comme standard interne.....	39

Figure 12. Structure schématique a) d'une OLED et b) d'une LEEC.....	42
Figure 13. Mécanisme de la luminescence à l'intérieur de a) une OLED et b) une LEEC. ⁴⁸	43
Figure 14. Nature des excitons et influence sur le rendement théorique de luminescence.....	45
Figure 15. Complexes synthétisés par M. Lepeltier <i>et coll.</i> et leurs propriétés photophysiques dans l'ACN à 298 K et EtOH/MeOH (4/1) à 77 K. ⁵⁵	48
Figure 16. Représentation ORTEP des structures obtenues par diffraction des rayons X (ellipsoïdes à 50 % de probabilité) des complexes a) 10a et b) 10g . Les atomes d'hydrogène, les contre-ions (PF ₆ ⁻) ainsi que les molécules de solvant ne sont pas illustrés pour augmenter la clarté.....	52
Figure 17. a) Comparaison des déplacements chimiques en RMN ¹ H des complexes 10a-g . b) Évaluation de l'énergie de la barrière de rotation autour du lien C _{aryl} -C _{bpy} par calculs DFT.	53
Figure 18. Spectre d'absorption normalisé des complexes a) 1 et 10a-c , et b) 1 et 10d-g , mesurés dans le 2-MeTHF à 298 K. L'identification des « Bandes A et B » réfère à la Figure 19	54
Figure 19. Relation de Hammet (σ_p) avec divers paramètres expérimentaux mesurés pour les complexes 10a-g . Les longueurs d'onde d'émission et d'absorption ont été converties en énergie (eV) et sont représentées sur l'axe de gauche alors que les temps de vie (μ s) sont représentés sur l'axe de droite. Les séries « Absorbance a) et b) » réfèrent aux maxima des bandes d'absorption A et B identifiées à la Figure 18	55
Figure 20. Spectres d'émission normalisée en solution dans le 2-MeTHF à 298 K pour les complexes a) 1 et 10a-c , et b) 1 et 10d-g . Les bandes marquées d'un X sont dues à la longueur d'onde d'excitation ou à son harmonique.	58
Figure 21. Spectres d'émission normalisée en solution dans le 2-MeTHF à 77 K pour les complexes a) 1 et 10a-c , et b) 1 et 10d-g	58
Figure 22. Étude du solvatochromisme sur l'émission des complexes 1 et 10d en fonction de l'échelle de polarité P_y	61
Figure 23. Structures des complexes issus des travaux de Holmes <i>et coll.</i> ⁸⁴	62
Figure 24. Déplacement du potentiel de réduction du ligand N^N dans les complexes 10a-g en fonction du paramètre de Hammet (σ_p).	66
Figure 25. Comparaison entre le Gap Red-Ox (ΔE_{red-ox}) et l'énergie d'émission à 298 K en fonction des différents complexes.	67

Figure 26. Spectres d'absorption expérimentaux (rouge), calculés (bleu) et force des oscillateurs des différentes transitions (vert) pour a) 10a ; b) 10c et c) 10f . d) Tableau des principales transitions électroniques prédites par TDDFT et identifiées par des lettres sur les graphiques a), b) et c)......	70
Figure 27. Relation entre l'énergie d'émission à 77 K et la prédiction d'émission effectuée par calcul pour les complexes 1 et 10a-g	71
Figure 28. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires des complexes 1 et 10a-g par DFT optimisé à l'état fondamental S_0 . Les lignes rouges indiquent la LUMO située sur une orbitale $\pi^*(bpy)$, les turquoises et oranges indiquent l'orbitale occupée la plus haute en énergie située sur une orbitale $\pi(ppy)$ et $\pi(bpy)$ respectivement. Les lignes noires représentent des orbitales moléculaires non caractérisées.....	73
Figure 29. Système tri-métallique à base d'iridium et de ruthénium synthétisé par le groupe de S. Campagna <i>et coll.</i> ⁷²	75
Figure 30. Système biaisé électroniquement synthétisé par le groupe de Hankache <i>et coll.</i> ⁶⁹	75
Figure 31. Recherche effectuée dans Scifinder le 25-03-2013 sur le nombre de publications portant les mots clefs a) « iridium » et « luminescence » et b) en ajoutant à la recherche précédente le nom de certains hétérocycles comme mot clef. À noter que les données ne sont pas complètes pour l'année en cours.	77
Figure 32. Exemples des complexes portant des ligands auxiliaires contenant des unités 1,2,3-triazoles (Ada = adamantyl et β -CD = β -cyclodextrine).	91
Figure 33. Exemples des complexes portant des ligands cyclométalliques contenant des unités 1,2,3-triazoles (UCD = acide ursodésoxycholique, β -CD = β -cyclodextrine et Ada = adamantyle).	94
Figure 34. Structure des huit complexes synthétisés afin d'établir le rôle des unités 1,2,3-triazoles.	95
Figure 35. Représentation ORTEP (ellipsoïdes à 50 % de probabilité) des structures cristallines obtenues pour les complexes a) 78a ; b) 79b et c) 80a . Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène, les contre-ions ainsi que les molécules de solvant ne sont pas illustrés. d) Comparaison de certaines données structurales des complexes 1 ¹⁴ , 78a , 79b et 80a	96
Figure 36. Représentation ORTEP (ellipsoïdes à 50 % de probabilité) de la structure cristalline du dimère(23a)-N,N- <i>cis</i> obtenue par De Cola <i>et coll.</i> ¹⁵⁶	98
Figure 37. Spectre d'absorption en solution dans l'ACN à 298 K des complexes 1 , 77b à 80a-b	100
Figure 38. Solutions dans l'ACN des complexes (de gauche à droite) : [Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂ ; 1 ; 77b ; 78a ; 78b ; 79a ; 79b ; 80a ; 80b	101

Figure 39. Spectres d'émission en solution dans l'ACN à 298 K des complexes 1 , 77b à 80a-b .	102
Figure 40. Spectres d'émission en solution dans l'ACN à 77 K des complexes 1 , 77b à 80a-b .	102
Figure 41. Relation entre la longueur d'onde d'émission à 298 K et le $\Delta E_{\text{red-ox}}$.	107
Figure 42. Diagramme Kohn-Sham des OM des complexes 1 , 78a , 79a et 80a . Pour aider à la description, les orbitales colorées en orange correspondent à une contribution majoritaire des orbitales e_g^* , en vert des $\pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}$ et en rouge des $\pi_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}^*$.	109
Figure 43. Diagramme Kohn-Sham des OM des complexes 77b , 78b , 79b et 80b . Pour aider à la description, les orbitales colorées en orange correspondent à une contribution majoritaire des orbitales e_g^* , en vert des $\pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}$ et en rouge des $\pi_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}^*$.	110
Figure 44. a) Comparaison des spectres d'absorption expérimental et calculé par TDDFT pour le complexe 78a . b) Données correspondant aux principales transitions prédites par TDDFT pour le complexe 78a .	111
Figure 45. Diagramme de Kohn-Sham du complexe 78a .	112
Figure 46. a) Évolution de l'énergie des orbitales moléculaires frontières en fonction des différents complexes. b) Évolution de l'écart énergétique évalué par calcul en fonction l'écart énergétique évalué par électrochimie.	114
Figure 47. Structure des complexes à l'étude au chapitre 3.	118
Figure 48. Spectre d'absorbance des complexes 79b-c , 80b-c et 81b-c en solution dans l'ACN.	121
Figure 49. Spectre d'émission des complexes 79b-c , 80b-c et 81b-c a) en solution dans l'ACN à 298 K et b) en solution dans un mélange de MeOH et d'EtOH (1 : 1) à 77 K.	121
Figure 50. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires des complexes 80b-c , 79b-c et 81b-c . La coloration verte , indique une orbitale qui est principalement située sur le ligand auxiliaire, bleu sur les ligands cyclométalliques, noir un mélange de plusieurs contributions et en rouge la HSOMO.	128
Figure 51. Représentation de la densité de spin à l'état triplet pour les complexes 80b-c et 79-b-c .	133
Figure 52. Représentation du moment dipolaire à l'état S_I et T_I respectivement pour les complexes 80b-c . (La représentation visuelle a été modifiée afin de faciliter la visualisation de la flèche représentant le moment dipolaire et conséquemment, la représentation tridimensionnelle n'est pas réaliste.) a) Le multiplicateur est un facteur multipliant la représentation du moment dipolaire par la flèche sur les images. b) La magnitude du dipôle en debye (D) est aussi rapportée.	133
Figure 53. Exemple de structure comprenant des fonctions thiazindioxides ou des dérivés.	137

Figure 54. a) Synthèse du complexe [(ppy) ₂ Ir(pythdo)], 86 ; et b) exemple de complexe hétéroleptique neutre, [(ppy) ₂ Ir(pytz)] (87), synthétisé par De Cola <i>et coll.</i> ¹⁴⁸	138
Figure 55. Spectres RMN ¹ H (400 MHz) des composés a) 86 (CDCl ₃); b) 87 (CDCl ₃) et c) [(ppy) ₂ Ir(μ-Cl)] ₂ (CDCl ₃).....	138
Figure 56. Structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X des complexes a) 86 ; et b) 87 ...	140
Figure 57. Structure du complexe 86 optimisée à l'état a) S ₀ ; et b) T ₁ . Visualisation de la configuration du cycle thiazinedioxide dans le complexe 86 à l'état a) S ₀ ; et b) T ₁	142
Figure 58. Spectre d'absorption expérimental en solution dans l'ACN (rouge), modélisé (bleu ; LMH = 1000 cm ⁻¹) ainsi que la force des oscillateurs correspondant (vert) du complexe 86	143
Figure 59. a) Diagramme d'énergie de Kohn-Sham des orbitales moléculaires (HOMO-4 à LUMO+4) du complexe 86 . b) Densité de spin de l'état T ₁ du complexe 86	144
Figure 60. Représentation du moment dipolaire à l'état S ₁ et T ₁ respectivement pour le complexe 86 . a) Le multiplicateur est un facteur multipliant la représentation du moment dipolaire par la flèche sur les images. (La représentation visuelle a été modifiée afin de faciliter la visualisation de la flèche représentant le moment dipolaire et conséquemment, la représentation tridimensionnelle n'est pas réaliste.) b) La magnitude du dipôle en debye (D) est aussi rapportée.	146
Figure 61. Spectre d'absorption dans l'ACN (ligne pleine), d'émission à 298 K dans l'ACN (ligne traitillée) et à 77 K dans le MeOH / EtOH (1 : 1) (ligne pointillée) pour le ligand 85 (bleu), le complexe 86 (rouge) et 1 (orange).....	147
Figure 62. a) Comparaison du spectre d'absorption du complexes 86 et du spectre d'excitation obtenu en mesurant l'intensité d'émission à 505 nm. b) Comparaison des spectres d'excitation obtenus à différentes longueurs d'onde d'émission, de 445 à 525 nm, du complexe 86 en solution dans l'ACN.....	149
Figure 63. a) Spectres d'émission du complexe 86 en solution désaérée dans l'ACN (rouge), le DCM (bleu), un mélange de MeOH : EtOH (1 : 1) (vert) et le 2-MeTHF (orange). Les spectres ont été mesurés à 298 K (ligne traitillée) ou à 77 K (ligne pointillée). b) Valeurs numériques se rapportant aux spectres d'émission correspondants.	151
Figure 64. a) Spectre d'émission du complexe 86 en solution dans l'ACN avec différentes pressions partielles d'oxygène. b) Détermination de la constante de <i>quenching</i> bimoléculaire à différentes longueurs d'onde d'émission pour le complexe 86 en fonction de la pression partielle d'oxygène.	153

Figure 65. Spectre d'émission du complexe **86**, à l'état solide et sous forme de films minces. 157

Figure 66. Diagramme d'énergie schématique illustrant les différents états jouant un rôle dans le comportement radiatif du complexe **86**. Les paramètres photophysiques rapportés proviennent des mesures en solution désaérée dans l'ACN à 298 K (**Tableau 20**). 159

Figure 67. Complexes proposés pour la création d'une librairie de complexes homologues à **86**. 161

Liste des Équations

Équation 1	64
Équation 2	64
Équation 3	154
Équation 4	154

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 1. Voie classique de synthèse des complexes de type [(ppy) ₂ Ir(bpy)](PF ₆).....	32
Schéma 2. Synthèse des ligands 5,5'-aryls-2,2'-bipyridine 8a-g . a) (i) 1.1 équiv <i>n</i> -BuLi, Et ₂ O, -78°C, 30 min, (ii) 1.1 équiv I ₂ , Et ₂ O, -78°C à t.a., 16 h. b) 1 équiv NBS, ACN, 0°C à t.a., 16 h. c) (i) 1.0 équiv 6a-g , 1.1 équiv <i>n</i> -BuLi, THF, -78°C, 30 min, (ii) 0.7 équiv ZnCl ₂ , THF, -78°C à t.a., 30 min, (iii) 1.0 équiv 4 , 1.6 mol% Pd(PPh ₃) ₄ , THF, reflux, 18h. d) (i) 1.0 équiv 7a-g , 1.1 équiv <i>n</i> -BuLi, THF, -78°C, 30 min, (ii) 1.1 équiv ZnCl ₂ , THF, -78°C à t.a., 30 min, (iii) 1.0 équiv 7a-g , 5 mol% Pd(PPh ₃) ₄ , THF, reflux, 18h.....	50
Schéma 3. Synthèse des complexes 10a-g	51
Schéma 4. Structure du complexe 14 et la rétrosynthèse proposée pour l'obtention du ligand 15	76
Schéma 5. a) Conditions de déprotection <i>in situ</i> rapportées par Fletcher <i>et coll.</i> ⁹⁸ b) Conditions réactionnelles rapportées par Eycken <i>et coll.</i> ¹³⁰	81
Schéma 6. Conditions typiques expérimentées par François Mathieu (R-X est MeI ou BnBr et R = Me ou Ph respectivement).	81
Schéma 7. Deuxième essai afin d'optimiser les réactions en un pot réactionnel et en une étape.	82
Schéma 8. Évaluation de l'effet du solvant. ROH = <i>t</i> -BuOH (85 %); MeOH (89%).	83
Schéma 9. Synthèse d'un composé tri-fonctionnalisé, 57	86
Schéma 10. Synthèse multicomposante en un pot réactionnel élaboré par Crowley <i>et coll.</i> ¹²⁸	89
Schéma 11. Synthèse de complexes chargés et neutres d'iridium multiétapes de Swager <i>et coll.</i> ¹⁵³	93
Schéma 12. Conditions de synthèse de différents isomères des complexes d'Ir à base de ligand atI développées par De Cola <i>et coll.</i> ¹⁵⁶	98
Schéma 13. Synthèse de dmabpy, 86 , optimisée. a) H ₂ O ₂ 30 %, AcOH, 75 °C, 19 h; b) HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , 95°C, 4 h; c) AcCl, AcOH, 100°C, 4h; d) PCl ₃ , CHCl ₃ , reflux, 19 h; e) DMF, tube scellé, 210 °C, 3.5 jours.	119

PRÉFACE

Dans la présente section le lecteur pourra trouver une liste des publications découlant des travaux réalisés par le candidat. Ce dernier a collaboré et contribué à l'écriture, à l'analyse des données ainsi qu'à la préparation des figures, schémas et tableaux de ces articles. La thèse ici présentée représente l'interprétation personnelle et originale du candidat de ces différentes contributions.

Introduction :

A Comprehensive Survey of Charged Iridium (III) Complexes Bearing Non-Traditional Ligand Chelation Motifs.

S. Ladouceur, E. Zysman-Colmand, Microreview, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2985

Chapitre 1 :

Role of Substitution on the Photophysical Properties of 5,5'-Diaryl-2,2'-bipyridine (bpy*) in [Ir(ppy)₂(bpy*)]PF₆ Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Study.

S. Ladouceur, D. Fortin and E. Zysman-Colman*, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5625.

High Stability Light Emitting Electrochemical Cells from Cationic Iridium Complexes with Bulky 5,5' Substituents.

L. Sun, A. Galan, S. Ladouceur, J. D. Slinker*, E. Zysman-Colman*, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 18083

Chapitre 2 :

One Pot "Click" Synthesis of 1N-alkyl-4-Aryl-1,2,3-triazoles From Protected Arylalkynes and Alkyl Bromides.

S. Ladouceur, A. M. Soliman, E. Zysman-Colman*, *Synthesis*, **2011**, 22, 3604

Enhanced Luminescent Iridium(III) Complexes Bearing Aryltriazole Cyclometallated Ligands.

S. Ladouceur, D. Fortin and E. Zysman-Colman* *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 11514

Bright Electrochemiluminescence of Iridium (III) Complexes.

K. N. Swanick, S. Ladouceur, E. Zysman-Colman*, Z. Ding*, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3179

Chapitre 3 :

Stongly Blue-Luminescent Cationic Iridium (III) Complexes with an Electron-Rich Ancillary Ligand: Evaluation of Their Optoelectronic and Electrochemiluminescence Properties

S. Ladouceur, K. N. Swanick, S. Gallagher-Duval, Z. Ding*, E. Zysman-Colman*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, ASAP, DOI: 10.1002/ejic.201300849

Self-enhancing Electrochemiluminescence of [Iridium bis(1'-(4',6'-difluorophenyl)-1,2,3-triazolato-N,C2')(4,4'-(dimethylamino)-2,2'-bipyridine)]PF₆ : Mechanistic Insight.

K. N. Swanick, S. Ladouceur, E. Zysman-Colman*, Z. Ding*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 11079

Chapitre 4 :

A Rare Case of Dual Emission in a Neutral Heteroleptic Iridium(III) Complex.

S. Ladouceur, L. Donato, M. Romain, B. P. Mudraboyina, M. B. Johansen, J. A. Wisner*, E. Zysman-Colman*, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 8838

Contribution non traitée au cours de cette thèse:

Fraternal Twin Hemicage Chelates.

G. St-Pierre, S. Ladouceur, D. Fortin and E. Zysman-Colman*, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 11726

Blue Light Emitting Electrochemical Cells Incorporating Triazole-based Luminophores.

J. M. Fernandez-Hernandez, S. Ladouceur, Y. Shen, A. Iordache, X. Wang, L. Donato, S. Gallagher-Duval, M. de Anda Villa, J. D. Slinker*, L. De Cola*, E. Zysman-Colman*, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, ASAP, DOI: 10.1039/C3TC31307G.

Correlating Electronic Structures to Electrochemiluminescence of Cationic Ir Complexes.

K. N. Swanick, S. Ladouceur, E. Zysman-Colman*, Z. Ding*, *RSC Adv.*, **2013**, ASAP, DOI: 10.1039/C3RA43134G.

INTRODUCTION

Les complexes organométalliques et autres complexes de métaux de transition portant des ligands organiques ont vu l'intérêt que la recherche fondamentale et appliquée leur porte décupler au cours des dernières années. Leurs propriétés électrochimiques ou photochimiques qui sont facilement modulables rendent ces complexes attirants dans divers domaines d'application. Par exemple, leur énergie de luminescence, fluorescence ou phosphorescence, peut être modifiée en ajustant astucieusement différents paramètres tels que des facteurs structuraux ou électroniques. Cette luminescence peut donc être produite sur une large gamme du spectre électromagnétique allant de l'infrarouge (IR), passant par le visible et allant jusqu'aux limites de l'ultra-violet (UV). Celle-ci ne représente qu'un exemple de propriété exploitée parmi tant d'autres tels que l'absorptivité, le comportement électrochimique ou la sensibilité vis-à-vis de certains analytes. Cependant, afin de développer des matériaux répondant à des applications données, il est nécessaire de comprendre le comportement fondamental de ces molécules dans le but d'en optimiser les propriétés désirées et de générer de nouvelles technologies innovatrices.

Les travaux de cette thèse consistent à l'optimisation des propriétés optoélectroniques de complexes d'iridium(III) afin de les utiliser comme luminophores dans des diodes électroluminescentes. Les résultats de cette étude seront présentés en débutant par les propriétés fondamentales des complexes d'iridium (III) puis par leurs rôles à l'intérieur de diodes électroluminescentes. Suite à cette introduction, les chapitres suivants feront état de différentes familles de complexes synthétisés et de leurs propriétés.

I.1 Aspects fondamentaux relatifs au choix du métal.

I.1.1. Configuration électronique et dégénérescence des orbitales métalliques

Le premier critère dictant les propriétés d'un complexe métallique, organométallique ou de coordination, est définitivement la nature du métal choisi. Dernièrement, les métaux de transition lourds ont été particulièrement étudiés et parmi les plus populaires, on retrouve notamment le Pt, le Ru, le Re et l'Os, tandis que dans le cadre précis de cette thèse, il sera question de l'iridium et plus particulièrement à un état d'oxydation III.

L'iridium (III) a une configuration électronique $5d^6$ et lorsqu'il est en présence de ligands polyamines, il forme des complexes de géométrie octaédrique avec des propriétés similaires à ceux du Fe (II), du Ru (II), de l'Os (II) et du Re (I) qui lui sont tous isoélectroniques. Cette géométrie de coordination permet de séparer les orbitales d en deux groupes, celles occupées en électron (t_{2g}) et celles inoccupées (e_g^*). Elle permet aussi de séparer énergétiquement ces deux types d'orbitales par une large différence d'énergie désignée par Δ_0 (**Figure 1**). Cette séparation d'énergie est particulièrement importante, car elle a pour effet de déstabiliser grandement les orbitales e_g et de les faire passer à un niveau énergétique plus élevée que celui des orbitales π^* des ligands. Ceci rend les transitions d'électron t_{2g} à e_g , plus communément appelées transitions centrées sur le métal (MC), beaucoup plus énergétiques et donc plus difficiles à accéder. Alors que la nature des différentes transitions électroniques et leurs caractéristiques seront discutées ultérieurement, plusieurs facteurs influencent la différence d'énergie, Δ_0 . L'un des facteurs importants est la taille des orbitales d du métal utilisé et l'iridium, l'osmium et le rhénium possèdent les plus grandes parmi les métaux cités précédemment, car ils ont tous une configuration électronique $5d^6$. Les états d'oxydation élevés ainsi que la force du champ exercée par les ligands, sont aussi des facteurs qui contribuent à l'éclatement de la dégénérescence des orbitales métalliques.¹ La configuration $5d^6$ pour l'iridium implique un état d'oxydation élevé, Ir(III), et le choix des ligands à utiliser contribuera aussi à cet effet, mais sera discuté dans la section suivante.

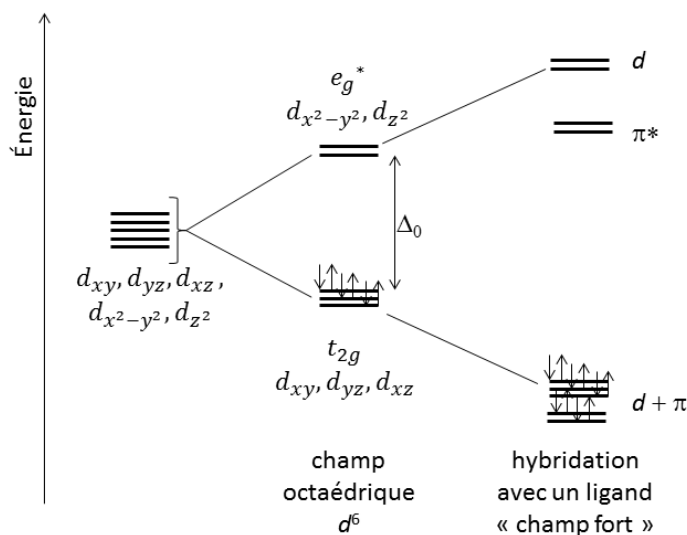


Figure 1. Dégénérescence des orbitales d dans un champ octaédrique.²

Pour diverses raisons, qui concernent principalement le type d'application dans laquelle le complexe organométallique sera utilisé, il est utile de favoriser la formation d'un seul état excité, singulet (S_n) ou triplet (T_n) (**Figure 2**). Alors que l'état fondamental de ces complexes de coordination est un état singulet, S_0 , il est en théorie interdit par symétrie de spin de passer directement à un état triplet. Cependant, le couplage spin-orbitale favorise la conversion des états excités singulet à triplet et ce dernier augmente avec la taille des atomes et devient considérablement grand dans le cas des métaux de transition. C'est d'autant plus vrai dans le cas de l'iridium qui possède parmi le fer, le ruthénium et l'osmium, la constante de couplage spin-orbitale la plus élevée, $\zeta = 431, 1042, 3381 \text{ cm}^{-1}$ respectivement et de 3909 cm^{-1} pour l'Ir.^{1,3} Lorsque ces complexes organométalliques sont excités de leurs états fondamentaux (S_0) à un état supérieur (S_n), une conversion interne (IC), un processus non-radiatif, a lieu jusqu'à l'état excité le plus bas en énergie (S_1). Cette conversion interne peut aussi avoir lieu entre des états T_n et T_1 , c'est la loi de Kasha.⁴ Le couplage spin-orbitale favorisera le croisement inter-système (ISC) de l'état S_1 à T_1 de façon rapide et efficace pour que de la phosphorescence (λ_P) et non pas de la fluorescence (λ_F) soit observée.

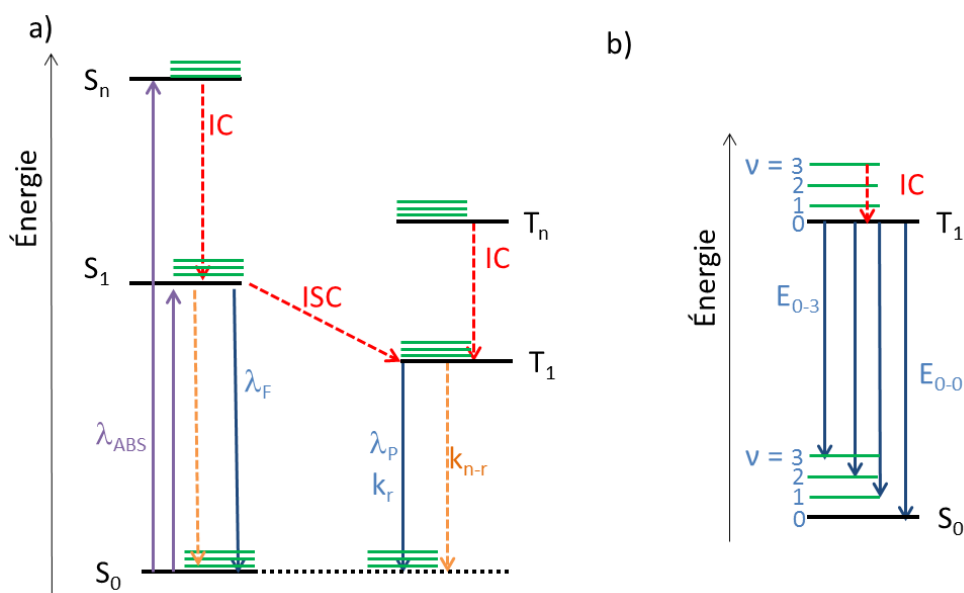


Figure 2. a) Diagramme de Jablonski montrant les transitions d'absorption (**mauve**), les conversions internes (IC, **rouge**) et le croisement inter-système (ISC, **rouge**), les transitions non-radiatives (**orange**), radiatives (**bleu**) et les états vibrationnels (**vert**). b) Agrandissement montrant l'origine des bandes d'émission possédant des états vibrationnels excités.

I.1.2. Nature des orbitales moléculaires et des transitions électroniques.

Généralement, les liens entre les ligands et les centres métalliques sont polarisés, ce qui implique que les orbitales moléculaires (OM) ne sont pas réparties également entre ces deux entités, mais plutôt localisées sur l'une ou sur l'autre. Cependant, en utilisant certains ligands anioniques, un lien très fort C-Ir peut être formé possédant un caractère plus covalent qu'ionique. Ceci forcera l'hybridation et un mélange important des orbitales individuelles du métal et des ligands s'effectue pour donner naissance à des orbitales moléculaires mixtes. Ceci est l'exemple d'un des effets où les ligands peuvent modifier la nature des orbitales moléculaires et influencer par le fait même, la nature des transitions électroniques au sein du complexe. L'un des ligands reconnu pour créer ce genre de liaison forte est le 2-phénylpyridine (ppyH).

Lorsqu'un électron d'une OM occupée se déplace vers une seconde orbitale sous l'action d'un stimulus externe, on dit qu'une transition électronique est engendrée. Ces transitions électroniques peuvent exciter ou relaxer un complexe, par exemple, dans le cas d'une transition où l'énergie est absorbée, l'état de départ sera souvent l'état fondamental, S_0 , et l'état de destination sera un état excité soit singulet ou triplet (S_n ou T_n où $n > 0$). Un autre exemple est celui d'une transition électronique menant à la phosphorescence, passant donc de l'état T_1 à l'état S_0 . Ces différents états électroniques (S_n et T_n) sont en quelque sorte la destination où les électrons iront se loger suite à la transition électronique et seront décrits par la forme et la localisation des OMs qui les composent. Tandis que la transition électronique est le chemin utilisé pour atteindre cet état, et elle est décrite par le changement de nature des OMs entre l'état initial et l'état final. Au cours de ces travaux de recherche, nous démontrerons que la nature des transitions électroniques influence grandement les propriétés des luminophores obtenus et qu'il est possible de les contrôler en ajustant les énergies des différentes orbitales moléculaires des ligands. Vous trouverez dans la section suivante un survol des différentes transitions électroniques possibles, de leurs propriétés ainsi que des facteurs qui tendent à les favoriser. Ces différents types de transitions électroniques peuvent être classés en trois grandes familles, les transitions centrées sur le métal (MC), les transitions avec transferts de charge (CT) et les transitions centrés sur un ligand (LC). Les schémas des OM nécessaires à chacune de ces catégories de transition sont illustrés à la **Figure 3**.

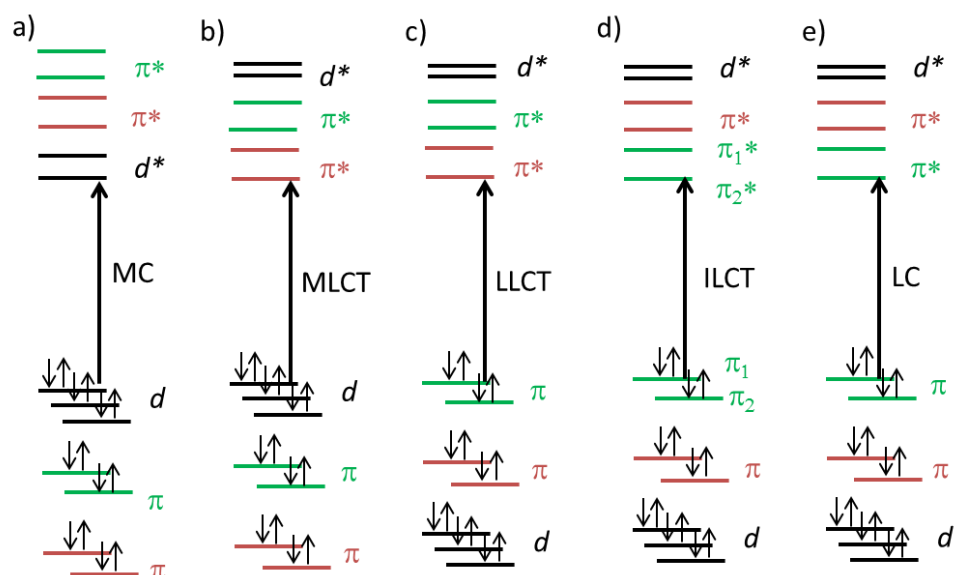


Figure 3. Configuration des OM d'un complexe hypothétique $[(L_1)M(L_2)]$ afin de démontrer une transition de type a) MC; b) MLCT; c) LLCT; d) ILCT entre la partie π_1 et π_2 du ligand L_1 et e) LC. (Voir les sections ici-bas pour la définition des acronymes.)

Transitions de type « centrées sur le métal » (MC)

Les orbitales impliquées dans ce type de transitions sont des orbitales caractérisées par une très forte contribution des orbitales d du métal. Dans la littérature, elles sont appelées transitions $d-d$, *ligand field* (LF) ou encore *metal centered* (MC) qui sera utilisé au cours de ces travaux. Les métaux avec des couches d incomplètes en électron, de d^1 à d^9 , sont les plus susceptibles d'avoir des transitions MC. Ces transitions sont souvent non radiatives et les états correspondants sont plutôt considérés comme étant réactif, car ces transitions possèdent généralement un certain caractère anti-liant par rapport au lien métal-ligand. Elles favoriseront donc l'affaiblissement ou le bris de ce lien pour générer des espèces, dites réactives, possédant un ou des sites vacants dans leur sphère de coordination. De plus, il est important d'estimer l'énergie de ces états, car lorsque la différence d'énergie est petite entre ceux-ci et un autre état radiatif, il devient possible de peupler l'état MC thermiquement et de désactiver l'état excité via des transitions non radiatives. Ce chemin de désactivation de l'état excité peut être quantifié en effectuant une étude de la dépendance de la luminescence en fonction de la température. Ce type d'étude a été effectué pour certaines familles de complexes d'iridium (III).⁵⁻⁷

Transitions de type « transfert de charge de métal à ligand » (MLCT)

L'origine de cette transition est une orbitale à caractère métallique alors que l'orbitale de destination est située sur l'un ou l'autre des ligands du complexe. Elles sont souvent observées avec les métaux de configuration d^6 , d^8 et d^{10} , des métaux avec un caractère réducteur plus grand et lorsque les ligands possèdent des orbitales basses en énergie avec un caractère σ^* ou π^* -accepteur comme les ligands polypyridine (bpy ou 1,10-phénantroline (phen)). Les complexes octaédriques d^6 dont ceux du Mo^0 , W^0 , Re^I , Ru^{II} , Os^{II} et Ir^{III} comportent plusieurs exemples de complexes possédant des transitions $^3\text{MLCT}$. Ces transitions sont souvent phosphorescentes, car leur couplage spin-orbitale est élevé et les voies non radiatives ne sont pas assez rapides pour entrer en compétition avec les transitions radiatives. Probablement dû à l'accroissement du Δ_0 au long de cette série de métaux, la transition la plus stable en énergie est souvent ^3MC plutôt que $^3\text{MLCT}$ pour les métaux de la première rangée du tableau périodique, alors qu'une inversion de ces deux transitions survient en utilisant des métaux plus lourds. Cependant, comme il a été mentionné précédemment, les ligands aussi ont leur rôle à jouer. Par exemple, l'énergie des orbitales π^* du ligand benzène, C_6H_6 , est plus élevée que celle du ligand tropylium, C_7H_7^+ , et le complexe $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3$ a un état T_1 ^3MC et T_2 $^3\text{MLCT}$ alors que pour le complexe $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$, il y a inversion dans l'ordre, le $^3\text{MLCT}$ étant l'état le plus bas en énergie.⁸

Transitions de type « transfert de charge de ligand à ligand » (LLCT)

Ce type de transition est principalement observé lorsqu'un ligand réducteur et un ligand oxydant sont utilisés sur un même centre métallique. Dans ce type de situation, la transition prend son origine sur le ligand riche en électrons et se terminera sur le ligand le plus pauvre électroniquement, alors que le rôle du métal est plutôt de servir d'intermédiaire à la communication électronique entre ces deux unités. Plusieurs complexes possèdent une transition LLCT radiative, cependant elle est souvent difficile à identifier, car les transitions de type LLCT, MLCT ou MC possèdent toutes trois des énergies souvent très similaires.

Transitions de type « transfert de charge intra-ligand » (ILCT)

De la même manière que la transition LLCT, la transition ILCT n'implique pas de contribution importante en provenance du centre métallique. Ces transitions sont catégorisées en différentes sous-classes, dont l'une des plus rencontrées est appelée le transfert de charge *du lien- σ à ligand* (SBLCT). Elle implique les électrons du lien σ -métal-ligand vers le système π^* de ce même ligand. Une seconde classe implique surtout des ligands avec un grand réseau conjugué contenant une section riche et une pauvre en électrons. C'est particulièrement cette deuxième classe qui sera rencontrée au cours des présents travaux de recherche. Un des premiers exemples de celle-ci a été démontré par le groupe de Van Houten *et al.*⁹ et plus récemment, par le groupe de Su *et al.*¹⁰ Dans ce dernier cas, le transfert de charge à l'intérieur des ligands auxiliaires est très bien illustré pour le complexe **2** (**Figure 4**). Dans ce complexe, la densité électronique voyage des unités carbazoles (cbz) jusqu'à la partie phénanthroline du ligand auxiliaire.

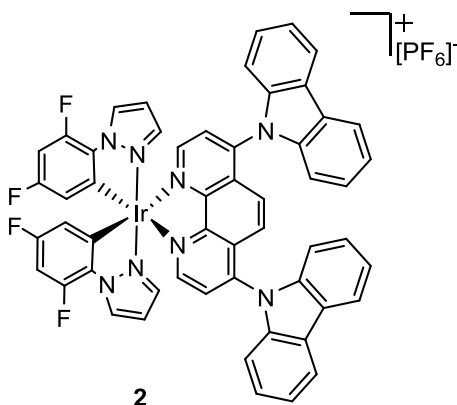


Figure 4. Structure du complexe **2** dont les propriétés ont été caractérisées par le groupe de Su *et al.*¹⁰

Transitions de type « centré sur le ligand » (LC)

Dans beaucoup de composés, la luminescence est produite via une transition ¹LC. Celle-ci est généralement facile à identifier, car les spectres d'émission du chromophore non complexé et une fois complexé sont à quelques détails près identiques. Ceci est vrai surtout pour les complexes de métaux légers et dans les cas où le couplage électronique entre le métal et le ligand est faible voir nul. L'utilisation de métaux plus lourds permet d'atteindre une transition de type ³LC. Généralement, les orbitales moléculaires permettant d'accéder à ce type de transitions sont séparées par un large écart énergétique, car elles sont constituées des orbitales π et π^* d'un même ligand. Souvent dans les

complexes métalliques, d'autres orbitales se glisseront entre celles-ci, permettant d'accéder à des transitions d'énergie plus basse et ils n'émettront donc pas via des transitions LC. Pour les métaux de transition de la deuxième et troisième rangée, les transitions de type 3MC sont souvent plus énergétiques que les 3LC et n'entreront donc que très rarement en compétition.¹¹ Cependant, un mélange de la transition 3LC avec une transition 3MLCT est fréquent dans les cas où le métal a un caractère réducteur prononcé, mais ce mélange peut être modéré en utilisant des ligands qui ont des π^* basses en énergie ou s'ils sont de faibles accepteurs de charge électronique. Les transitions 3LC sont souvent identifiables par le petit déplacement rigidochromique, c'est-à-dire que leur longueur d'onde d'émission ne varie que très peu en passant d'un échantillon en solution liquide à une solution immobilisée sous la forme d'un verre à basse température.^{1,12} De plus, la forme du spectre d'émission caractéristique de ce type de transition comporte plusieurs bandes d'intensité variable dues à différentes transitions vibrationnelles observables à basse température, mais aussi à température plus élevée selon les cas. Ces bandes vibrationnelles, comme leurs noms l'indiquent, sont dues à l'existence de différents états vibrationnels de l'état fondamental (**Figure 2 b**). L'observation de ces états est principalement due au fait que ces transitions étant localisées sur un seul ligand, elles sont plus sensibles au principe de Franck-Condon.⁴ Pour que la transition soit permise, un certain couplage vibrationnel entre l'état excité et fondamental doit exister, c'est-à-dire qu'ils doivent être géométriquement similaires et certaines énergies sont donc exclues.

Résumé

Il est à noter que dans très peu de cas la transition électronique responsable de la phosphorescence sera purement due à une seule de ces catégories. De plus, il est très difficile expérimentalement d'établir avec certitude la nature d'une transition. Certaines d'entre elles possèdent des propriétés particulières comme les 1LC ($\pi-\pi^*$) qui possèdent de très larges coefficients d'extinction molaire.⁴ Sinon, il est possible en effectuant des études du type structure-propriété d'influencer seulement certains types de transition, en modifiant un ligand ou le métal, mais cela reste difficile. Par exemple, il existe quelques évidences expérimentales qui permettent de discriminer une luminescence de type 3LC de 3CT . La forme des spectres d'émission à température ambiante est plutôt structurée pour les états 3LC alors qu'ils sont plus larges et de forme gaussienne pour les états excités de type 3CT . Il y a un effet de rigidochromisme, c'est-à-dire un déplacement hypsochromique de l'émission dû à une rigidification du

solvant, dans le cas des transitions ^3CT , mais pas pour les transitions ^3LC . Ce comportement vient du fait que les transitions CT possèdent un moment dipolaire plus prononcé que les LC. En solution, les molécules de solvant peuvent interagir avec ce dipôle et le stabiliser, ce qui entraîne un déplacement vers le rouge de l'émission, alors que cette stabilisation est beaucoup plus difficile dans une matrice solide. Cette stabilisation du moment dipolaire peut aussi être remarquée en effectuant une étude de solvatochromisme, c'est-à-dire en étudiant le déplacement énergétique de l'émission en fonction des solvants. Les solvants polaires stabiliseront le dipôle et un déplacement bathochromique sera remarqué, alors que les solvants non-polaires engendreront un déplacement hypsochromique. Une certaine corrélation peut être observée entre l'énergie de photoluminescence (λ_{PL}) et l'écart énergétique ($\Delta E_{\text{red-ox}}$) entre la première réduction ($E_{1/2 \text{ red}}$) et l'oxydation ($E_{1/2 \text{ ox}}$) pour une série de complexes homologues émettant via un état ^3CT . Finalement, toujours pour une série homologue, lorsqu'un changement dans la nature de l'état excité survient, ceci est normalement accompagné par l'un ou plusieurs de ces changements, soit le temps de vie de l'état excité, le rendement quantique ou les constantes radiative et/ou non radiative, k_r et $k_{\text{n-r}}$ respectivement.¹ De nos jours, les calculs de modélisation moléculaire DFT et TDDFT sont d'une grande aide afin d'effectuer ces assignations et ils indiquent souvent les mélanges des divers états.

I.2 Désignation d'un système modèle, le complexe [(ppy)₂Ir(bpy)](PF₆) (1), et étude de ses propriétés.

Une fois le métal sélectionné, c'est en modifiant sa sphère de coordination, c'est-à-dire ses ligands, qu'il sera possible d'induire différents changements au niveau des propriétés du complexe. À ce propos, un complexe hétéroleptique chargé, c'est-à-dire portant des ligands de nature différente a été sélectionné comme système modèle. Deux de ces ligands sont dits cyclométalliques, car ils forment un lien covalent Ir-C et le troisième est un ligand auxiliaire qui est lié par des liaisons de coordination. Le complexe en question présente la formule générale suivante, [(ppy)₂Ir(bpy)]⁺(PF₆)⁻, où ppy est l'anion du ligand 2-phényl-pyridine et bpy la 2,2'-bipyridine. Le complexe résultant est illustré au **Schéma 1**, il est chargé positivement et un contre-ion hexafluorophosphate est utilisé. Tout au long de cette thèse, les propriétés de ce complexe serviront de point de comparaison avec les complexes étudiés et il est donc important de comprendre les propriétés structurales et optoélectroniques de ce dernier.

Au cours d'études spectroscopiques, il a été identifié que ce type de complexes $[(C^{\wedge}N)_2Ir(N^{\wedge}N)]^+$ où les ligands cyclométallés sont symbolisés par $C^{\wedge}N$ et le ligand auxiliaire par $N^{\wedge}N$, avait un Δ_0 particulièrement grand dû au caractère fortement covalent du lien Ir-C et à son fort caractère σ -donneur. Les ligands cyclométallés étant beaucoup plus riches en électrons que les ligands auxiliaires, ceci favoriserait énergétiquement les états 3LLCT et 3MLCT . En fait, on retrouve à la **Figure 5**, la configuration approximative des états excités de cette famille de complexe. Comme il a été décrit précédemment, il sera possible de changer l'ordre relatif des états 3LC et 3CT , ou même d'influencer la nature du 3CT , en favorisant soit un 3ILCT , un 3MLCT ou un 3LLCT . Ces changements seront induits en ajustant les propriétés structurales et électroniques des ligands utilisés.

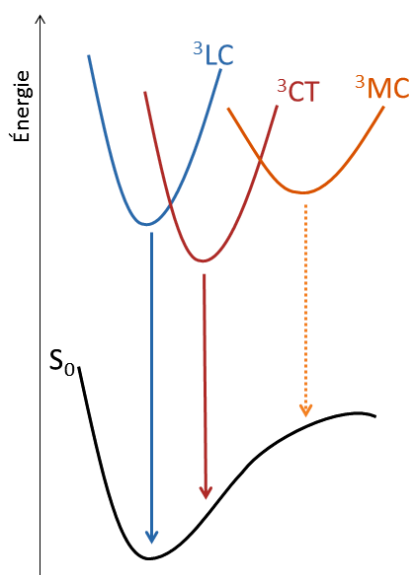


Figure 5. Représentation des états excités du complexe **1** (les flèches pleines représentent des transitions radiatives, alors que la flèche pointillée représente une transition non radiative).²

L'histoire derrière la découverte de cette famille de complexes est due aux efforts communs de plusieurs groupes de recherche notamment ceux de Demas, Watts, Nonoyama et King et elle a déjà été relatée dans une revue de littérature récente.¹³ La stratégie de synthèse développée par le groupe de Nonoyama, débute par la synthèse et l'isolation d'une espèce communément désignée comme étant un dimère d'iridium, $[(ppy)_2Ir-(\mu-Cl)]_2$ et où les chlorures agissent comme ligands pontant (**Schéma 1**). Ce dimère est obtenu en utilisant au préalable, une source d'iridium (III) comme le trichlorure d'iridium. Par la suite, le ligand auxiliaire désiré est porté à réagir avec le dimère pour obtenir, suite à une métathèse d'ions, le complexe désiré. À noter que plusieurs isomères de coordination sont

possibles, mais que seul celui où les liaisons Ir-C sont en relation *trans* avec les atomes d'azote du ligand auxiliaire est obtenu par cette voie synthétique. Cette particularité provient de la synthèse du dimère où là aussi, les liaisons de coordination les plus faibles, les chlorures pontant, sont en relation *trans* avec les liaisons covalentes Ir-C des ligands ppy et ceci est explicable par l'effet *trans*, largement connu en chimie de coordination. Ces configurations ont été confirmées suite aux nombreuses structures cristallines obtenues (**Figure 6**)¹⁴, de dimères et de complexes, et par l'assignation complète des spectres RMN ¹H et ¹³C.¹⁵

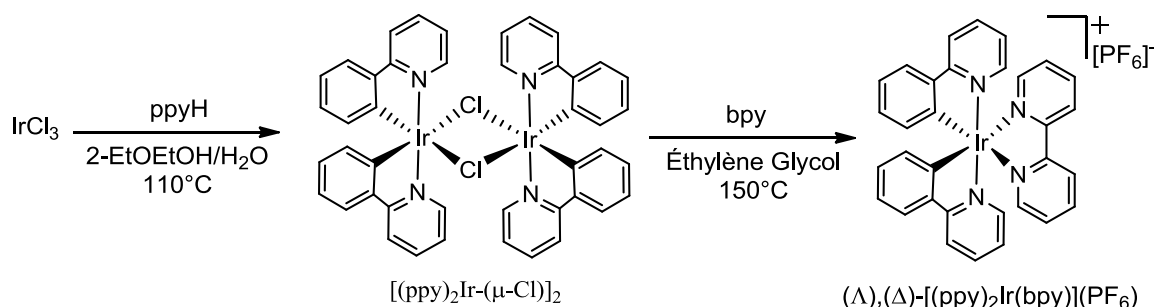


Schéma 1. Voie classique de synthèse des complexes de type $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{bpy})](\text{PF}_6)$.

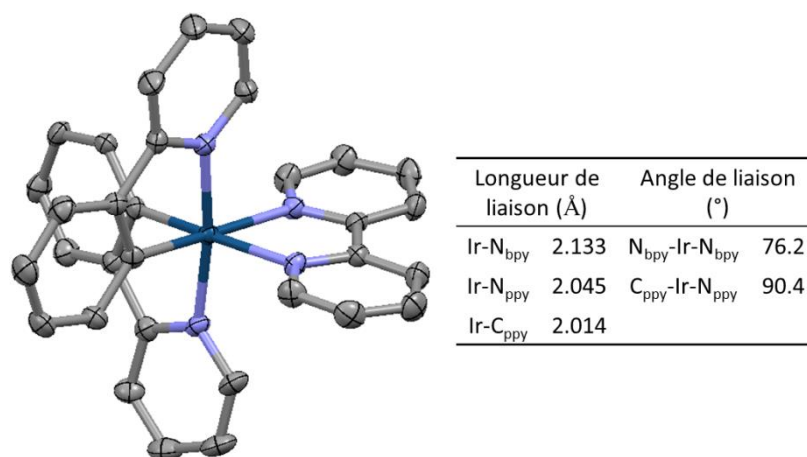


Figure 6. Représentation ORTEP (à 50 % de probabilité) de la structure cristalline de **1** et quelques données géométriques. Les hydrogènes et le contre-ion ont été omis pour plus de clarté.¹⁴

I.2.1. Absorption et photoluminescence

Le spectre d'absorption mesuré à température ambiante dans l'ACN du complexe **1** se retrouve à la **Figure 7** et il y est comparé avec le spectre d'absorption et les forces des oscillateurs calculés par TDDFT. Il est possible d'observer une grande similarité entre les résultats expérimentaux et calculés en

ce qui concerne les spectres d'absorption mais aussi les autres paramètres qui seront analysés dans les sections suivantes. Ceci indique que la modélisation moléculaire prédit avec précision les comportements électroniques de ce complexe d'iridium et en se basant sur les résultats de ces calculs, il est possible d'assigner avec plus de précision la nature principale des différents épaulements et bandes du spectre expérimental. De plus, l'assignation qui en est faite est en accord avec les assignations effectuées par les groupes pionniers de ce type de complexes.¹⁶⁻¹⁹ Les caractéristiques des principales transitions prédites par TDDFT se retrouvent dans le **Tableau 1**. Il est à noter, que l'assignation du caractère primaire est basée sur une observation du déplacement des contributions dans les OMs principalement impliquées dans la transition en observant les images de ces OMs, qui se retrouvent à la **Figure 8**.

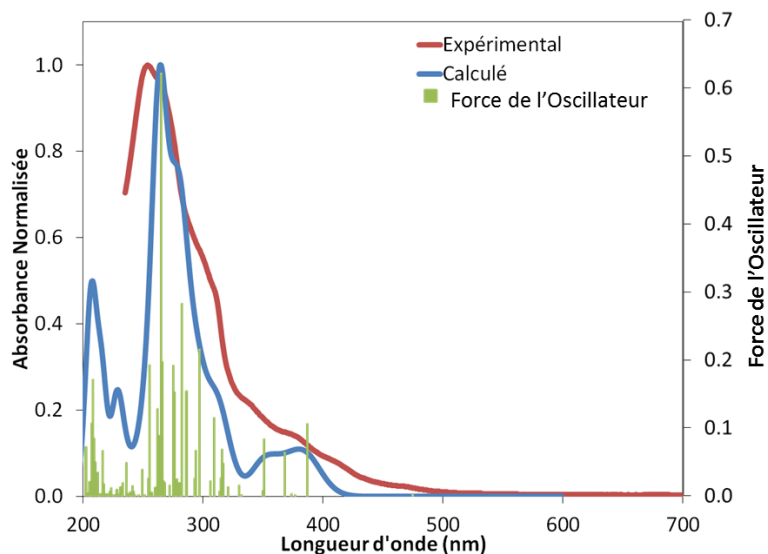


Figure 7. Spectre d'absorption expérimental en solution dans l'ACN (rouge), modélisé (bleu; LMH = 1000 cm^{-1}) ainsi que la force des oscillateurs correspondant (vert) du complexe **1**.

La différence majeure entre le spectre calculé et le spectre expérimental est située dans la région de 400 à 500 nm. Les transitions actives dans cette gamme d'énergie sont principalement des transitions d'états singulet à triplet (T_1 à T_3 , **Tableau 1**) qui sont théoriquement interdites, mais qui sont tout de même observées à cause du fort couplage spin-orbitale induit par l'iridium. Ces transitions sont principalement de nature $^3\text{MLCT}$ ($d\pi \rightarrow \pi^*_{\text{bpy}}$), $^3\text{LLCT}$ ($\pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{bpy}}$) et $^3\text{ILCT}$ (à l'intérieur de ppy; $\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$) et leurs coefficients d'absorptivité molaire sont faibles. La transition HOMO-LUMO, S_1 , est faiblement permise dû au peu de recouvrement orbitallaire qui existe entre les orbitales des ligands

C[^]N et N[^]N, mais elle contribue, elle aussi à l'absorption mesurée entre 400 et 500 nm. Le coefficient d'absorptivité dans cette région du spectre d'absorption est de l'ordre de $0.26 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**Tableau 2**), ce qui justifie l'attribution des structures dans cette plage spectrale à des transitions interdites par état de spin ou avec très peu de recouvrement spatial.⁴ Les transitions observées à plus haute énergie possèdent des coefficients d'absorptivité molaire beaucoup plus grands. Ce sont des transitions d'absorption singulet-singulet, S₀-S_n et elles sont donc permises par symétrie de spin et souvent elles possèdent un recouvrement orbitallaire plus grand. On retrouve plus ou moins dans l'ordre les transitions ¹MLCT/¹ILCT et ¹MLCT/¹LLCT aux environs de 375 nm jusqu'à 310 nm avec des $\mathcal{E} = 0.60$ à $1.29 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, correspondant approximativement aux transitions menant aux états S₂ à S₆. Par la suite, ce sont principalement des transitions π - π^* ou ¹LC qui prennent le relais au-dessous de 300 nm avec des absorptivités molaires de plus de $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ qui correspondent à des états excités très hauts en énergie, environ de S₁₈ à S₄₁.

Tableau 1. Principales transitions S₀-S_n et S₀-T_n calculées pour le complexe **1**.

État	Nature de la Transition (Contribution en %)	Caractère Primaire	Énergie		Force des Oscillateurs (f)
			(eV)	(nm)	
S ₁	HOMO → LUMO (99%)	MLCT/LLCT	2.62	474	0.0003
S ₂	HOMO → LUMO+1 (97%)	LC/ILCT _{ppy} /MLCT _{ppy}	3.21	386	0.1058
S ₅	HOMO-1 → LUMO (80%)	MLCT/LLCT	3.38	367	0.0625
S ₆	HOMO-3 → LUMO (81%)	MLCT/LLCT	3.54	350	0.0837
S ₁₈	HOMO-3 → LUMO+2 (68%)	MLCT/ILCT _{ppy}	4.19	296	0.2147
S ₂₃	HOMO-6 → LUMO (49%)	LC _{bpy}	4.41	281	0.2829
S ₃₄	HOMO-1 → LUMO+6 (46%)	ILCT _{ppy} /SBLCT	4.70	264	0.6204
S ₄₁	HOMO → LUMO+8 (66%)	LC _{ppy} /MLCT	4.88	254	0.1921
T ₁	HOMO → LUMO (97%)	MLCT/LLCT	2.58	480	0
T ₂	HOMO → LUMO+1 (65%)	LC/ILCT _{ppy} /MLCT _{ppy}	2.86	433	0
T ₃	HOMO → LUMO+2 (53%)	ILCT _{ppy} /MLCT _{ppy}	2.91	426	0

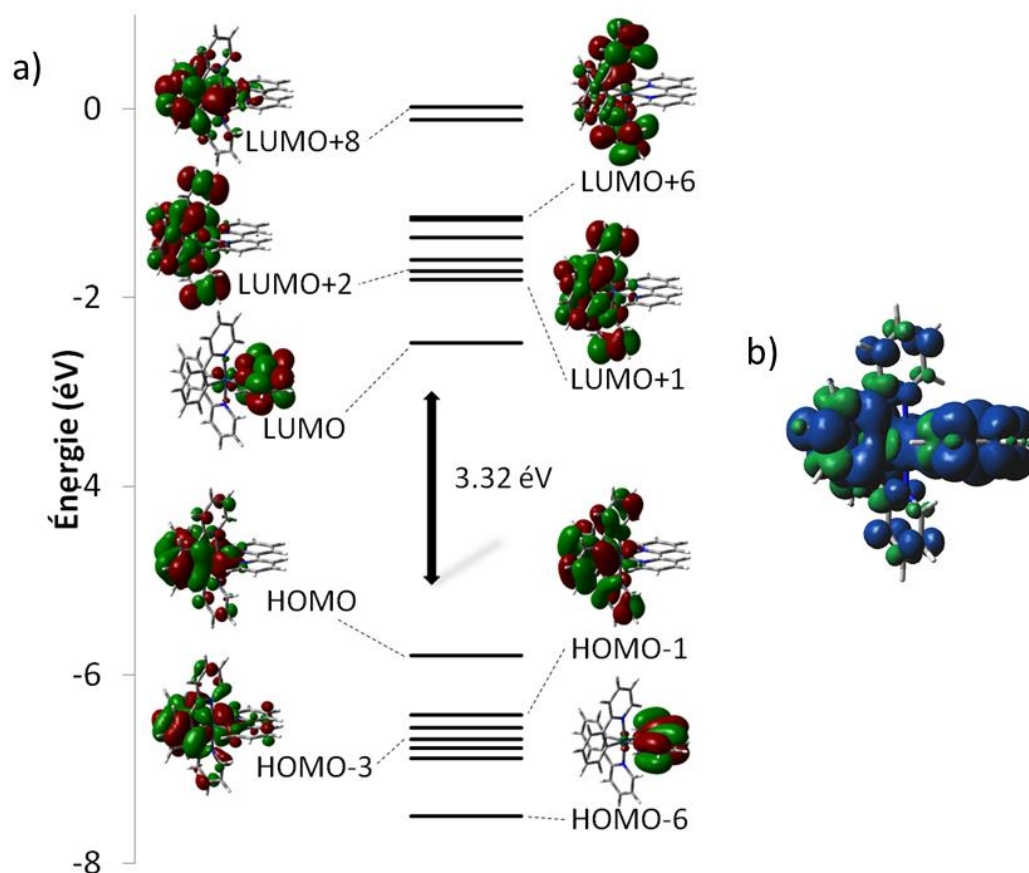


Figure 8. a) Diagramme de Kohn-Sham des OMs de LUMO+8 à HOMO-6, incluant les images des OMs d'intérêts (isodensité 0.02) calculées par DFT du complexe **1**. b) Représentation de la densité de spin à l'état triplet (isodensité 0.0004) du complexe **1**.

Tableau 2. Données photophysiques relatives au complexe **1**.^a

Longueur d'onde d'absorption (nm) [ϵ ($\times 10^4$ M ⁻¹ cm ⁻¹)]	λ_{em} (nm)		Φ (%) ^c	τ_e (μ s)		k_r ($\times 10^5$ s ⁻¹)	k_{nr}
	77 K ^b	298 K		77 K ^b	298 K		
Valeurs Expérimentales :							
265 [4.17]; 310 [1.29]; 375 [0.60]; 420 [0.26]	542	602	9.29	4.77	0.275	3.4	33
Valeurs Littéraires :							
265 [4.35]; 274 [3.74]; 311 [1.93]; 337 [0.86]; 376 [0.56]; 411 [0.33]; 465 [0.06] ^d	532 ^e	588 ^d	9.3 ^d	5.24 ^e	0.37 ^d	2.5 ^f	25 ^f

a) Mesurée dans l'ACN à 298 K, sauf où mentionné autrement. b) Mesuré dans un mélange de MeOH et d'EtOH (1:1) à 77 K. c) Mesuré en utilisant [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ ($\Phi = 9.5\%$ dans l'ACN désaéré) comme standard relatif.²⁰ Données provenant de la référence d)²¹; e)¹⁷. f) Les valeurs ont été calculées à l'aide des données expérimentales de la référence²¹.

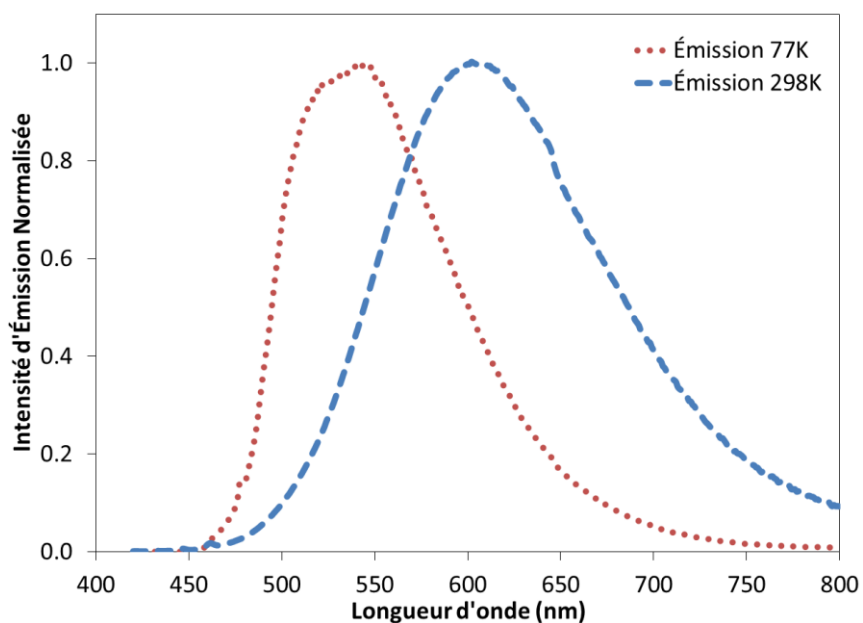


Figure 9. Spectre d'émission du complexe **1** à 298 K dans l'ACN (**bleu**) et à 77 K dans le MeOH et l'EtOH (1:1) (**rouge**), en utilisant une λ_{exc} de 400 nm.

Les spectres de luminescence du complexe $[(ppy)_2Ir(bpy)](PF_6)$ en solution dans l'ACN et un mélange de MeOH et d'EtOH (1:1) à 77 K respectivement sont illustrés à la **Figure 9**. En considérant le large déplacement de Stokes (7198 cm^{-1} à 298 K), la sensibilité à l'oxygène de l'intensité d'émission et la nature de l'iridium, cette luminescence est attribuée à un processus de phosphorescence.²² Dans les deux cas, les bandes d'émission sont larges et de forme plutôt gaussienne et elles possèdent une intensité maximale d'émission (λ_{em}) à 602 et 542 nm respectivement à 298 et 77 K. L'absence de structure, le large déplacement rigidochromique (1839 cm^{-1}) sont des indications que l'émission est de nature 3CT . De plus il a été démontré que le λ_{max} d'émission se déplace en fonction de la polarité du solvant, ce qui est signe qu'il y a un transfert de charge lors de la transition.²³ Le solvatochromisme affecte les états CT en stabilisant la charge développée selon l'indice de polarité des solvants utilisés.²⁴ Le rendement quantique et les temps de vie des états excités qui ont été mesurés au cours de ces travaux se retrouvent au **Tableau 2** et sont très similaire à ceux qui ont été rapportés dans la littérature.^{16,17,19,21}

Historiquement, l'assignation de la nature de l'état excité était effectuée en analysant plusieurs propriétés expérimentales en comparant avec d'autres complexes dont le comportement avait déjà été caractérisé. Cependant, avec l'intérêt croissant de la recherche sur les luminophores en particulier

portant sur l'optimisation des propriétés, une compréhension plus poussée est nécessaire, sans compter que les systèmes étudiés deviennent structuralement et électroniquement beaucoup plus complexes. Le développement des méthodes de calculs et de modélisation moléculaire apporte aujourd'hui une panoplie d'outils afin de rationaliser et caractériser les états excités de tels luminophores et sont encore peu utilisées. La stratégie d'analyse utilisée lors ces travaux de recherche visent à tirer un maximum d'information de ces outils tout en conjuguant ces informations avec les comportements expérimentaux afin de proposer des hypothèses aux comportements observés et optimiser les propriétés des luminophores étudiés.

La nature $^3\text{MLCT}$ et $^3\text{LLCT}$ de l'état excité du complexe $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ a largement été discutée dans la littérature.^{16,17,19,21} Dans la prochaine section, nous nous attarderons à faire l'analyse des données de TDDFT et de DFT afin de soutenir cette hypothèse tout en introduisant le lecteur au style d'analyse qui sera effectué au cours de cette thèse. La TDDFT (**Tableau 1**) révèle que l'état T_1 situé à 2.58 eV est décrit par une transition HOMO \rightarrow LUMO avec un caractère $^3\text{MLCT}$ et $^3\text{LLCT}$ et est probablement le seul état qui est responsable de la phosphorescence, car les autres états triplets (T_2 et T_3) les plus proches énergétiquement sont beaucoup plus énergétiques, 0.28 eV, et peuvent être considérés comme étant inaccessibles. Cette assignation est effectuée sur la base que la HOMO est principalement composée d'orbitales moléculaires situées sur le ligand C^N et sur le métal, alors que la LUMO est majoritairement localisée sur le ligand auxiliaire (**Figure 8 a**). La représentation de la densité de spin à l'état triplet (**Figure 8 b**) montre qu'elle est répartie autant sur les ligands ppy, bpy que sur le métal, ce qui est conforme avec la nature de la transition impliquée. Les transitions de type transfert de charge, ^3CT , impliquent le déplacement d'une charge d'un endroit à l'autre sur la structure du complexe. Il est aussi possible d'illustrer ce déplacement en observant la magnitude et l'orientation du dipôle à l'état fondamental et à l'état excité (**Figure 10**). À l'état S_0 , le dipôle calculé pointe dans la direction du ligand auxiliaire avec une magnitude élevée alors qu'à l'état T_1 , celui-ci diminue en force et est maintenant orienté au centre des deux ligands ppy. Toutes ces observations convergent finalement pour soutenir la nature ^3CT de la transition, ainsi que les origines orbitales de celle-ci, soit un mélange de $^3\text{MLCT}$ et $^3\text{LLCT}$.

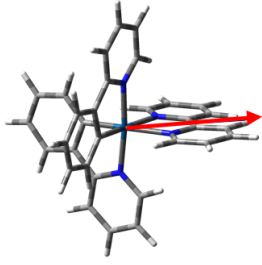
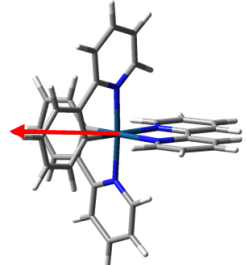
	État Singulet (S_0)	État Triplet (T_1)
		
Facteur multiplicatif ^a	0.5	1.3
Magnitude du dipole (D)	11.48	3.51

Figure 10. Magnitude et orientation du dipôle à l'état fondamental (S_0) et excité (T_1) du complexe **1**. (La représentation visuelle a été modifiée afin de faciliter la visualisation de la flèche représentant le moment dipolaire et conséquemment, la représentation tridimensionnelle n'est pas réaliste.) a) Facteur multiplicatif de la représentation du dipôle par la flèche sur les images afin que celle-ci soit visible.

1.2.2. Voltampérométrie cyclique

Les méthodes d'analyse électrochimique comme la voltampérométrie cyclique, VC, permettent d'obtenir beaucoup d'information sur le comportement électronique des complexes. En plus de donner une mesure indirecte de l'énergie de la HOMO et de la LUMO via les potentiels d'oxydation et de réduction, la VC peut être utilisée pour identifier où ces orbitales sont situées sur le luminophore. Le voltampérogramme illustré à la **Figure 11** est rapporté vs SCE, en utilisant le couple ferrocène/ferrocénium (Fc/Fc^+) comme standard interne (0.40 V vs SCE).²⁵ Le processus quasi réversible d'oxydation rapporté à 1.27 V a été assigné à une HOMO située principalement sur l'iridium et le ligand ppy. Le processus impliqué serait donc principalement dû à l'oxydation du centre métallique de Ir^{III} à Ir^{IV} . Le processus de réduction à -1.38 V montre aussi une certaine réversibilité et serait quant à lui majoritairement centré sur le ligand bpy. Cette assignation corrobore donc les données photophysiques et des calculs DFT quand à la nature de l'état excité et celle des orbitales moléculaires frontières.

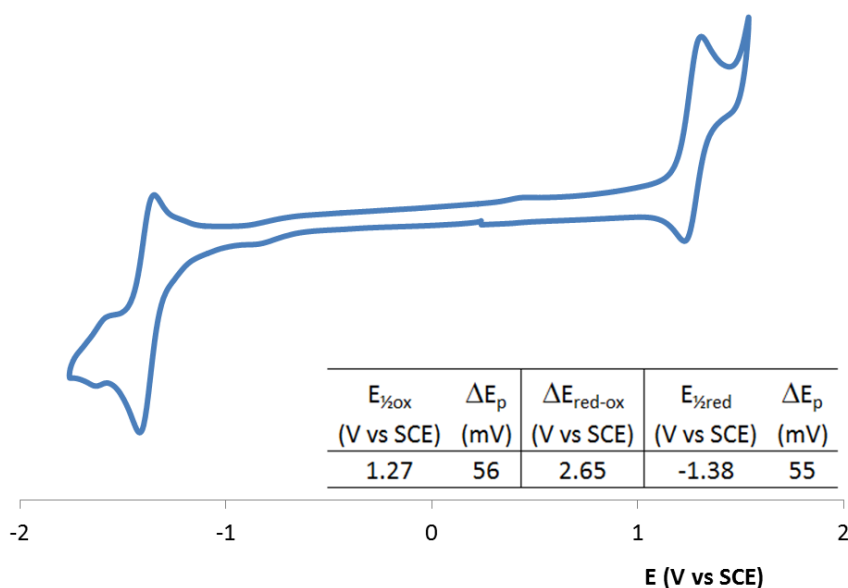


Figure 11. Voltamogramme cyclique du complexe **1** en solution dans l'ACN avec $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mM) comme électrolyte de support. Le potentiel est rapporté vs SCE en utilisant Fc/Fc^+ comme standard interne.

Le gap électrochimique ($\Delta E_{\text{red-ox}}$) est de 2.65 V et peut être comparé dans une certaine mesure au gap énergétique estimé par DFT (3.32 eV). Comme il n'existe pas de conversion possible entre les énergies modélisées et les valeurs expérimentales, ces comparaisons deviennent surtout intéressantes lorsqu'une série homologue de complexes est étudiée. Ce type de comparaison, entre différents complexes, permet aussi de faire l'assignation des caractères des différents processus d'oxydation et de réduction.

I.2.3. En résumé

En effectuant des comparaisons croisées entre les données de photoluminescence, d'électrochimie et des données obtenues par calculs de modélisation moléculaire, il est possible de rationaliser les propriétés optoélectroniques des complexes qui seront étudiées au cours de cette thèse. Cette stratégie rigoureuse permettra d'optimiser les propriétés désirées afin d'obtenir des luminophores innovateurs. Cependant, pour ce faire, il est nécessaire de cibler qu'elles sont les propriétés à optimiser.

I.3 Contexte commercial et applications technologiques.

Dans le cadre de cette thèse, des complexes organométalliques à base d'iridium(III) ont été synthétisés dans le but de les utiliser comme luminophores à l'intérieur de différents dispositifs. Afin d'optimiser les propriétés de ces luminophores pour les applications visées, une stratégie de design rationnel a été utilisée, passant par la caractérisation complète des propriétés photo-électroniques. Alors que les discussions principales porteront sur la compréhension de la relation entre la structure et les propriétés des molécules obtenues, il est tout de même important de comprendre dans quel contexte elles seront utilisées afin de bien répondre aux défis, plus techniques, relevant du domaine de l'ingénierie.

Plusieurs propriétés intéressantes des complexes organométalliques d'iridium ont guidé leur utilisation dans une panoplie d'applications différentes.²⁶ Par exemple, leurs propriétés électrochimiques et leurs profils d'absorption de la lumière en ont fait des candidats prometteurs pour une éventuelle utilisation à l'intérieur de cellules photovoltaïques²⁷⁻³² et comme photo-sensibilisateurs,³³⁻³⁷ alors que leur stabilité électrochimique et leur propriété émettrice de photons, en ont fait des luminophores intéressants pour les inclure dans une myriade de dispositifs d'affichage et d'éclairage.³⁸ Leurs propriétés émettrices étant souvent sensibles à leur environnement chimique, comme la polarité, le pH ou la présence de certains analytes, ils ont donc aussi été utilisés afin de développer des détecteurs sélectifs à ces analytes.³⁹⁻⁴³ Même dans le domaine de la biologie et de la biochimie, ces complexes ont prouvé leurs versatilités comme agent d'imagerie *in vivo*.⁴⁴

I.3.1. OLEDs, LEECs et autres dispositifs d'éclairage et d'affichage.

L'explosion des nouvelles technologies ainsi que les besoins sans cesse croissants en énergie au 21^e siècle ont incité le développement de technologies moins énergivores et de plus en plus miniaturisées. Prenons l'exemple de l'ampoule à incandescence. Mise au point dans les années 1880, elle fut très populaire jusqu'à la fin du 20^e siècle, coexistant avec le tube fluorescent qui fit son apparition vers 1930 et fut principalement utilisé pour l'éclairage de grande surface. Leur utilisation au niveau domestique remplaça l'ampoule à incandescence au début du 21^e siècle, avec la commercialisation de modèles plus compacts. Toujours dans le but d'améliorer la qualité de l'éclairage ainsi que son coût énergétique, plusieurs technologies prometteuses font leurs apparitions, notamment les diodes émettrices de lumières (LED).

Alors que ces technologies se sont succédées toutes plus rapidement les unes que les autres, une différence s'inscrit maintenant dans la recherche et le développement de ces technologies et c'est qu'en plus de les utiliser comme dispositifs d'éclairage ambiant, elles se retrouvent aussi dans les dispositifs d'affichage. Ce domaine d'activité a connu un énorme gain technologique au cours des dernières années, principalement avec l'arrivée de la miniaturisation des écrans et la multiplication des appareils électroniques comportant des écrans comme les téléphones cellulaires, les lecteurs de musique portatifs, mais aussi dans une panoplie d'autres appareils et instruments. Ces dispositifs d'affichage peuvent compter chronologiquement sur les technologies comme les écrans à cristaux liquides (LCD), à plasma, à LED ou plus récemment, à une version organiques des LED, les OLED, pour générer des images. Dans tous les cas, l'intérêt de la recherche et du développement de ces technologies est grand, car le potentiel commercial est énorme dû principalement à l'intérêt soutenu des consommateurs.

Les technologies dites à diodes, telles que les LED et les OLED ont déjà pris leurs essors sur le marché, alors qu'un nouveau type, les cellules électrochimiques émettrices de lumière (LEEC) sont encore au niveau du développement. L'avantage des diodes lorsqu'elles sont comparées aux LCD, sont nombreux, elles permettent d'obtenir un noir d'une meilleure qualité et donc un meilleur contraste. Comme ces diodes émettent directement de la lumière, les écrans fabriqués avec celles-ci possèdent une meilleure résolution et un angle de visualisation plus large. Comme elles ne nécessitent pas de rétroéclairage, leur fabrication est plus simple, ce qui permet d'obtenir des dispositifs beaucoup plus minces, plus résistants et permettant de les inclure partout où notre imagination nous le suggère. Finalement, mais non le moindre elles représentent une source d'éclairage ou d'affichage beaucoup moins énergivore.

Les LED sont omniprésentes au niveau commercial et on les retrouve dans presque tout appareil électronique. Leur désavantage vient du fait qu'elles sont fabriquées à partir de métaux et de semi-conducteurs dont la raréfaction ne fait qu'augmenter leurs prix. Une large librairie de ces semi-conducteurs a été élaborée et il est possible d'obtenir des LED avec des longueurs d'onde d'émission variant de l'infrarouge jusqu'aux ultra-violets et certaines combinaisons de LED permettent même d'émettre de la lumière blanche. Cependant, plusieurs de ces composés sont toxiques ou représentent un risque pour l'environnement lors de leurs éliminations telles que les mélanges de sélénium ou d'arsenic. L'intérêt de développer des OLED tire principalement avantage du fait que les luminophores

utilisés sont de nature organique et sont souvent soit des polymères ou des complexes organométalliques. En utilisant les outils de synthèse organique développés, il est facile de varier la structure organique de ces luminophores et de modifier leurs longueurs d'onde d'émission.

La distinction majeure entre les OLED et les LEEC repose sur la nature de ces luminophores organiques et il est possible d'observer un diagramme de la structure de ces diodes à la **Figure 12**. Les luminophores inclus dans les OLED sont des molécules neutres et donc ne sont pas des conducteurs électriques intrinsèques. Il est donc nécessaire, via l'application de couches de conduction (③ et ⑤ sur la **Figure 12**) formées de matériaux conducteurs d'électron ou de trou, d'augmenter la conductivité afin que la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes (② et ⑥) soit ressentie au sein des molécules de luminophores (④). L'application de ces couches n'est pas nécessaire dans le cas des LEEC, car les luminophores utilisés sont intrinsèquement chargés et donc par le fait même conducteur de charges électriques. Ceci a pour avantage premier de simplifier la fabrication des LEEC, donc d'en diminuer le coût de fabrication, mais aussi de produire des dispositifs plus minces et plus résistants, ce qui est un avantage majeur lorsque l'on considère la miniaturisation incessante des appareils électroniques. Plusieurs autres différences et avantages existent entre les OLED et les LEEC mais le lecteur est invité à consulter les revues de la littérature appropriées afin d'obtenir plus d'informations à ce sujet technique.⁴⁵⁻⁴⁷

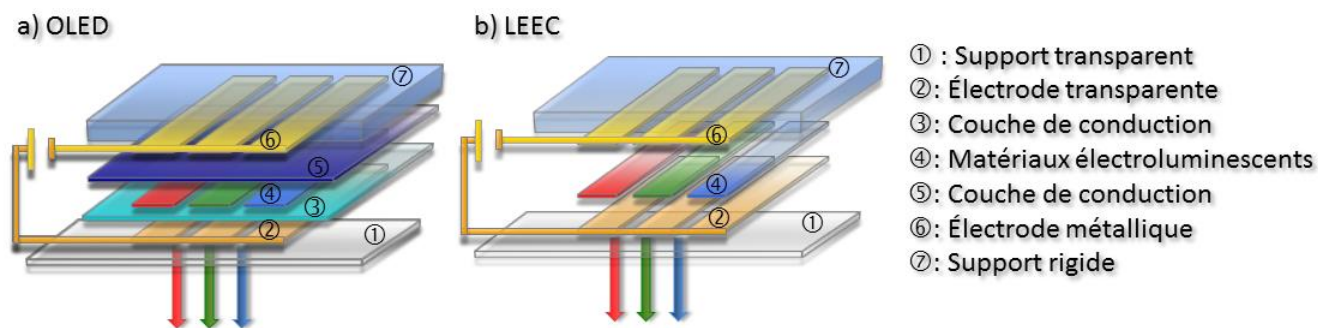


Figure 12. Structure schématique a) d'une OLED et b) d'une LEEC.

I.3.2. Mécanisme de la luminescence dans les diodes électroluminescentes.

La **Figure 12** et la **Figure 13** montrent respectivement, de façon schématique l'architecture des diodes organiques d'une manière simplifiée et leur fonctionnement. Principalement dans le cas des OLED, ces architectures peuvent être beaucoup plus complexes en comprenant plusieurs couches de matériaux

différents afin d'optimiser le transport des charges et les dynamiques de recombinaison. Nous verrons ici, une vision un peu simplifiée du mécanisme de la luminescence dans ce type de diodes, mais il est important de garder en tête que l'optimisation de ces architectures représente un domaine de recherche propre et distinct des travaux qui sont rapportés à l'intérieur de cette thèse. Le lecteur est invité à se référer à différentes revues de la littérature qui traite plus spécifiquement du mécanisme de la formation des excitons⁴⁸⁻⁵¹ ou de l'optimisation des propriétés des LEEC^{14,45-47} afin d'obtenir plus de détails.

L'application d'une différence de potentiel aux bornes des électrodes, généralement variant de 5 à 10 V, permet du côté de la cathode d'injecter un électron et du côté de l'anode un trou ① (**Figure 13**). Ces deux espèces migreront avec des vitesses différentes ②, vers le centre du dispositif où elles pourront en se combinant former un exciton ③. Ce dernier peut être formé à différents endroits comme à l'interface de différents matériaux, près d'une molécule des couches conductrices ou de luminophore. Lorsque la dernière situation se présente, la molécule émettrice se retrouve à l'état excité et celle-ci pourra emprunter idéalement une voie radiative afin d'émettre un photon ④.

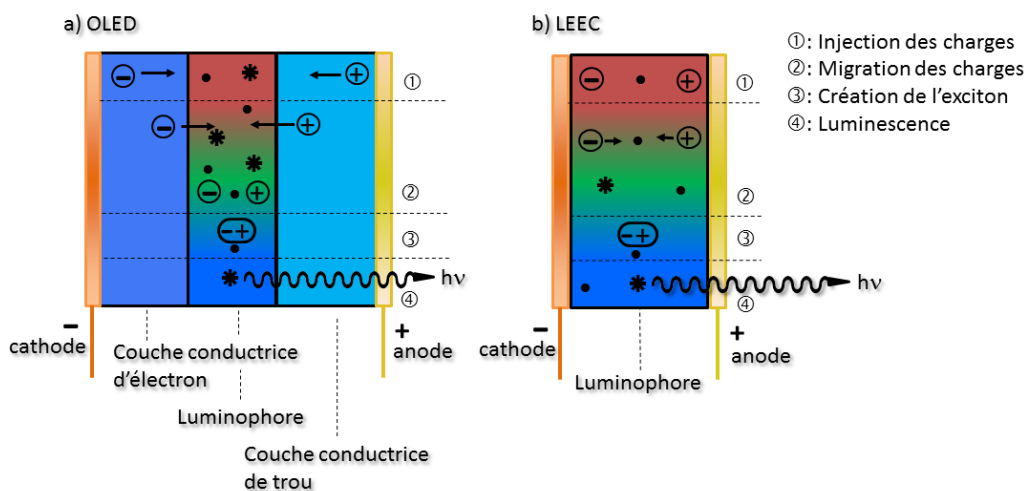


Figure 13. Mécanisme de la luminescence à l'intérieur de a) une OLED et b) une LEEC.⁴⁸

La situation se complique énormément lorsque l'on considère que les matériaux organiques réduisent la mobilité des électrons et des trous substantiellement comparativement à celles retrouvées à l'intérieur de métaux ou de semi-conducteurs. Ceci est dû à la nature très localisée des orbitales et donc des états électroniques au sein des solides organiques amorphes. Les différents matériaux introduits entre les électrodes auront donc pour but de faciliter ce transport, mais aussi de résoudre bien d'autres

problèmes. Par exemple, il est absolument essentiel que pour chaque matériau utilisé un alignement approprié des énergies des HOMO et des LUMO soit effectué afin qu'une cascade de potentiel soit possible. Un certain équilibre dans la quantité d'électron et de trou qui migrent jusqu'à l'émetteur est aussi important afin d'éviter les pertes ohmiques. L'utilisation de couche limitant la diffusion des trous est aussi très populaire afin d'obtenir une grande concentration de trou près du lieu de la recombinaison sans toutefois qu'ils puissent migrer jusqu'à la cathode. Cependant, tous ces matériaux doivent être sélectionnés de façon à ajuster les énergies de leurs HOMO et leurs LUMO à ceux de l'émetteur et il faut aussi s'assurer que l'énergie de l'état triplet de la matrice utilisée soit beaucoup plus élevée que celle de l'émetteur afin de limiter la désactivation par annihilation triplet.

Dans le cas des LEEC, le même mécanisme, injection, migration, recombinaison des charges puis création de l'exciton est responsable de la luminescence. Cependant, lors de l'application du potentiel électrique aux bornes des électrodes, une séparation des charges aura lieu, les cations migreront vers l'anode et les anions à la cathode. Par la suite, la migration des électrons et des trous pourra avoir lieu au sein du luminophore. Il est donc moins important de contrôler le lieu où la recombinaison s'effectuera, car le luminophore se trouve partout au sein de la couche et l'exciton formé aura donc de plus grandes chances d'être près d'une de ces molécules.

De plus, l'utilisation de complexes organométalliques de transition permet d'augmenter l'efficacité théorique de ces dispositifs, et ce autant dans les OLED que dans les LEEC. Basé sur des arguments statistiques et de la chimie quantique, l'exciton formé lors du processus sera dans 25 % du temps dans un état singulet et 75 % à l'état triplet (**Figure 14**). Les luminophores purement organiques ne permettent pas d'utiliser les excitons de configuration de spin triplet et possèdent donc une limitation théorique de 25 % d'efficacité. Alors que 100 % des excitons générés dans le dispositif pourront être utilisés pour générer de la phosphorescence en utilisant un luminophore possédant un ISC rapide comme le possède les complexes de métaux de transition tel que l'iridium.

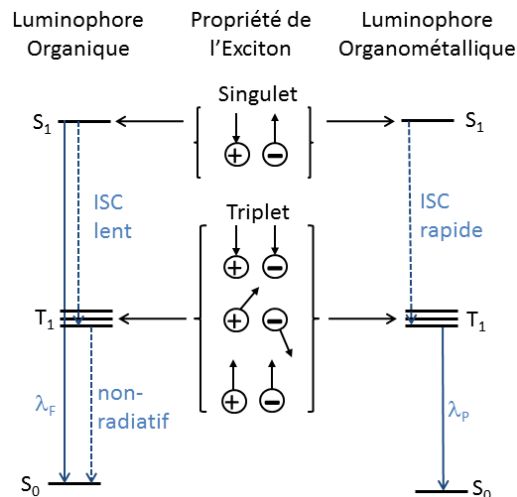


Figure 14. Nature des excitons et influence sur le rendement théorique de luminescence.

I.4 Défi à relever et propriétés à optimiser.

L'utilisation de matériaux organométalliques, plus particulièrement à base de complexes de métaux de transition pourrait permettre de développer de nouvelles OLED et LEEC plus performantes facilitant ainsi leur commercialisation. Pour ce faire, plusieurs problématiques doivent être résolues dont certaines concernent l'architecture, les matériaux ou les techniques de fabrication de ces diodes et ne seront pas traitées au cours de cette thèse. D'autres défis consistent à optimiser les propriétés des luminophores utilisés, plus particulièrement en ce qui concerne l'obtention de luminophore dans la région du bleu, mais la stabilité des luminophores et l'efficacité de ces luminophores à émettre des photons sont d'autres exemples de propriétés à optimiser.

Les matériaux développés au cours de cette thèse ont été étudiés afin de répondre à plusieurs de ces problématiques via diverses stratégies. Principalement, le développement de luminophores énergétiques stables a été ciblé. Au cours du premier chapitre de cette thèse, des modifications au ligand auxiliaire ont été effectuées afin de répondre à cet objectif. Par la suite, notre intérêt a été orienté vers l'utilisation d'hétérocycles non traditionnels afin de générer des ligands innovateurs et une procédure synthétique améliorée a été mise en place pour les obtenir (Chapitre 2). Ce même chapitre démontrera comment ces ligands ont été utilisés comme ligands cyclométalliques pour former des complexes d'iridium(III). Cette étude fondamentale a permis de comprendre l'effet de ces nouveaux hétérocycles sur les propriétés des complexes. Dans le but d'obtenir des complexes phosphorescents à

haute énergie, les ligands cyclométallés à base de 1,2,3-triazole précédemment développés ont été utilisés avec des ligands auxiliaires riches en électrons et a permis d'augmenter la compréhension des états excités de cette famille de complexe dont il sera question au Chapitre 3. Finalement, le dernier chapitre de cette thèse portera sur les propriétés hors du commun d'un complexe neutre d'iridium (III) où le diagramme des états excités est particulièrement complexe.

CHAPITRE 1 : MODIFICATION DU LIGAND AUXILIAIRE : SYNTHÈSE DE COMPLEXES AVEC DES LIGANDS 5,5'-DIARYLES-2,2'-BIPYRIDINES.

1.1 Conception du projet

Les complexes d'iridium ont suscité un très large intérêt, de la part de la communauté scientifique, en ce qui concerne leurs propriétés photophysiques et électrochimiques. Le complexe modèle $[(ppy)_2Ir(bpy)](PF_6)$, a d'ailleurs été utilisé dans une myriade d'applications différentes (*vide supra*). Cependant, beaucoup de travail reste à faire en ce qui concerne l'optimisation des propriétés de ce type de complexes afin de les inclure comme luminophore dans des cellules électroluminescentes. La popularité de ce type de complexe est due au fait qu'ils sont facilement modulables, car généralement, leurs orbitales moléculaires HOMO et LUMO se situent sur des ligands différents contrairement aux complexes homoleptiques, tel que *fac*- $Ir(ppy)_3$. Par exemple, l'ajout d'un groupe électro-donneur sur le ligand auxiliaire a pour effet de déstabiliser énergétiquement la LUMO, augmentant ainsi l'écart HOMO-LUMO et augmentant par le fait même l'énergie de l'émission.⁵²

Ce projet qui a débuté mes travaux de doctorat et qui a fait l'objet d'une publication, avait comme objectif de répondre à deux exigences qui causent encore de nos jours des problématiques afin de commercialiser les LEEC, c'est-à-dire, l'obtention de luminophore possédant des spectres d'émission de différentes couleurs, particulièrement dans la région du bleu et l'amélioration de l'efficacité de ces luminophores, soit leurs rendements quantiques.²³ Cette deuxième problématique est particulièrement vraie pour les luminophores moins énergétiques, car ceux-ci sont désavantagés par la loi du *gap énergétique* qui augmente les voies de relaxation non radiatives.⁵³ La stabilité des luminophores à l'intérieur des dispositifs est aussi un paramètre critique à améliorer afin d'augmenter temps de vie de ces cellules électroluminescentes. Cette dernière propriété a aussi été évaluée par de proches collaborateurs et a été rapporté dans un article à ce sujet.⁵⁴

À début de ces travaux, les professeurs K. K-W. Lo et V. Guerschais, ont publié un article rapportant les propriétés de complexes d'iridium (III) avec des ligands 2,2'-bipyridines substitués aux positions 6,6'-avec des groupes phényles (**Figure 15**).⁵⁵ Les groupes phényles avaient été utilisés afin de stabiliser énergétiquement la LUMO et obtenir ainsi un gap énergétique plus faible que le complexe de référence

3a. Ils obtinrent un complexe avec un gap énergétique presque identique et ils conclurent basé sur les structures cristallines obtenues par diffraction des rayons X que cette observation était due à l'orthogonalité des groupes phényles par rapport au plan des bpy (angles dièdres de 45.3 et 93.9°). Cette conformation étant favorisée, car elle minimise l'interaction stérique entre les phényles et les ligands cyclométalliques. De plus la structure cristalline montrait que ces phényles devenaient coplanaires avec les phényles des ligands ppy. Non seulement le déplacement énergétique n'avait pas été observé, mais en plus, ils déterminèrent une chute du rendement quantique de 16 à 0,76 % pour **3a** et **3b** respectivement.

Plus tard, E. Orti, H. J. Bolink *et coll.* démontrèrent que la substitution avec des groupes phényles en position 6,6'-activaient des voies non radiatives indépendantes de la température et permettaient même d'accéder l'état 3MC étant lui-même non-radiatif. Ceci expliquait donc la décroissance importante du rendement quantique observé précédemment et ils avancèrent même que la population de cet état 3MC pourrait mener à de la décomposition du complexe.^{6,7}

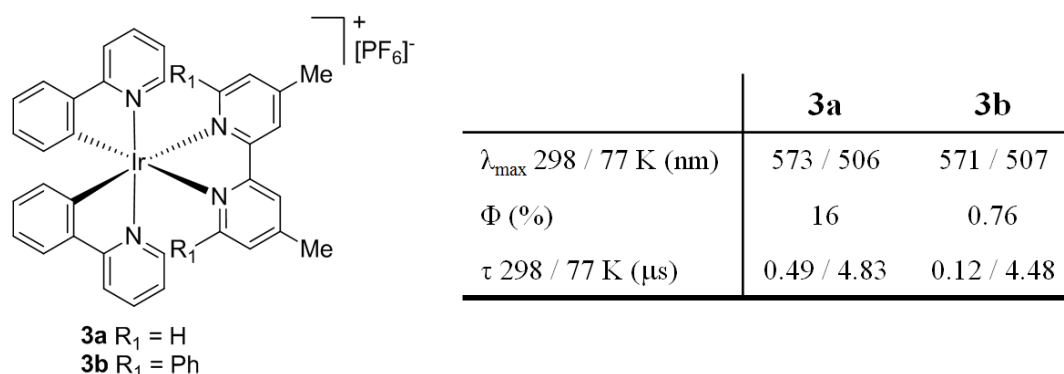


Figure 15. Complexes synthétisés par M. Lepeltier *et coll.* et leurs propriétés photophysiques dans l'ACN à 298 K et EtOH/MeOH (4/1) à 77 K.⁵⁵

Ces premiers résultats furent une inspiration, car l'introduction des groupes phényles pouvait permettre d'introduire différents effets électroniques en plus de créer un encombrement stérique autour du ligand bpy. Le groupe de Bolink *et coll.* a démontré que l'introduction de phényles sur une phénantroline comme ligand auxiliaire diminuait la recombinaison de charge intermoléculaire qui est un processus non radiatif en créant un effet de bouclier stérique. Ce bouclier stérique était donc un élément à conserver dans notre système. Cependant, afin de diminuer l'encombrement qui causait l'orthogonalité

des groupes phényles, il fût décidé de les introduire ailleurs, soit en position 5,5'. De plus, l'utilisation d'aryles riches en électrons tels que les dérivés de l'anisole et de l'aniline ont été envisagés afin de déstabiliser énergétiquement la LUMO et ainsi augmenter le gap énergétique avec l'espoir d'obtenir de la luminescence bleue. Toujours afin d'influencer l'énergie de la LUMO, une série de ligands contenant des groupes méthyles en position ortho de la liaison C_{aryl}-C_{bpy}, a été envisagée afin d'étudier les effets électroniques inductifs. Ceci serait possible, car les groupes aryles s'orienteraient en positions orthogonales au plan du ligand 2,2'-bipyridine dû à la création d'une barrière de rotation au tour de la liaison C_{aryl}-C_{bpy}.

Finalement, les travaux de M. Lepeltier *et coll.* en 2005,⁵⁵ constituaient probablement le seul exemple de complexes d'iridium(III) contenant un ligand auxiliaire bpy substitué de groupes aryles avec les deux exemples rapporté par Bryce *et coll.*⁵⁶ Par ailleurs, certains travaux avaient aussi été effectués sur les phénantrolines substitués par différents groupes aryles.⁵⁷⁻⁶² Cependant, l'opportunité de découvrir des systèmes intéressants tout en exploitant une fenêtre libre dans la littérature pour nos travaux était exploitable.

La synthèse et la caractérisation des complexes dont il sera question au cours de ce chapitre ont été effectuées lors de mes travaux de doctorat. Cependant, les calculs de modélisation moléculaire ont été effectué par le professionnel de recherche, Daniel Fortin, alors que l'analyse de ces données a été effectuée de façon conjointe entre ce dernier et moi-même.

1.2 Synthèse des ligands et des complexes.

L'élaboration d'une voie synthétique permettant d'introduire différents groupements aryles en position 5,5'- sur un squelette 2,2'-bipyridine était nécessaire afin d'obtenir rapidement et efficacement une famille de ces ligands. La méthode synthétique qui a été choisie (**Schéma 2**), débute par la synthèse du composé **4**, à partir de la 2,5-dibromopyridine via un échange halogène métal en position 5 puis par le parachèvement de cet anion par de l'iode.^{63,64} Parallèlement, une librairie de différents aryles fonctionnalisés, **5a-g**, a été bromée en utilisant le *N*-bromosuccinimide (NBS) dans l'acétonitrile.⁶⁵ Les 5-aryl-2-bromopyridines **7a-g** ont par la suite été formées par un couplage de Negishi entre les composés **4** et **6a-g**.^{66,67} Finalement, le couplage de Negishi a été sollicité une deuxième fois afin d'effectuer l'homocouplage de deux équivalents des pyridines **7a-g** et ainsi obtenir les bipyridines

fonctionnalisés **8a-g**. Il est à noter qu'une quantité supérieure de chlorure de zinc (II) a été utilisée dans le cas du deuxième couplage de Negishi (1.1 équivalent au lieu de 0,7 équivalent) afin de forcer la formation d'un complexe insoluble dans le milieu réactionnel entre ce métal et la 2,2'-bipyridine formée. Cette modification a permis d'obtenir le composé désiré avec un degré de pureté supérieur au protocole normalement utilisé sans nécessiter de purification par chromatographie.

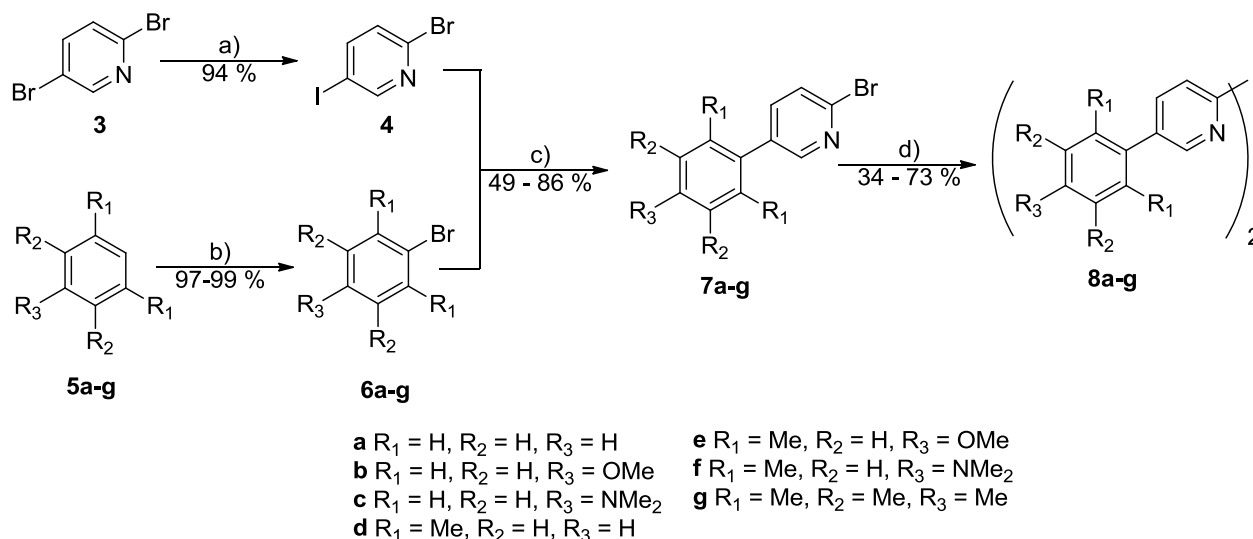


Schéma 2. Synthèse des ligands 5,5'-aryls-2,2'-bipyridine **8a-g**. a) (i) 1.1 équiv *n*-BuLi, Et₂O, -78°C, 30 min, (ii) 1.1 équiv I₂, Et₂O, -78°C à t.a., 16 h. b) 1 équiv NBS, ACN, 0°C à t.a., 16 h. c) (i) 1.0 équiv **6a-g**, 1.1 équiv *n*-BuLi, THF, -78°C, 30 min, (ii) 0.7 équiv ZnCl₂, THF, -78°C à t.a., 30 min, (iii) 1.0 équiv **4**, 1.6 mol% Pd(PPh₃)₄, THF, reflux, 18h. d) (i) 1.0 équiv **7a-g**, 1.1 équiv *n*-BuLi, THF, -78°C, 30 min, (ii) 1.1 équiv ZnCl₂, THF, -78°C à t.a., 30 min, (iii) 1.0 équiv **7a-g**, 5 mol% Pd(PPh₃)₄, THF, reflux, 18h.

Cette méthode de synthèse s'est avérée simple et efficace et a permis d'obtenir sept différents ligands avec des rendements globaux variant de 34 à 73 %.²³ La synthèse de ligands similaires a souvent été effectuée par l'utilisation du couplage de Suzuki entre des di-halo-2,2'-bipyridines et des dérivés d'acides boroniques.^{6,68-72} La méthode rapportée ici a plusieurs avantages sur cette dernière. Elle permet d'utiliser directement les dérivés halogénés des groupes aryls que l'on veut coupler au fragment bipyridine, alors que le couplage de Suzuki nécessite l'obtention d'acides boroniques. Ces acides boroniques sont généralement plus dispendieux que leurs homologues halogénés. De plus, ils sont souvent obtenus à partir des dérivés halogénés et la méthode illustrée permet donc d'éviter une étape synthétique. Cependant, le couplage de Suzuki est connu pour être une réaction facile à effectuer alors

que le couplage de Negishi doit être effectué en condition rigoureusement contrôlée en ce qui concerne l'exclusion d'oxygène et d'eau.

Ces ligands **8a-g** ont par la suite été soumis aux conditions de bris du dimère d'iridium (**Schéma 3**) tels qu'il a déjà été discuté lors de l'introduction. Le complexe modèle $[(ppy)_2Ir(bpy)](PF_6)$ a aussi été synthétisé afin de servir de point de comparaison. Dans tous les cas, les complexes ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice et par cristallisation. Des cristaux de qualité suffisante ont été obtenus pour les complexes **10a** et **10g**, permettant dès lors d'effectuer une analyse par diffraction des rayons X (**Figure 16**).

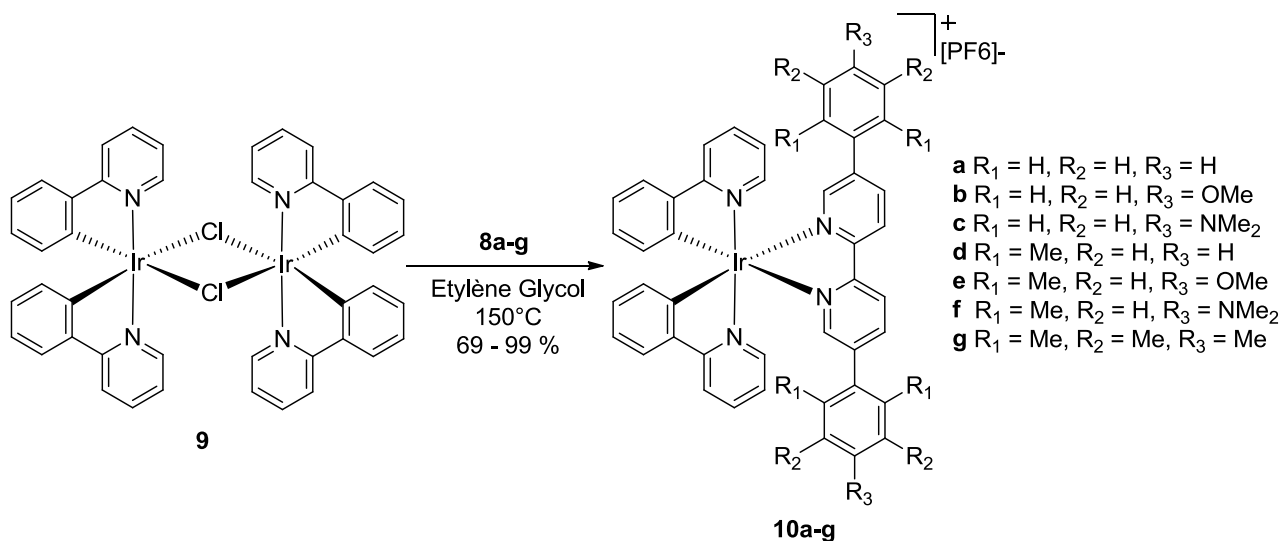


Schéma 3. Synthèse des complexes **10a-g**.

1.3 Caractérisation des complexes.

1.3.1 Cristallographie par diffraction des rayons X.

Les cristaux ont été obtenus par une diffusion lente de méthyl *tert*-butyl éther dans une solution de chlorobenzène. Le complexe **10a** cristallise dans un environnement orthorhombique (*Pbca*) et **10g** triclinique (*P1*). Les distances moyennes entre les ligands et le centre métallique sont similaires à celles du complexe **1**, Ir-C_{ppy}, Ir-N_{ppy} et Ir-N_{bpy} sont de 1.994(12), 2.047(9), et 2.134(17) Å, respectivement pour **10a** et de 2.037(13), 2.011(23), et 2.148(10) Å respectivement pour **10g**. Conformément à ce qui est trouvé dans la littérature, les carbones des ligands ppy sont dans un arrangement relatif *cis* dû à

l'effet *trans* qui a aussi pour conséquence d'allonger quelque peu les distances Ir-N_{bpy} comparativement aux liaisons Ir-N_{ppy}. Les deux complexes ont une géométrie octaédrique tordue dont les angles moyens C-Ir-N des ligands ppy et N-Ir-N des ligands bpy sont de 80.5(3) et 89.9(1)° pour **10a** et 79.7(1) et 76.8(1)° pour **10g**. La légère déformation supplémentaire remarquée dans le cas du deuxième complexe peut être expliquée par l'encombrement stérique supplémentaire engendré par les groupes pentaméthyl-phényles attachés au ligand auxiliaire.

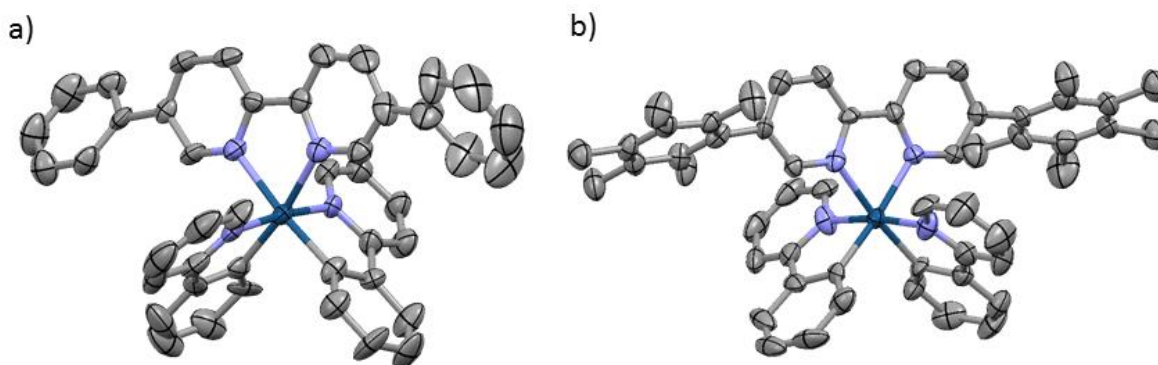


Figure 16. Représentation ORTEP des structures obtenues par diffraction des rayons X (ellipsoïdes à 50 % de probabilité) des complexes a) **10a** et b) **10g**. Les atomes d'hydrogène, les contre-ions (PF₆⁻) ainsi que les molécules de solvant ne sont pas illustrés pour augmenter la clarté.

Une seconde différence peut être remarquée en observant ces deux structures et il s'agit de l'orientation relative des groupes aryles des ligands N^N par rapport au cœur bpy de ces ligands. Un angle dièdre moyen de 36(3)° est mesuré pour **10a** alors qu'un angle beaucoup plus grand de 60(5)° est constaté pour **10g**. Cette différence est due aux groupes méthyles qui sont en position *ortho* par rapport au lien C_{aryl}-C_{bpy} et a pour but de minimiser l'encombrement stérique en générant une conformation plus basse en énergie, ceci engendre une barrière de rotation tout en déconjuguant le système π de ce ligand. Cette configuration sera aussi mise en évidence spectroscopiquement et par des calculs de modélisation moléculaire effectués sur la structure à l'état fondamental démontrant un angle dièdre d'approximativement 90°. Des interactions à l'état solide dans la maille cristalline expliqueraient la différence entre les valeurs mesurées et prédites.

1.3.2 Analyse conformationnelle par spectroscopie RMN.

Tous les complexes isolés ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C afin d'établir la structure de ces composés.²³ Dans la présente section, nous nous attarderons particulièrement à l'observation d'une barrière de rotation autour du lien $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}_{\text{bpy}}$ pour les complexes **10d-g**. Alors que les analyses RMN des complexes **10a-c** démontrent que leurs structures possèdent une symétrie de type C_2 , les analyses des quatre autres complexes ont démontré plus de complexité. Les protons des groupes aryles de **8a-c** sont chimiquement équivalents, car trois signaux ont été remarqués et correspondent aux groupes en positions *ortho*-, *métha*- et *para*- des aryles par rapport à liaison $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}_{\text{bpy}}$. Ceci n'était pas le cas pour les protons et les méthyles des ligands **10d-g**, où il était possible d'observer jusqu'à cinq signaux différents (**Figure 17 a**). Ceci est explicable par le fait que les groupes méthyles gênent la rotation libre autour du lien $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}_{\text{bpy}}$ et ils maintiennent les substituants de l'aryle auparavant chimiquement équivalents dans des environnements chimiques complètement différents.

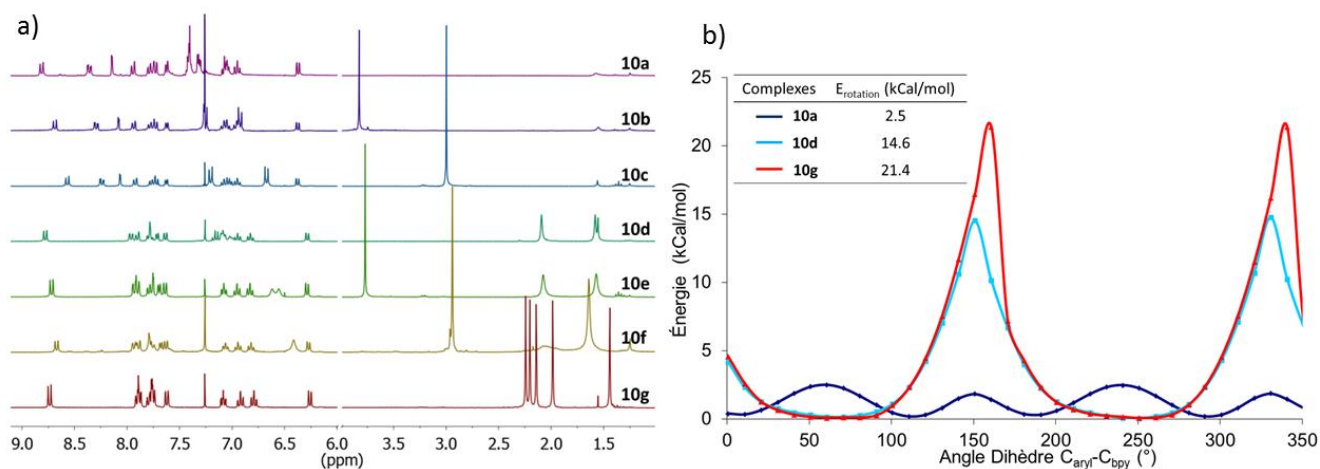


Figure 17. a) Comparaison des déplacements chimiques en RMN ^1H des complexes **10a-g**. b) Évaluation de l'énergie de la barrière de rotation autour du lien $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}_{\text{bpy}}$ par calculs DFT.

La magnitude de cette barrière d'énergie n'a pas pu être évaluée expérimentalement, car elle dépassait les limites d'utilisation de l'appareillage disponible. Cependant, elle a été évaluée à l'aide de calcul de modélisation moléculaire (**Figure 17 b**). L'approche théorique qui a été suivie dans le cadre de ces calculs est décrite en détail à la section 1.3.6, dédiée à ce sujet. Cependant, il est important de mentionner que la méthodologie de calcul utilisée a bien reproduit les paramètres structuraux des complexes comparés aux paramètres déterminés par la diffraction des rayons X sur les monocristaux des complexes **10a** et **10g**. L'expérience effectuée met en relation l'énergie de la conformation en

fonction de l'angle dièdre entre les fonctions aryles et bpy. Il est possible d'observer que le complexe **10a** a des conformations correspondantes à des minimums d'énergie à des angles diédraux complètement différents des complexes **10d** et **10g**. Les barrières d'énergie calculées pour effectuer la rotation autour de ce lien est de 2.5, 14.6 et 21.4 kcal/mol. La première se compare aux données déjà rapportées pour le biphenyle de 1.4 kcal/mol expérimentalement⁷³ et de 1.9 à 2.2 kcal/mol par modélisation.^{74,75} Les valeurs calculées pour les complexes **10d** et **10g** sont quelque peu plus petites que celle mesurée pour le système 2,6-diméthylbiphényle (>23.9 kcal/mol).⁷⁶

1.3.3 Analyse des propriétés photophysiques.

Les spectres d'absorption des complexes **1** et **10a-g** ont été mesurés (**Figure 18**) et les coefficients d'extinction molaire ont été calculés (**Tableau 3**). Les données mesurées pour le complexe **1** reproduisent bien les données déjà rapportées dans la littérature.^{16,17,19,21} Une forte bande d'absorption est présente pour tous les complexes entre 254 et 266 nm avec un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et est attribuée à une transition de type $^1\text{LC}, \pi\text{-}\pi^*$, sur les ligands ppy et bpy. Il est à noter que les valeurs d'absorptivité molaire pour la série de complexes rapportée ici sont plus élevées que ceux du composé **1** et que d'autres composés de la littérature.^{17,77,78} Ceci serait dû à l'ajout des groupes aryles sur le ligand N^N et ce, qu'ils soient conjugués ou non.

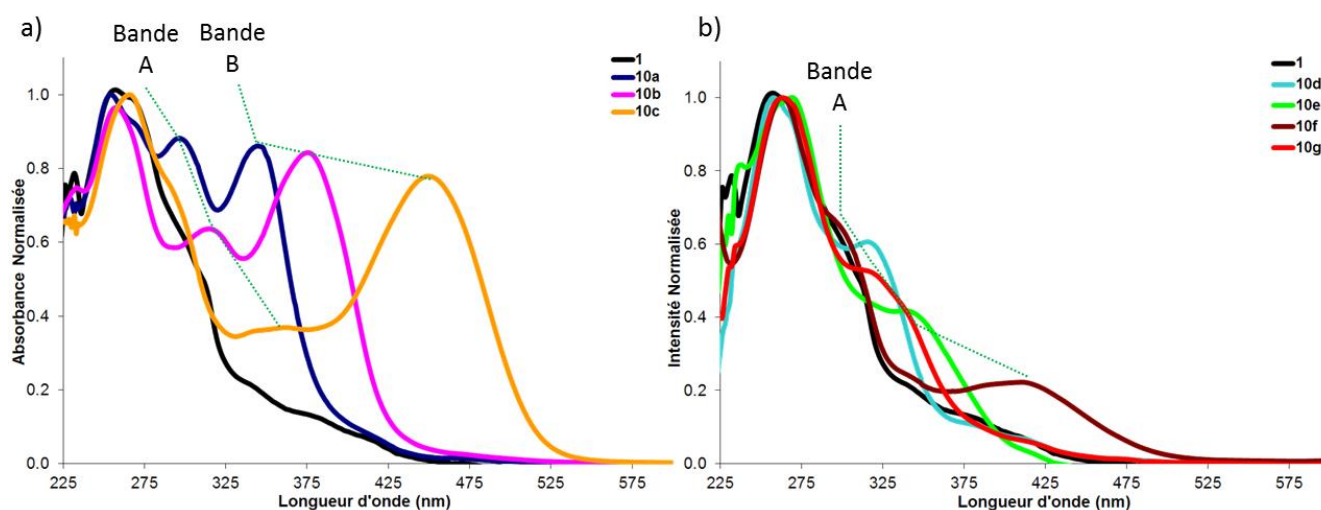


Figure 18. Spectre d'absorption normalisé des complexes a) **1** et **10a-c**, et b) **1** et **10d-g**, mesurés dans le 2-MeTHF à 298 K. L'identification des « Bandes A et B » réfère à la **Figure 19**.

À plus basse énergie, deux bandes d'intensité importante peuvent être observées pour les complexes **10a-c** qui se déplacent de plus en plus vers le rouge avec la richesse du groupe en R₃. Le déplacement de ces bandes peut même être mis en relation avec les constantes de Hammett (σ_p) (**Figure 19**).²³ Basée sur cet argument, elles ont été assignées majoritairement à un transfert de charge intra-ligand, ¹ILCT, et cette affirmation sera confirmée par les calculs de modélisation moléculaire. De plus, le groupe de De Cola *et coll.*⁷⁹ a rapporté un comportement similaire, avec l'augmentation en intensité d'une bande d'absorption avec une série de complexes du type [(dFppy)₂Ir[4-(n-oligo-(p-phénylène)]bpy)]⁺ où dFppyH est le ligand 2-(2,4-difluorophényl)pyridine. Lorsque n augmente, soit le nombre de groupes phényles, la bande vers 350 nm augmente en intensité de façon régulière.

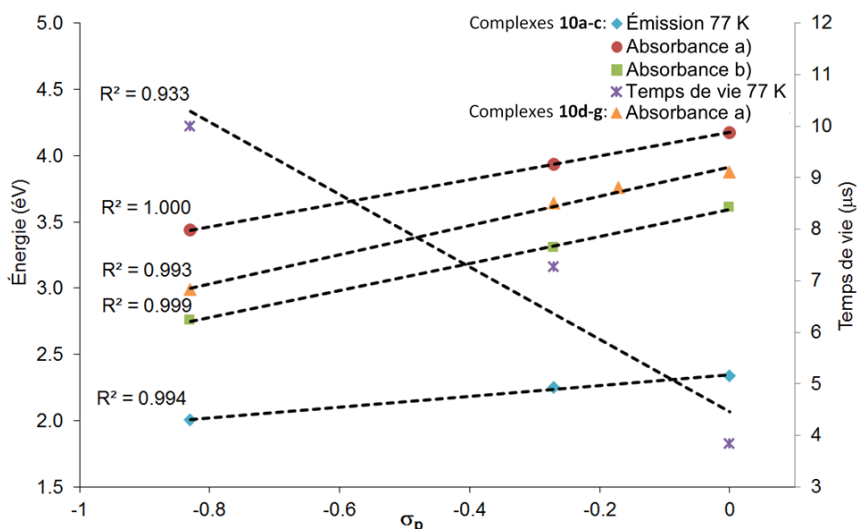


Figure 19. Relation de Hammett (σ_p) avec divers paramètres expérimentaux mesurés pour les complexes **10a-g**. Les longueurs d'onde d'émission et d'absorption ont été converties en énergie (eV) et sont représentées sur l'axe de gauche alors que les temps de vie (μ s) sont représentés sur l'axe de droite. Les séries « Absorbance a) et b) » réfèrent aux maxima des bandes d'absorption A et B identifiées à la **Figure 18**.

Dans le cas des complexes **10d-g**, les spectres d'absorption sont très similaires à celui du complexe de référence. Après la transition ¹LC vers 260 nm on observe quelques épaulements dont le premier se situe entre 304-379 nm puis un second entre 410 et 418 nm avec des intensités beaucoup plus faibles que les bandes ¹ILCT précédemment discutées. Comme dans le cas de [(ppy)₂Ir(bpy)](PF₆), ces bandes ont pour origine des transitions de type ¹MLCT et ¹LLCT.^{16,17,19,21} L'orientation orthogonale des groupes aryles par rapport au noyau bipyridine du ligand défavorise grandement les transitions ¹ILCT.

Cependant, il est toujours possible de les observer à 320, 340, 415 et 330 nm pour **10d-g** respectivement et leur déplacement est bien décrit par une relation linéaire en fonction du facteur σ_p (**Figure 19**).

Finalement, pour les deux séries de complexes caractérisés **10a-c** et **10d-g**, des transitions beaucoup plus faibles en intensité aux environs de 480 nm sont dues à des transitions $^3\text{MLCT}$ qui sont favorisées grâce au large couplage spin-orbitale de l'iridium.

Tableau 3. Propriétés photophysiques des complexes **1** et **10a-g**.^a

	Absorbance 298 K (nm); [Absorptivité molaire (x10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹)]	λ_{max} (nm) ^b		Déplacement de Stokes (cm ⁻¹) ^c	Φ (%) ^d	Temps de vie ^e		k_r (x10 ⁵ s ⁻¹)	k_{nr}
		77 K	298 K			77 K (μs)	298 K (ns)		
1	256 [2.4]; 270 [2.3]; 300 [1.7]; 344 [0.8]; 380 [0.6]; 415 [0.5]	532	595	7290	9.5	(5.00) ^f	(269) ^g	-	-
10a	254 [11.9]; 266 [11.1]; 297[10.6]; 344 [10.3]; 415 [0.9]; 465 [0.2]	531	623	5454	25.6	3.84	575	4.5	12.9
10b	254 [3.4]; 315 [2.4]; 375 [2.9]	551	613	10353	32.5	7.26	934	3.5	7.2
10c	254 [3.4]; 315 [2.4]; 375 [2.9]	619	659	7048	1.1	10.0	12.4	8.9	798
10d	258 [3.9]; 316 [0.5]; 379 [0.5]; 410 [0.4]; 471 [0.1]	516	599	4537	33.7	3.97	668	5.0	9.9
10e	264 [4.0]; 270 [4.0]; 338 [2.0]; 415 [0.3]; 464 [0.02]	506	596	4773	24.5	3.69	932	2.6	8.1
10f	266 [3.6]; 304 [1.4]; 418 [0.6]; 442 [0.3]; 488 [0.01]	563	613	4179	3.1	3.76	508	0.6	19.1
10g	263 [5.4]; 309 [2.8]; 410 [0.4]; 474 [0.04]	513	592	4205	31.9	3.87	947	3.4	7.2

a) Mesuré dans le 2-MeTHF. b) Émission. c) Calculé entre l'absorbance la moins énergétique et l'émission à 298 K. d) Rendements quantiques de photoluminescence calculés par la méthode relative, en utilisant [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ comme standard ($\Phi = 9.5$ % en solution désaérée d'ACN)²⁰. e) Mesuré au λ_{max} d'émission. f) Valeur mesurée dans un mélange MeOH/EtOH tirée de la littérature.⁸⁰ g) Valeur tirée de la littérature.¹⁸

Tous les complexes synthétisés ont démontré une luminescence en solution à température ambiante et à 77 K. Leurs spectres d'émission ont donc été enregistrés et se retrouvent aux **Figure 20** et **Figure 21**, tandis que les données numériques correspondantes se retrouvent au **Tableau 3**. Les larges valeurs de déplacement de Stokes, de 4179 à 10353 cm^{-1} , qui ont été calculées entre les spectres d'absorption et d'émission indiquent que la luminescence survient après un croisement intersystème (ISC) et qu'il s'agit donc de phosphorescence.²²

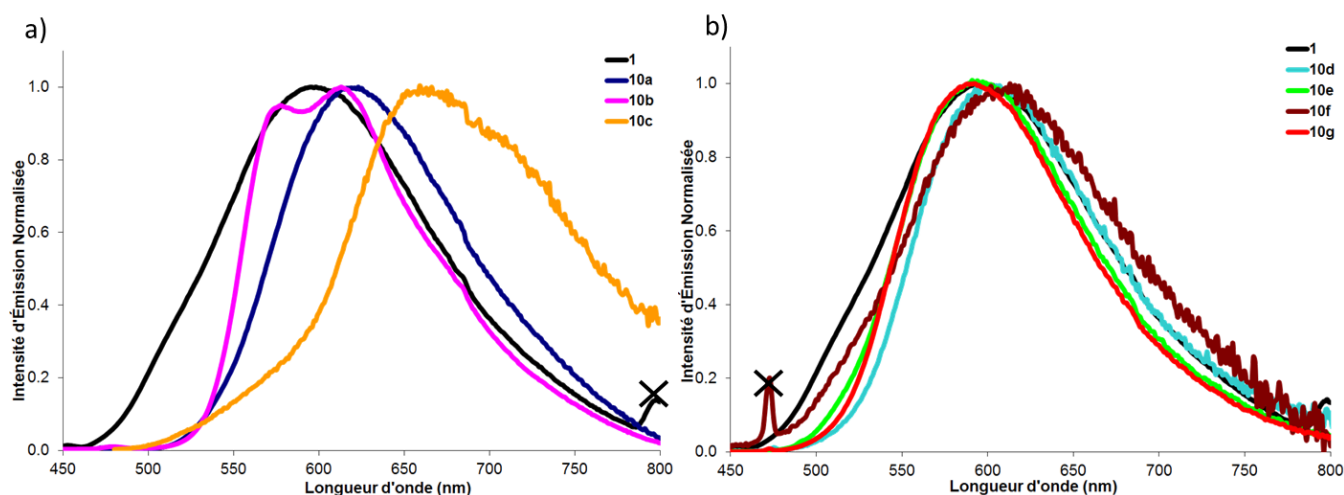


Figure 20. Spectres d'émission normalisée en solution dans le 2-MeTHF à 298 K pour les complexes a) **1** et **10a-c**, et b) **1** et **10d-g**. Les bandes marquées d'un X sont dues à la longueur d'onde d'excitation ou à son harmonique.

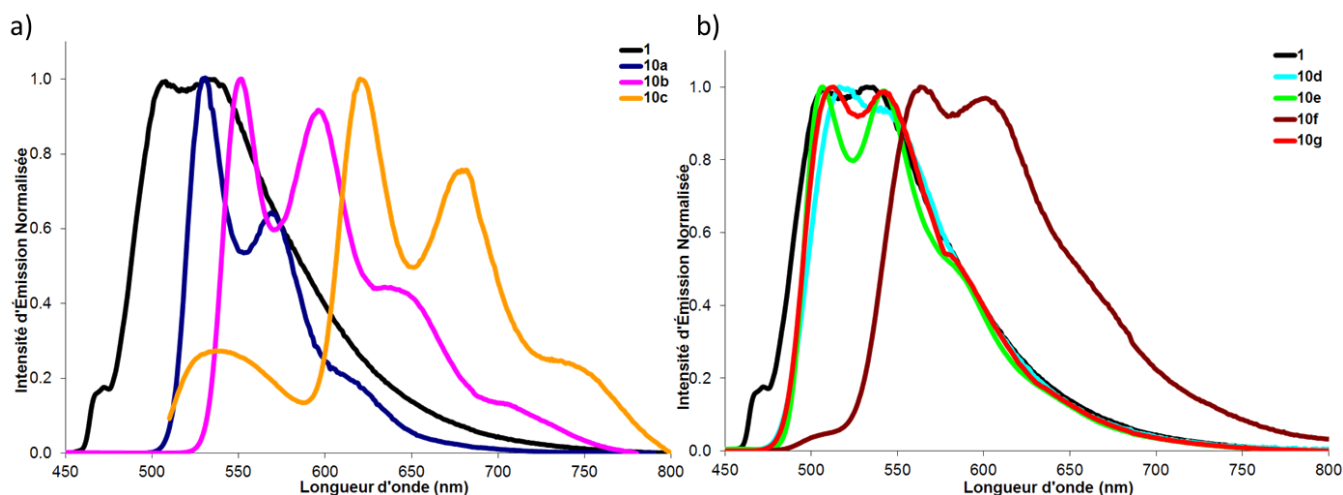


Figure 21. Spectres d'émission normalisée en solution dans le 2-MeTHF à 77 K pour les complexes a) **1** et **10a-c**, et b) **1** et **10d-g**.

En considérant les complexes **10a-c**, il a été possible de varier la longueur d'onde maximale d'émission de 592 à 659 nm, consistant en une grande variation comparé au complexe de référence, **1**, qui émet à 599 nm. Dans cette série de complexes homologues, l'énergie d'émission diminue lorsque la taille du réseau conjugué du ligand auxiliaire augmente en passant de bpy, à **8a** et à **8c**. Cependant, le complexe **10b** n'adhère pas à cette tendance avec un λ_{max} à 613 nm et un épaulement à 577 nm. Afin de comprendre la nature de l'épaulement dans ce spectre d'émission, quelques mesures supplémentaires ont été réalisées afin de vérifier qu'il n'y avait aucune dépendance de cette bande vis-à-vis de la concentration du complexe en solution. De plus, les spectres d'excitation sont tous superposables, peu importe de la $\lambda_{\text{émission}}$ choisie. Basé sur ces observations il a été possible d'émettre l'hypothèse que ces bandes sont dues au même chromophore, c'est-à-dire le complexe **10b**.

La variation de λ_{max} dans la série de complexes **10d-g** est beaucoup plus petite que celle discutée précédemment et toutes ces valeurs sont énergétiquement très semblables au complexe **1** (**Tableau 3**). Le manque de corrélation entre la nature des groupes aryles et l'énergie d'émission est expliqué par la perte de la conjugaison entre ces groupes et l'unité bipyridine du ligand auxiliaire.⁵⁵

À l'exception du complexe **10b**, tous les spectres d'émission à 298 K sont de forme plutôt large et sont dénués d'épaulement ou de structure, indiquant que cette phosphorescence est générée via des transitions de transfert de charge, ^3CT , plus particulièrement de nature $^3\text{MLCT}$ ce qui est une assignation tout à fait similaire à celle de **1**. D'ailleurs, une étude de solvatochromisme, sur les complexes **1** et **10d**, a été effectuée afin de démontrer le caractère ^3CT de l'état excité. Les spectres d'émission de ces deux complexes ont été mesurés successivement dans le DCM, l'ACN, le 2-MeTHF, l'acétone, le chloroforme et le DMSO, puis ces énergies ont été mises en relation l'échelle P_y développé par Dong et Winnik⁸¹ pour évaluer l'interaction solvant-soluté dont l'un des facteurs influant est la polarité du solvant (**Figure 22** et **Tableau 4**). Les données d'émission du luminophore **1** recueillies dans la littérature montrent une relation très faible lorsqu'elles sont recoupées avec l'échelle P_y (série : **1** litt. dans la **Figure 22**). Cependant, les données d'émission que nous avons mesurées pour le complexe **1** montrent un certain degré de corrélation avec le facteur P_y ($R^2 = 0.5755$) et cette relation est encore plus forte pour le complexe **10d** ($R^2 = 0.6435$). Même si le niveau de corrélation de ces deux relations reste faible, le déplacement du $\lambda_{\text{émission}}$ est tout de même constaté dans les deux cas et on peut affirmer avec confiance que le complexe **10d** possède un état ^3CT responsable de la phosphorescence.

Les calculs DFT et TDDFT qui ont été effectués corroborent cette assignation et prédisent que l'émission de ces complexes est due à un mélange composé de façon majoritaire de transitions ³LLCT et ³MLCT, sauf pour les complexes **10c** et **10f** pour qui une transition ³ILCT serait majoritairement responsable de la luminescence.

Tableau 4. Étude de solvatochromisme sur les complexes **1** et **10d**.^a

Solvant	P_y	λ_{\max} 10d		λ_{\max} 1		λ_{\max} 1 litt.		Réf.
		(nm)	(eV)	(nm)	(eV)	(nm)	(eV)	
2-MeTHF	1.35 ^b	599	2.07	595	2.08	590 ^b	2.10 ^b	80
Chloroforme	1.25	593	2.09	598	2.07	600 ^c	2.07 ^c	24
DCM	1.35	585	2.12	596	2.08	597 ^c	2.08 ^c	
Acétone	1.64	600	2.07	604	2.05	604 ^c	2.05 ^c	
DMSO	1.95	609	2.04	604	2.05	604 ^c	2.05 ^c	
ACN	1.79	601	2.06	599	2.07	588	2.11	21
MeOH	1.35	-	-	-	-	606	2.05	

a) Les valeurs rapportées pour les λ_{\max} du complexe **10d** et les λ_{\max} du complexe **1** ont été mesurées dans le cadre de cette thèse alors que les λ_{\max} du complexe **1** lit. consistent en des valeurs littéraires. b) Valeur rapportée pour le THF et non le 2-MeTHF. c) Ces mesures ont été effectuées sur le sel de chlorure du complexe **1**.

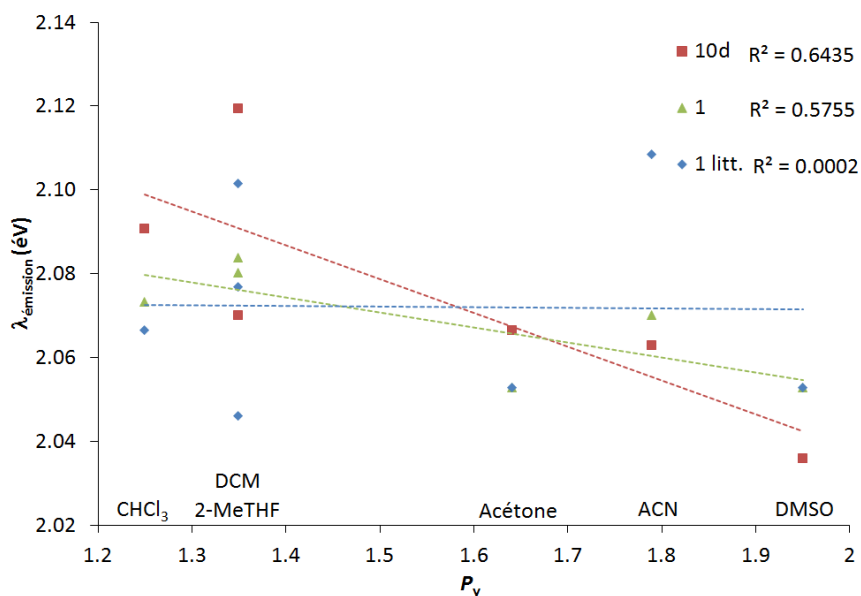


Figure 22. Étude du solvatochromisme sur l'émission des complexes **1** et **10d** en fonction de l'échelle de polarité P_y .

En formant un verre dans le 2-MeTHF à 77 K, les spectres d'émission montrent beaucoup plus d'éléments de structure, plusieurs bandes et épaulements sont présents. Ici encore la série de complexes **10a-c** se distingue de la deuxième, **10d-g**, et du complexe **1**. Cependant, les différentes bandes observées peuvent être assignées à différents états vibrationnels,⁸² qui ont été estimés, basées sur les données mesurées au cours de cette thèse, par le professeur Christian Reber.²³ Ces valeurs varient de 1250 à 1380 cm^{-1} et peuvent donc être assignées à des vibrations des cycles aromatiques attachés au ligand auxiliaire, mais elles pourraient aussi correspondre aux vibrations des unités pyridines elles-mêmes, car il est possible de les observer pour le complexe de référence, **1**.^{21,83}

Comme pour les bandes d'absorption, l'énergie d'émission dans le cas des complexes **10a-c**, a pu être corrélée avec les constantes de Hammett (σ_p) des substituants en R₃ de ces derniers (**Figure 19**).²³ Le déplacement vers le rouge des bandes d'émission s'accroît donc avec la force du groupement électro-donneur (**10a**, H; **10b**, OMe et **10c**, NMe₂). Ces groupes forcent donc la conjugaison à l'intérieur du ligand N^N et ont comme impact de déstabiliser la HOMO et de stabiliser la LUMO comme le prédit la théorie des orbitales moléculaires frontières. Il en résulte donc une diminution de la différence d'énergie HOMO-LUMO comme il a été observé par le groupe de Holmes *et coll.*⁸⁴ Ces derniers ont constaté un déplacement bathochromique de l'émission (15 nm) en ajoutant un atome de brome sur leurs ligands cyclométalliques, pour les complexes **11b** à **11a** (**Figure 23**). Ce déplacement de

l'émission, alors qu'un déplacement hypsochromique était attendu, a été expliqué par la conjugaison des doublets libres d'électrons du brome dans le système π du ligand en question. La fréquence de vibration des bandes d'émission des complexes **10a-c** peut être extraite et elle est en moyenne de 1200 cm^{-1} , ce qui correspond aux modes d'étirement C-C des fonctions aryles attachés aux bipyridines et/ou aux bipyridines eux-même car un mode de vibration similaire, mais moins intense est présent pour **1**, dont la fréquence est de 1320 cm^{-1} .²³ L'obtention de spectre avec une progression vibrationnelle intense, comme dans le cas de **10a-c**, a déjà été assignée dans la littérature à une contribution plus importante de transitions ³ILCT.⁸⁴

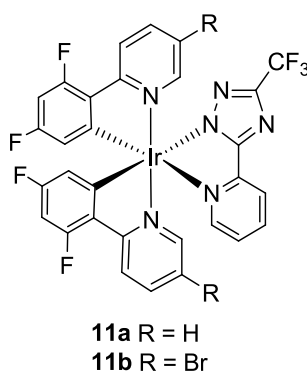


Figure 23. Structures des complexes issus des travaux de Holmes *et coll.*⁸⁴

Le complexe **10c** montre une quatrième bande d'émission à 537 nm qui n'est pas présente pour les autres complexes et qui ne correspond pas à la progression vibrationnelle qui a été mesurée pour ces complexes. Comme le déplacement de Stokes de cette bande est particulièrement faible, elle pourrait être due à de la fluorescence. Cependant, considérant l'intensité relative de cette bande d'émission et le faible rendement quantique du composé, 1.1 %, il s'est avéré impossible de mesurer le temps de vie de cette dernière. Certains complexes rapportés dans la littérature possédant de longs temps de vie, comme pour **10c**, ont démontré ce type de fluorescence via la population thermique de l'état singulet.^{4,85}

Les spectres d'émission à basse température pour les complexes **10d-g** ressemblent beaucoup au spectre du complexe modèle **1**. Comme à 298 K, les différents substituants sur les groupes aryles ont eu très peu d'effet sur le déplacement énergétique de l'émission à 77 K. Aucune corrélation n'a pu être établie entre la longueur d'onde d'émission et les constantes de Hammett, impliquant que les groupes aryles sont dans une position perpendiculaire avec le plan des bipyridines. La seule exception à cette

constatation est le complexe **10f** pour qui un déplacement bathochromique de 31 nm (1035 cm^{-1}) a été mesuré et dont il sera discussion dans la section TDDFT un peu plus bas.

Les rendements quantiques de photoluminescence de ces sept complexes originaux ont été déterminés en plus du complexe **1**, utilisé comme standard de vérification. Ces mesures ont été effectuées dans des solutions d'acétonitrile sous atmosphère d'argon à température ambiante. Condition dans lesquelles le complexe **1** a été rapporté avoir un rendement quantique variant de 10.8%^{18,86} à 14%¹⁴. À l'exception des complexes avec les dérivés anilines, les cinq autres complexes sont particulièrement brillants avec des Φ variant de 24.5 à 33.7 % alors que **10c** et **10f** ont des rendements quantiques beaucoup plus faibles soit de 1.1 et 3.1 % respectivement. Ces premières valeurs sont comparables à celles de certains complexes déjà utilisés pour la fabrication de LEEC, tel que $[(ppy)_2Ir(dtBubpy)]PF_6$ ^{87,88} et $[(ppy)_2Ir(sb)]PF_6$ ^{89,90} où dtBubpy est le 4,4'-di-*tert*-butylbipyridine et sb est le 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene, et représentent donc des luminophores potentiels pour ces applications. Les rendements quantiques élevés en tenant compte des longueurs d'onde d'émission des complexes **10a-g** peut être expliqué par l'effet de bouclier stérique déjà démontré par Bolink *et coll.* (*vide supra*).⁶¹

Il a été possible de mesurer les temps de vie des états excités de ces complexes en utilisant un spectromètre d'émission possédant une résolution temporelle. La décroissance du signal d'émission a donc été suivie au cours du temps et a par la suite été modélisée selon un modèle de décroissance mono-exponentielle afin d'en tirer le temps de vie. À basse température, les temps de vie des complexes **10a-c** augmentent avec le caractère électro-donneur du substituant et peuvent être corrélés avec les constantes de Hammet (**Figure 19**). Par ailleurs, les complexes **10d-g** possèdent des temps de vie à 77 K légèrement inférieurs à celui de **1**, soit d'environ 3.82 μs et 5.00 μs respectivement. L'analyse de ces temps de vie est plus complexe lorsque l'on s'attarde sur les données à 298 K. L'ordre de grandeur de ces temps de vie est comparable à ceux de complexes similaires dans la littérature et varie de 12.4 à 934 ns. Ils sont généralement beaucoup plus longs que pour le complexe **1**, ce qui est une indication que les voies non radiatives sont moins actives, et qui est conséquent avec les rendements quantiques plus élevés.

Avec les valeurs de τ et de Φ en main, il a été possible selon les équations 1 et 2 de calculer les valeurs des constantes radiative et non radiative (k_r et k_{nr}), dont les valeurs figurent au **Tableau 3**.

$$k_r = \frac{\Phi_P}{\tau_P} \quad (1)$$

$$k_{nr} = \frac{1-\Phi_P}{\tau_P} \quad (2)$$

Il est alors possible de remarquer que ces constantes varient que très peu pour les sept complexes dont il est question dans ce chapitre. Cependant, les temps de vie et les rendements quantiques particulièrement faibles pour **10c**, mais aussi pour **10f** sont expliqués par une augmentation marquée de la constante non radiative. Une nouvelle voie non radiative serait donc chargée de désactiver l'état excité lors de l'utilisation des dérivés anilines. Alors que cette voie serait très active dans le cas du complexe **10c**, elle le serait moins dans le cas où les fonctions anilines sont orthogonales au cœur bipyridine du ligand auxiliaire. D'autres exemples de complexes comprenant des fonctions amines ont été identifiés avec quelquefois des rendements quantiques faibles⁹¹ et d'autres beaucoup plus élevés⁹²⁻⁹⁴. Un état ³ILCT a été mis de l'avant dans les travaux récents de E. C. Constable *et coll.*, afin d'expliquer le comportement de deux complexes de type [(C^N)₂Ir(5,5'-bispyrène-2,2'-bipyridine)](PF₆) où les ligands C^N sont soit ppy ou dFppy.⁶⁸ Ces complexes montraient de faibles rendements quantiques et temps de vie ainsi que des spectres d'émission très structurés à 77 K. Ces comportements semblent très similaires à ceux des complexes **10c** et **10f** et supportent donc l'hypothèse selon laquelle ces deux complexes émettent via un état ³ILCT.

1.3.4 Analyse des propriétés électrochimiques.

La voltampérométrie cyclique a été utilisée afin d'évaluer la stabilité des luminophores synthétisés, leurs potentiels d'oxydation et de réduction et toutes ces données sont énumérées au **Tableau 5**, tandis que les voltamogrammes sont rapportée à la **Figure A-12** et à la **Figure A- 13**. Le comportement électrochimique du complexe **1** était déjà connu dans les conditions expérimentales utilisées, elles ont été généralement bien reproduites et elles ont été discutées précédemment.³⁷ Comparé au complexe **1** les complexes **10a**, **10b**, **10d**, **10e** et **10g** ont un processus d'oxydation très similaire énergétiquement avec une variation maximale de 30 mV, ce qui laisse présager que la modification des ligands auxiliaires n'apporte que très peu de modifications à la nature de la HOMO. Il a donc été supposé que similairement à **1**, cette oxydation consistait en un processus localisé sur une orbitale avec un caractère à la fois métallique Ir^{III}→Ir^{IV} et du ligand C^N. Par la suite une deuxième oxydation a lieu à une

moyenne de 2.06 V et qui diffère du complexe **1** de par l'irréversibilité de ce processus d'oxydation. En ce qui concerne les complexes **10c** et **10f**, l'oxydation due au métal a aussi lieu, mais à des potentiels légèrement déplacés cathodiquement de 30 mV et 100 mV respectivement. La principale différence dans ces derniers cas est que l'oxydation $\text{Ir}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{IV}}$ n'est plus le processus le plus bas en énergie, car un processus d'oxydation a lieu à 0.96 et 0.97 V pour **10c** et **10f** respectivement. Basé sur les analyses des calculs DFT et sur le comportement photophysique de ces complexes, cette nouvelle oxydation a été assignée aux fragments anilines des ligands bipyridines.

Tableau 5. Propriétés électrochimiques des complexes **1** et **10a-g**.^a

	Oxydation				$\Delta E_{\text{red-ox}}$ (V)	Réduction			
	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)		$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
1	2.12	0.15	1.36	0.17	2.76	-1.31	0.02	-2.03	0.03
10a	2.13 ^b	-	1.33	0.03	2.61	-1.23	0.08	-1.74	0.10
10b	1.94 ^b	-	1.33	0.11	2.66	-1.26	0.06	-1.81	0.09
10c	1.39	0.11	0.96	0.15	2.44	-1.34	0.14	-1.89	0.08
10d	2.27 ^b	-	1.34	0.16	2.76	-1.30	0.08	-1.95	0.08
10e	1.90 ^b	-	1.37 ^b	-	2.77	-1.34	0.13	-	-
10f	1.46 ^b	-	0.97 ^b	-	2.39	-1.38	0.08	-2.05	0.11
10g	2.05 ^b	-	1.36	0.08	2.67	-1.33	0.06	-2.02	0.10

a) Les expériences de voltampérométrie cyclique ont été effectuées à 100 mV/s dans une solution 0.1 M de TBAPF₆ dans l'ACN en utilisant une électrode de travail de platine (fil), une contre électrode de carbone vitreux et le couple Ag/Ag⁺ comme pseudo-référence. Le ferrocène a été utilisé comme standard interne et toutes les valeurs sont rapportées vs SCE ($\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0.40$ V vs SCE dans l'ACN).⁹⁵ Tous les processus sont assumés être soit réversible ou quasi-réversible sauf où cela est spécifié autrement. b) Processus irréversible.

Le premier système de réduction correspond à l'énergie de la LUMO, qui dans tous les cas est située sur le ligand auxiliaire. On pourrait donc s'attendre à voir plus de variation de ce potentiel en changeant les ligands **9a-g**. L'ajout des groupes phényles sur le ligand N^N a eu pour effet de diminuer le potentiel de réduction de 80 mV, lorsque comparé au complexe **1**. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la taille du réseau conjugué qui a pour effet de stabiliser énergétiquement la LUMO, une tendance qui a

aussi été remarquée par un déplacement bathochromique de l'émission à température ambiante. Lorsque les groupes méthyles sont ajoutés afin de perdre la conjugaison comme dans les complexes **10d** et **10g**, le potentiel de réduction revient à une valeur comparable à celui de **1**, -1.30 et -1.33 V comparé à -1.31 respectivement pour **10d**, **10g** et **1**.

En observant la série **10a-c**, il est possible d'observer que le déplacement du pic de première réduction due à la bpy peut être corrélé en fonction de la force du groupe donneur (H, OMe, NMe₂) comme on peut le constater à la **Figure 24**. Cette corrélation démontre que la LUMO est belle et bien contrôlée par le ligand auxiliaire et que le groupe électron-donneur déstabilise cette orbitale énergétiquement. Même si les groupes méthyles force les groupes aryles dans une position quasi perpendiculaire au plan de la bpy, le groupe électro-donneur a tout de même un certain effet sur le potentiel de réduction des complexes **10d-g**. Il existe dans cette série aussi une bonne corrélation entre le potentiel de réduction de la bpy et le facteur de Hammet des groupes en R₃ comme cela peut être constaté à la **Figure 24**.

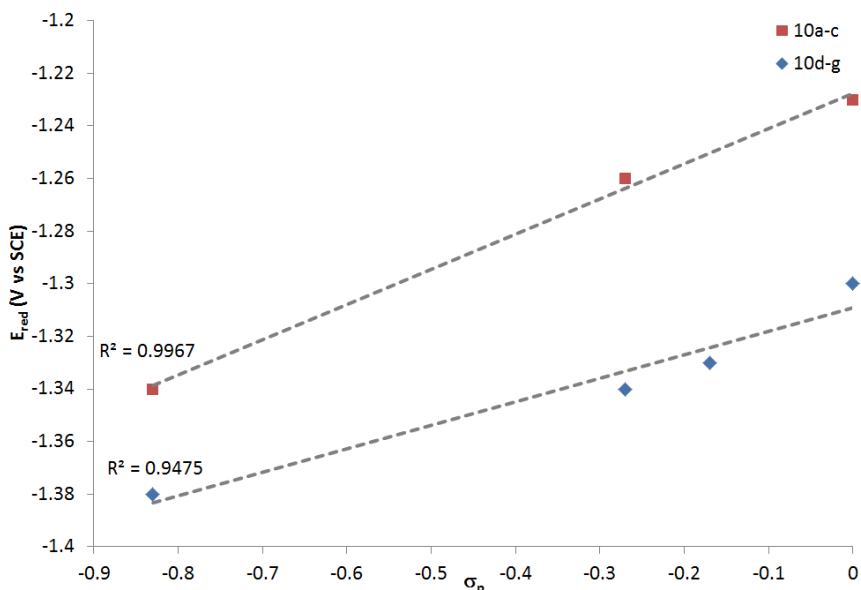


Figure 24. Déplacement du potentiel de réduction du ligand N^N dans les complexes **10a-g** en fonction du paramètre de Hammett (σ_p).

Un deuxième processus de réduction a lieu dans le complexe **1** et est associé à la réduction des ligands cyclométalliques. Il semble que les effets électroniques générés au sein des ligands auxiliaires aient un impact sur le deuxième processus de réduction pour les complexes **10a**, **10b**, **10c** et **10d** alors que les complexes **10f** et **10g** montrent une très faible différence énergétique de cette réduction lorsque

comparé à **1**. Pour les premiers complexes, l'effet des groupes aryles pourrait être transmis via le métal aux ligands C^N, alors que la perte de conjugaison accrue pour les seconds complexes laisserait ce processus de réduction intact. Étrangement, cette deuxième réduction est totalement absente pour le complexe **10e**.

Les différences d'énergie entre les processus de réduction et d'oxydation, $\Delta E_{\text{red-ox}}$, correspondent bien avec les longueurs d'onde d'émission à 298 K mesurée, comme il est possible de l'observer à la **Figure 25**. Une seule inconsistance peut être notée et concerne le complexe **10f**. Cette différence vient du fait que ce dernier a une émission similaire au composé modèle **1** donc une HOMO sur le ligand C^N et une LUMO sur le ligand N^N alors qu'électrochimiquement, la réduction et l'oxydation ont lieu sur le ligand bis-aryles-bipyridine. Cependant, aucune explication n'a pu être avancée pour justifier cette différence de réactivité.

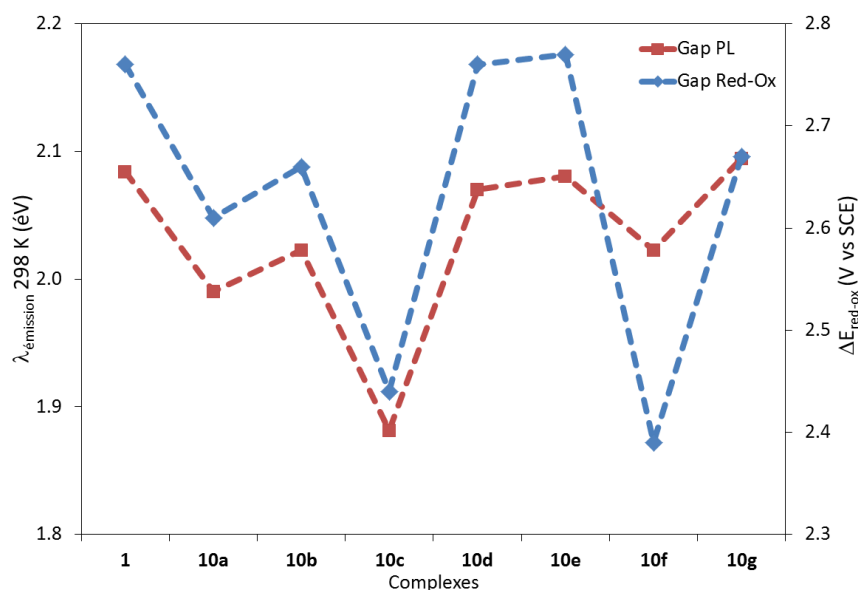


Figure 25. Comparaison entre le Gap Red-Ox ($\Delta E_{\text{red-ox}}$) et l'énergie d'émission à 298 K en fonction des différents complexes.

1.3.5 Analyse des calculs de modélisation moléculaire.

Afin de supporter les hypothèses posées et d'augmenter notre compréhension des systèmes caractérisés, des calculs modélisation moléculaire ont été effectuées sur les sept complexes en questions. Ces outils sont devenus indispensables dans le domaine et plusieurs combinaisons de fonctions et de *fonction de*

base orbitale peuvent être utilisées générant des résultats plus ou moins juste avec des temps de calculs variables. Plusieurs combinaisons ont été effectuées, mais aucune discussion ne sera effectuée ici entre les différents résultats obtenus à cet égard.²³ Tous les résultats présentés dans le cadre de ce chapitre ont été obtenus par la « méthode 3 » de ce précédant article utilisant la fonctionnelle B3LYP avec une *fonction de base orbitale fonction de base orbitale* 3-21G* pour les atomes de C, H, N et O alors que pour l'iridium c'est le SBKJC-VDZ qui a été utilisé. La justification de cette approche computationnelle a été discutée à l'intérieur d'un article rapportant les propriétés des complexes étudié au cours de ce chapitre.²³ Ces calculs de modélisation moléculaire génèrent une quantité importante de données et dans le cadre de ce chapitre seulement quelques figures seront rapportées lorsque nécessaires à la discussion. Cependant, une grande quantité de ces informations se retrouvent à l'Annexe 1.

Les paramètres structuraux obtenus par ces calculs, longueurs et angles de liaisons, ont été comparés avec les structures obtenues par diffraction des rayons X pour constater qu'ils étaient bien reproduits.²³ Toujours dans ce même article, la barrière de rotation autour de la liaison C_{aryl}-C_{bpy} a aussi été modélisée et il a été démontré que cette énergie de rotation était de 2.5, 14.6 et 21.4 kcal/mol respectivement pour les complexes **10a**, **10d** et **10g**. La confirmation de ces barrières de rotation supporte les comportements observés en spectroscopie RMN ¹H et en photophysique.

Les premières données extraites de ces calculs de modélisation sont les spectres d'absorption UV-visible générés par TDDFT. L'aspect général des spectres expérimentaux et calculés concorde très bien si ce n'est que les transitions prédites par les calculs sont légèrement déplacées bathochromiquement. Il est intéressant de noter que les bandes de transfert de charge intra-ligand (¹ILCT) qui ont été observées expérimentalement sont aussi prédites par calculs ainsi que leurs déplacements en fonction de la richesse électronique du groupe aryle. Par exemple pour le complexe **10a**, ces bandes correspondent aux transitions B et C puis E (**Figure 26**), tandis que pour **10c**, ce sont les transitions A et C. Ces bandes sont fortement permises, car elles ont un très bon recouvrement orbitallaire grâce à la conjugaison dans le ligand bipyridine et donc des forces d'oscillateur très grands. En utilisant un groupe plus riche en électrons, elles diminuent en énergie et ceci est dû à la déstabilisation des orbitales situées sur le ligand bpy comme il est possible d'observer sur le diagramme des OM de ces complexes (**Figure 28**).

Il y a une moins bonne reproduction des spectres d'absorption des complexes **10d-g**, principalement au niveau des bandes de basses énergies. La TDDFT prédit une transition très forte de nature $^1\text{ILCT}$, bande A pour **10f** (**Figure 26**), mais celle-ci n'est pas observée expérimentalement. Cependant la seconde bande $^1\text{ILCT}$ prédite, la bande C pour **10f**, est observable et il en a déjà été question précédemment. Il semble donc que les calculs TDDFT éprouvent une certaine difficulté à gérer la barrière de rotation lors de ces calculs de transitions électroniques.

Les énergies d'émission de ces complexes ont aussi été estimées en effectuant la différence d'énergie à l'état triplet (T_1) et singulet (S_1), chacun au préalable optimisés (**Tableau 6**). Les émissions prédites par cette méthode donnent des valeurs avec une erreur relative maximale de 6.1% pour tous les complexes sauf pour **10e-f**. Même si une corrélation est observable entre les longueurs d'onde mesurées à 77 K et les valeurs prédites (**Figure 27**), cette corrélation s'améliore grandement en retirant les deux points les plus éloignés, c'est-à-dire **10e-f**. Cependant ces complexes montrent un comportement difficile à cerner expérimentalement et donc il est compréhensible que les méthodes de calculs éprouvent plus de difficulté à rationaliser leurs comportements.

En effet, les calculs ont démontré plusieurs difficultés à reproduire le comportement des groupes aryles qui dépendant des évidences semblent quelques fois conjugués dans la partie bipyridine (pour **10c** : absorbance; pour **10f** : absorbance et l'émission à 77 K) et parfois non conjugués (pour **10c** : RMN ^1H , émission et la VC; pour **10f** : RMN ^1H , émission à 298 K et la VC). La méthode de calcul avait déjà montré un signe de faiblesse en prédisant de fortes bandes $^1\text{ILCT}$ dans le spectre d'absorbance alors qu'elles n'étaient pas observées expérimentalement.

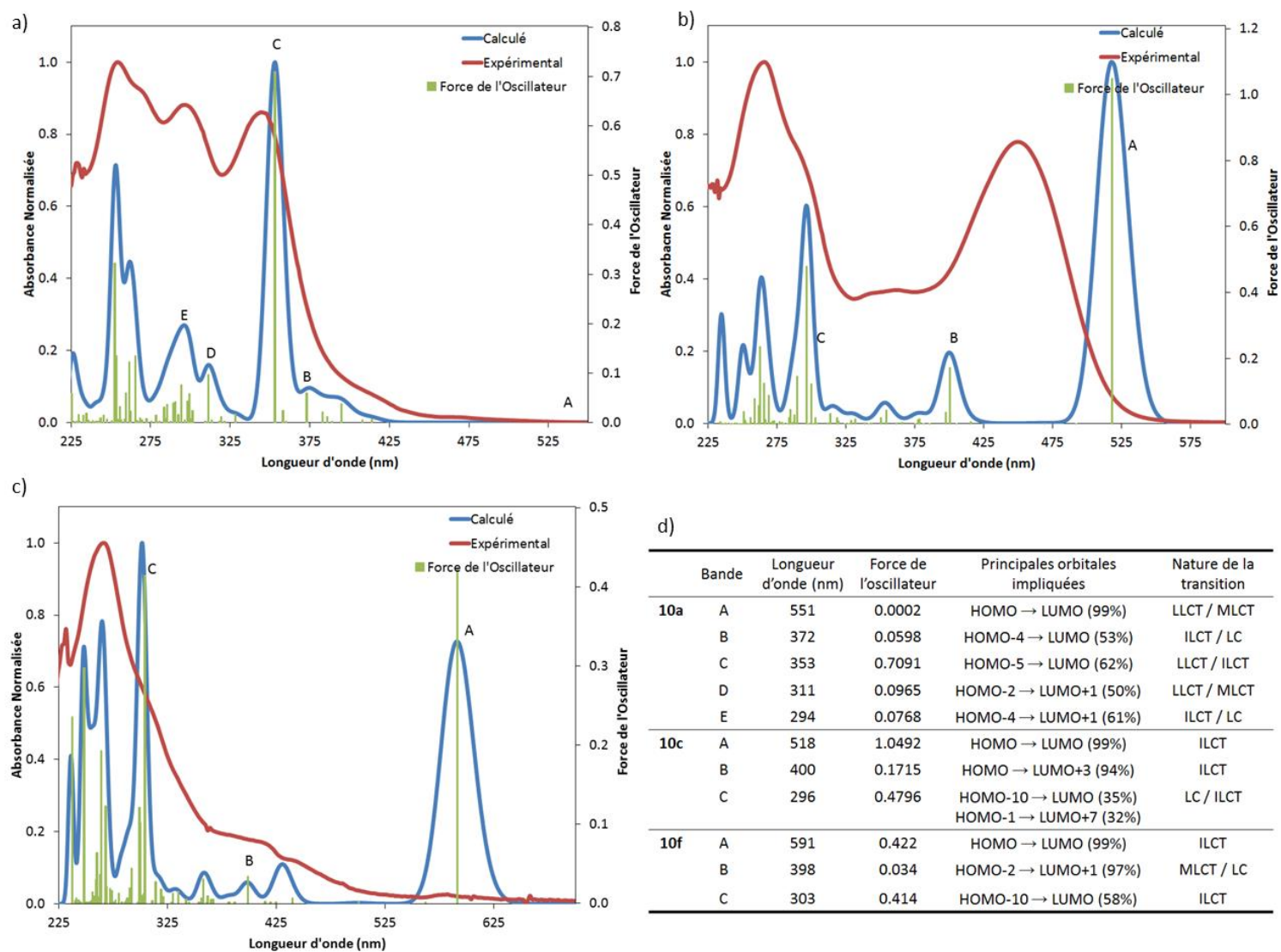


Figure 26. Spectres d'absorption expérimentaux (rouge), calculés (bleu) et force des oscillateurs des différentes transitions (vert) pour a) 10a; b) 10c et c) 10f. d) Tableau des principales transitions électroniques prédites par TDDFT et identifiées par des lettres sur les graphiques a), b) et c).

Tableau 6. Comparaison des énergies d'émission expérimentale et prédite par calculs.

	$\lambda_{\text{émission 77 K}}$ (eV)	$\lambda_{\text{prédit}}$ (eV)	Erreur relative (%)
1	2.33	2.21	5.2
10a	2.33	2.25	3.6
10b	2.25	2.15	4.3
10c	2.00	1.88	6.1
10d	2.40	2.29	4.6
10e	2.45	2.20	10.3
10f	2.20	1.96	11.1
10g	2.42	2.34	3.2

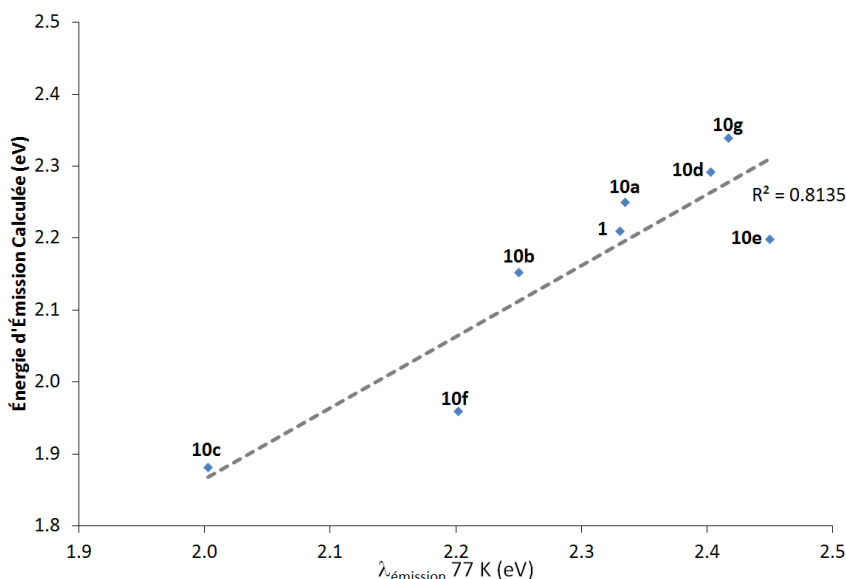


Figure 27. Relation entre l'énergie d'émission à 77 K et la prédiction d'émission effectuée par calcul pour les complexes **1** et **10a-g**.

Afin de mieux comprendre les propriétés photophysiques et les rationaliser à l'aide d'une relation du type « structure-propriété », le diagramme des énergies des OM des sept complexes à l'étude a été tracé (**Figure 28**). L'analyse des OM de ces complexes est plutôt simple, car dans un premier temps il y a une large séparation d'énergie entre la LUMO et la LUMO+1, au minimum 0.76 eV, ce qui limite les mélanges de divers états excités. Deuxièmement, dans tous les cas, les densités électroniques des orbitales HSOMO reflètent presque parfaitement celles des orbitales LUMO, ce qui veut dire que l'état T_1 est localisé au même endroit que l'état S_1 , limitant encore une fois les mélanges d'états excités.

En suivant la série de complexes suivants, **1**, **10a**, et **10b**, on peut constater que l'introduction des groupes phényles déstabilisent quelque peu la HOMO et la LUMO, mais que cette dernière subit la plus grande déstabilisation, ce qui génère une augmentation du gap énergétique HOMO-LUMO, $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$. Cette augmentation de l'écart énergétique HOMO-LUMO est en contradiction avec les données de VC, d'émission à 298 K et avec la théorie des orbitales moléculaire frontière. Cette dernière prévoit une stabilisation de la LUMO lors de l'introduction d'un groupe augmentant la conjugaison et l'impact de ce groupe sur la HOMO devrait être nul car cette dernière est majoritairement située sur les ligands C^N et le métal. Cependant, la variation totale de cette différence d'énergie est de 0.16 eV, ce qui très peu. Dans le cas de ces trois complexes, la nature des orbitales frontières ne change pas, c'est-à-dire que la HOMO est située majoritairement sur les ligands C^N et la LUMO sur le ligand N^N. Le facteur à observer avec attention est plutôt l'énergie de la première orbitale moléculaire occupée située sur le ligand N^N, illustrée en orange sur la figure. En passant des groupes phényles, à l'anisole et à l'aniline, cette dernière augmente drastiquement en énergie, à un tel point que cette orbitale devient la HOMO du complexe **10c**. C'est ce changement orbitallaire qui donne lieu à une absorption ¹ILCT fortement permise dans tous les complexes, mais qui induit une diminution de $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ et qui cause un déplacement bathochromique de la phosphorescence dans le cas du complexe **10c**.

La même tendance est observable pour les complexes portant les groupes *o,o*-diméthyle au lien C_{aryl}-C_{bpy}. Cependant, dans le cas du complexe **10f**, les deux OM occupées les plus hautes en énergie sont situées sur le ligand bpy alors qu'il n'y en avait qu'une seule pour le complexe **10c**, la HOMO-1 étant sur les ligands ppy. Pour le complexe **10e**, la HOMO_{bpy} et la HOMO-1_{ppy} sont faiblement séparées énergétiquement, soit par seulement 0.16 eV alors que 0.27 eV sépare ces deux orbitales dans le cas du complexe **10b**. Cette déstabilisation des orbitales situées sur le ligand N^N est probablement surévaluée et c'est cette surévaluation qui est probablement à l'origine de la difficulté des calculs à prédire le comportement des complexes **10e** et **10f**.

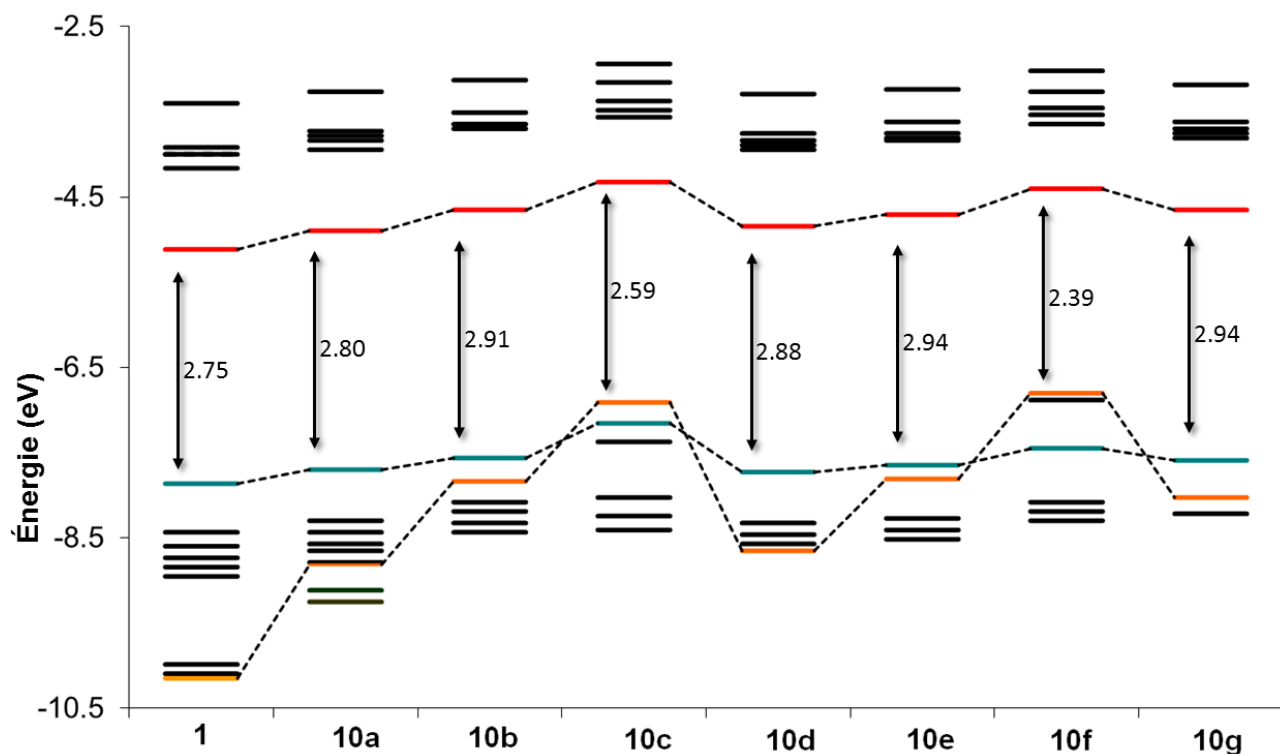


Figure 28. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires des complexes **1** et **10a-g** par DFT optimisé à l'état fondamental S_0 . Les lignes rouges indiquent la LUMO située sur une orbitale $\pi^*(bpy)$, les turquoise et oranges indiquent l'orbitale occupée la plus haute en énergie située sur une orbitale $\pi(ppy)$ et $\pi(bpy)$ respectivement. Les lignes noires représentent des orbitales moléculaires non caractérisées.

1.4 Conclusion et perspectives

Une méthode de synthèse de ligand 5,5'-bisaryl-2,2'-bipyridine utilisant des couplages de Negishi itératifs a été mise au point et consiste en une alternative intéressante aux voies synthétiques utilisant les couplages de Suzuki utilisés par plusieurs groupes à ce jour.

Les sept nouveaux complexes originaux obtenus au cours de cette étude ont été caractérisés par diverses méthodes afin d'en déterminer les propriétés, mais aussi d'effectuer une étude exhaustive de type structure-propriété. Comparé au composé modèle $[(ppy)_2Ir(bpy)](PF_6)$, il a été démontré que ces complexes possédaient des coefficients d'extinction molaire plus élevés. Cette caractéristique due aux ligands 5,5'-bisaryl-2,2'-bipyridine, pourraient être exploitée par exemple afin d'augmenter l'absorption de lumière de photo-catalyseurs ou de chromophore pour les cellules solaires.

Les applications visées originalement pour cette famille de complexes étant les cellules électroluminescentes, les objectifs initiaux étaient d'influencer le gap énergétique. Ceci a été réalisé en déplaçant la longueur d'onde d'émission à 298 K d'environ 30 nm en fonction des groupes aryles incorporés sur la structure du ligand auxiliaire. De plus, ces complexes sont parmi les plus luminescents de leurs catégories en considérant leurs énergies d'émission avec des rendements quantiques allant jusqu'à 22 %. Cette augmentation est due aux groupes aryles localisés sur la bpy qui créent un encombrement stérique et diminuent les voies non radiatives, dont la recombinaison de charge intermoléculaire. Deux complexes, **10c** et **10f**, font exception à ces tendances et portent tous deux des groupes aryles dérivés de l'aniline. Ces complexes ont démontré des rendements quantiques particulièrement faibles et des temps de vie complètement différents des autres complexes.

Ces comportements ont été expliqués en déterminant la nature des états excités de tous ces nouveaux luminophores. Basé sur les évidences expérimentales photophysiques et électrochimiques et des calculs de modélisation moléculaire, il a été démontré que les complexes **10c** et **10f** émettaient via un état $^3\text{ILCT} / ^3\text{MLCT}$, alors que les autres complexes possédaient des états majoritairement $^3\text{LLCT} / ^3\text{MLCT}$. Ce changement de comportement a été expliqué par le changement de nature de la HOMO situé sur la bpy pour **10c** et **10f** alors qu'elle était originalement située sur les ligands cyclométalliques pour les autres complexes.

De plus, ces groupes aryles pourraient à l'état solide mener à la formation d'empilements π . Cette organisation supramoléculaire a été démontrée pour avoir un effet positif sur la stabilité des dispositifs comme les LEEC.^{61,96} Des travaux confirmant cette hypothèse pour le complexe **10a** ont été effectués par un groupe de proches collaborateurs et ces résultats ont été rapportés dans un article de la littérature.⁵⁴

Les résultats obtenus avec les complexes **10c** et **10f** peuvent être utilisés afin d'être mis en valeur. Il serait possible de tirer avantage de l'état $^3\text{ILCT}$ en utilisant ce dernier afin de créer un conducteur électronique. Ce concept a cependant déjà été exploité depuis par plusieurs groupes de recherches. Notamment, un système polymétallique, **12**, a été synthétisé dans le but de transférer l'état excité de l'iridium(III) à un complexe accepteur à base de ruthénium(III) lié via un ligand 5,5'-bisaryl-2,2'-bipyridine.⁷²

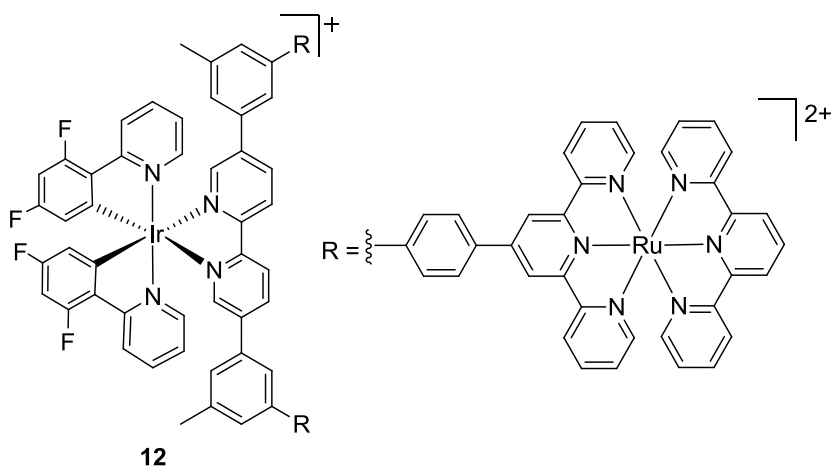


Figure 29. Système tri-métallique à base d'iridium et de ruthénium synthétisé par le groupe de S. Campagna *et coll.*⁷²

Plus récemment, J. Hankache *et coll.* ont élaboré un ligand bpy asymétrique avec des unités riches et pauvres en électron aux positions 5,5'- et où le transfert de charge s'effectue d'un côté à l'autre du ligand auxiliaire ainsi formé (**Figure 30**).⁶⁹

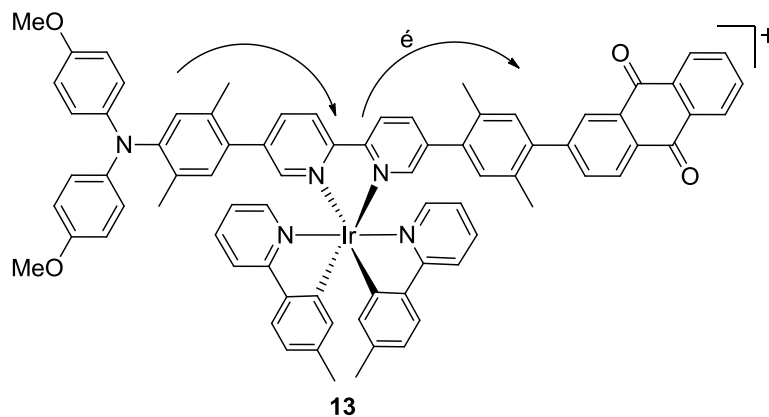


Figure 30. Système biaisé électroniquement synthétisé par le groupe de Hankache *et coll.*⁶⁹

Il a été démontré que le complexes **10a**, grâce à l'encombrement stérique créé par les groupes phényles en position 5,5'- augmentait la stabilité et le temps de vie des LEEC construites avec ce luminophore.⁵⁴ Afin de conserver cet effet désiré, mais en conservant l'objectif d'obtenir un luminophore plus énergétique, il serait possible de déplacer les groupes amines directement sur la structure de la bpy et ainsi éviter l'état ³ILCT contrôlant la luminescence de **10c** et **10f**, tout en déstabilisant l'énergie de la

LUMO. Un ligand similaire a déjà été utilisé pour des complexes d'iridium tel que $[(ppy)_2Ir(dmabpy)](PF_6)$ où dmabpy est la 4,4'-bis-(*N,N*-diméthylamino)-2,2'-bipyridine.⁵² Ce complexe a démontré une luminescence à 298 K à 491 nm et un rendement quantique de 80%, cependant il serait intéressant de conserver l'effet de la substitution en 5,5'. Le ligand **15** (Schéma 4), pourrait donc augmenter l'énergie de luminescence tout en conservant les avantages des ligands 5,5'-bisaryls-2,2'-bipyridine, soit de créer un bouclier stérique et ainsi d'augmenter le rendement quantique.

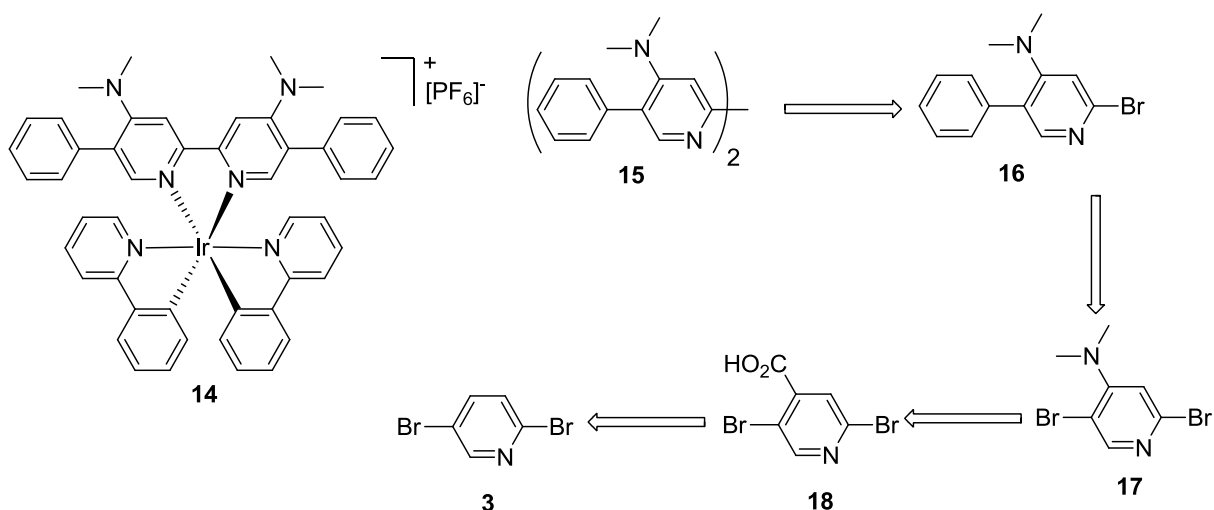


Schéma 4. Structure du complexe **14** et la rétrosynthèse proposée pour l'obtention du ligand **15**.

Plusieurs efforts ont été effectués en vue d'obtenir le ligand **15**. En débutant avec la pyridine **3**, il a été possible d'effectuer la déprotonation en position 4- et de piéger l'anion correspondant avec de la glace sèche et obtenir un rendement de 97 %. Cependant, plusieurs problèmes ont été rencontrés lors du réarrangement de Curtius nécessaire à l'obtention de l'intermédiaire **17**. Cette synthèse n'a donc jamais été terminée et consisterait en une avenue intéressante pour le futur du projet.

CHAPITRE 2 : UTILISATION D'HÉTÉROCYCLES NON CLASSIQUES POUR LA DÉCOUVERTE DE COMPLEXES D'IRIDIUM INNOVATEURS : ÉVALUATION DES ARYL-1,2,3-TRIAZOLES.

2.1 Introduction

L'intérêt que les complexes luminescents d'iridium suscitent étant toujours en augmentation, la lutte pour la découverte de composés innovateurs se fait de plus en plus ardue. Cette intensification de la recherche est démontrée par le nombre d'articles publiés au cours des dernières années dans la littérature scientifique (**Figure 31a**). Au début des années 2000, avec l'intensification de la recherche dans le domaine, il fut nécessaire de « penser autrement » afin de diversifier les projets de recherche en cours et de découvrir des complexes aux propriétés innovatrices.

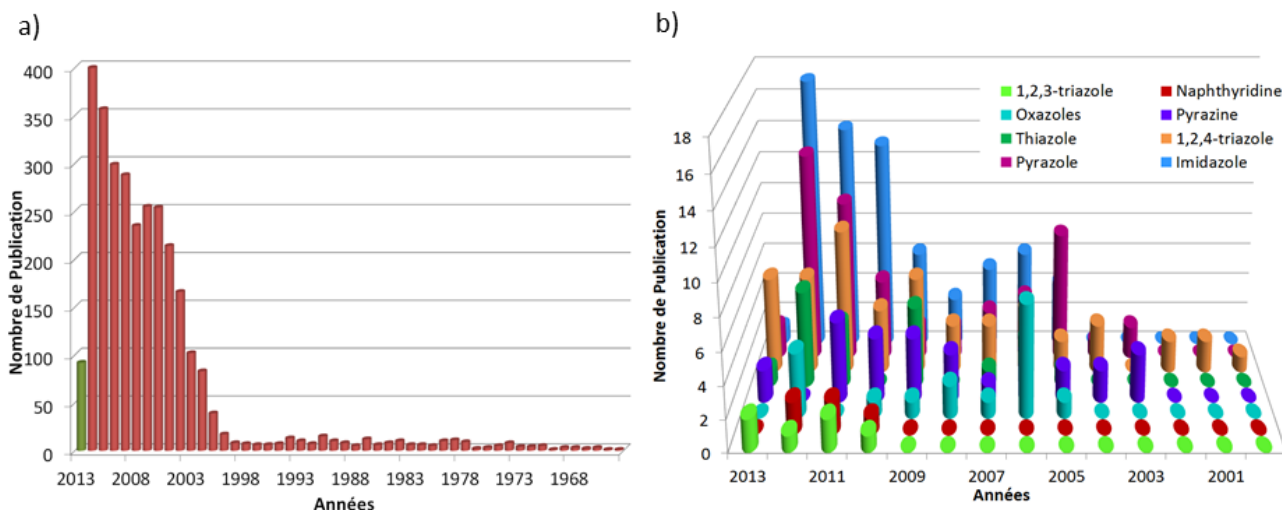


Figure 31. Recherche effectuée dans Scifinder le 25-03-2013 sur le nombre de publications portant les mots clefs a) « iridium » et « luminescence » et b) en ajoutant à la recherche précédente le nom de certains hétérocycles comme mot clef. À noter que les données ne sont pas complètes pour l'année en cours.

L'une des avenues, qui été explorée par plusieurs groupes de recherche, a été d'utiliser des ligands contenant des hétérocycles différents des cycles dérivés des pyridines. Déjà au début des années 90, certains groupes dont celui de A. J. Bard utilisèrent des ligands pyrazoles monodentates dans certains complexes dimériques⁹⁷ d'iridium. Quelques années plus tard, les pyrazoles furent aussi utilisés pour former des ligands polydentates homologues aux ppy dont le (2,4-difluorophényl)-1H-pyrazole (dFppz)

est probablement l'exemple le plus connu. Depuis ce temps plusieurs autres hétérocycles ont été utilisés à l'intérieur de ligands tels que les imidazoles, les pyrazines, les quinoxalines, les naphtyridines, les thiazoles et les 1,2,4-triazoles (**Figure 31 b**) et connaîtront tous une part de succès. D'ailleurs, les propriétés des complexes contenant ces types d'hétérocycles ont dernièrement été analysées dans une revue de la littérature écrite par moi et ainsi que le Pr Eli Zysman-Colman.¹³

Au moment d'amorcer les travaux de recherche relatés dans cette thèse, plusieurs de ces hétérocycles étaient déjà largement utilisés. Cependant, les travaux du groupe du Pr Fletcher sur les 1,2,3-triazoles et leurs coordinations afin de former des complexes de ruthénium ont été particulièrement inspirants.⁹⁸ Dans un premier temps, car ils démontraient que les complexes de Ru, lorsque complexés à des 1,2,3-triazoles, étaient luminescents. Deuxièmement, ces hétérocycles étaient particulièrement intéressants au point de vue de leurs synthèses, car elle a été classée parmi les réactions faisant partie de la *chimie clic*.⁹⁹ Troisièmement, aucun complexe d'iridium(III) n'avait encore été rapporté avec des ligands contenant des groupes 1,2,3-triazoles. Donc, afin de diversifier les ligands utilisés dans la littérature et d'obtenir des complexes d'Ir possédant de nouvelles propriétés, une étude a été lancée pour déterminer les effets de remplacer les unités pyridines par des 1,2,3-triazoles dans les ligands cyclométalliques.

Dans cette optique, la première étape était de choisir une procédure de synthèse efficace et rapide afin de générer une librairie d'aryl-1,2,3-triazole (atl). La première partie du chapitre suivant portera donc sur le développement d'une méthode de synthèse multicomposantes et dans un seul « pot » réactionnel. Suite à l'obtention de ces ligands, certains furent sélectionnés afin de former des complexes d'iridium(III). Une étude exhaustive, de type structure-propriété, a été entreprise afin d'établir l'effet des atl sur les propriétés des complexes correspondants et cette étude sera exposée dans la deuxième moitié du chapitre 2. Une fois que le comportement de ces complexes a été rationalisé, une deuxième série de complexes a été ciblée dans le but d'obtenir des complexes émettant à haute énergie et ceci formera le chapitre 3.

2.2 La chimie clic et les procédures de synthèse des 1,2,3-triazoles.

Les cycloadditions [3+2] 1,3-dipolaire de type Huisgen catalysées au cuivre(I) entre un azoture et un alcyne ont été largement utilisées depuis plusieurs années afin de former des unités 1,2,3-triazole.^{100,101}

Un intérêt marqué pour ces hétérocycles a été démontré au cours des années dans une variété de

domaines différents tels qu'en chimie médicinale¹⁰² où ils ont démontrés de l'activité contre plusieurs pathologies et ont été utilisés afin de développer des agents anti-VIH^{103,104} et antimicrobien contre les bactéries Gram positive.¹⁰⁵ Cependant, ils ont aussi été utilisés à l'intérieur de matériaux¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ comme colorants, agents anticorrosion pour les composés à base de cuivre, comme photo-stabilisateurs, comme agent de contraste en imagerie biomédicale,¹⁰⁹ et ont été utilisés en agrochimie¹¹⁰ et en catalyse organique.¹¹¹ Cette popularité a poussé plusieurs chercheurs à développer différentes méthodologies de synthèse dont plusieurs ont été classées dans la catégorie de la *chimie clic*.^{99,112} Plusieurs chercheurs ont résumé les efforts et les progrès effectués dans ce domaine à travers diverses revues de la littérature.¹¹³⁻¹¹⁵

La *chimie clic* a été définie par le groupe de Sharpless *et coll.* en voulant créer une classe de réactions chimiques qui pourrait générer rapidement une gamme variée de molécules pour les utiliser en chimie médicinale. Les critères afin qu'une réaction soit classée parmi la *chimie clic* sont les suivants : elles doivent être modulables, avoir une large étendue et donner de très hauts rendements. Comme l'objectif est de développer des méthodes fonctionnant sur de grandes échelles, il est aussi important que les sous-produits soient inoffensifs et que le produit désiré soit facilement isolable. La purification si elle est nécessaire, doit être limitée à la cristallisation ou à la distillation alors que la chromatographie est proscrite. Les produits de départ et les réactifs doivent être simples à obtenir et l'utilisation de solvant doit être limitée à des solvants bénins comme l'eau ou d'autres solvants faciles à séparer.⁹⁹

Lorsque ces travaux ont été entrepris, beaucoup de travail avait déjà été effectué afin d'adapter la synthèse des 1,2,3-triazoles à la *chimie clic*. Ces méthodes de synthèse avaient pour avantage de limiter la manipulation de plusieurs produits instables ou sensibles. Notamment, plusieurs groupes ont démontré que les conditions nécessaires à la progression de cette réaction 1,3-dipolaire étaient compatibles avec la formation *in situ* des azotures nécessaires à la réaction.^{6,116-122} Ceci consiste en un avantage majeur, car la manipulation des azotures organiques de faible poids moléculaire est risquée en raison des risques d'explosions que ces derniers ont démontrés.^{99,123} Des efforts ont aussi été investis afin de développer des méthodes effectuant la déprotection de la fonction alcyne dans les conditions réactionnelles de la cycloaddition, car l'isolation des alcynes libres est souvent problématique.^{108,124,125} Le groupe du Pr Fletcher a d'ailleurs utilisé ce type de stratégie.⁹⁸ De plus, le couplage de Sonogashira étant une méthode très utilisée afin de générer des alcynes protégés par des groupes triméthylsilanes

(TMS), Novák *et coll.*¹²⁶ ainsi que Boons *et coll.*¹²⁷, se sont intéressés à combiner cette réaction de couplage avec la cycloaddition afin de mettre au point des procédures dans un « pot réactionnel » multiétapes.

Avec tous ces précédents de la littérature, il est apparu qu'aucune méthodologie n'avait encore été mise au point afin de déprotéger les alcynes-TMS, de générer les azotures et d'effectuer la cycloaddition en un seul « pot réactionnel », le tout, en une seule étape. Ceci semblait aisé à mettre au point, car plusieurs groupes avaient effectué soit l'un ou soit l'autre, mais sans jamais les combiner. Des efforts ont donc été investis à ce projet et au cours de ces travaux, le groupe de J. D. Crowley a rapporté une méthodologie similaire dont il sera question plus tard au cours de ce chapitre.¹²⁸

2.2.1. Mise au point d'une méthodologie

Les résultats de cette section ont fait l'objet d'une publication et à l'exception de trois substrats qui sont le fruit du travail d'Ahmed Moez Soliman, la totalité du travail est le résultat de mes travaux de recherche.¹²⁹

Afin de débiter l'optimisation des conditions de réaction pour mettre au point une procédure de *chimie clic* menant à la formation d'aryl-1,2,3-triazoles, deux exemples tirés de la littérature ont été utilisés comme point de départ (**Schéma 5**). Le premier démontre que la déprotection de groupe TMS est effectuée en présence de carbonate de potassium en condition douce et à température ambiante dans l'eau et le *tert*-butanol. Tandis que le deuxième montre que la formation d'azoture organique est possible à partir du bromure de benzyle en présence d'azoture de sodium, le tout à température élevée en utilisant un four à micro-ondes.

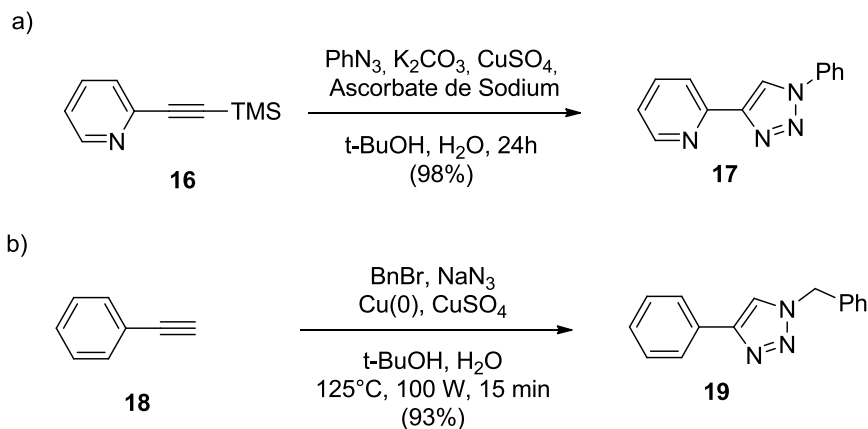


Schéma 5. a) Conditions de déprotection *in situ* rapportées par Fletcher *et coll.*⁹⁸ b) Conditions réactionnelles rapportées par Eycken *et coll.*¹³⁰

Les efforts de recherche furent d'abord orientés autour de conditions inspirées de ces deux exemples (**Schéma 6**) et furent menés par François Mathieu dans le cadre d'un projet de fin de baccalauréat.¹³¹

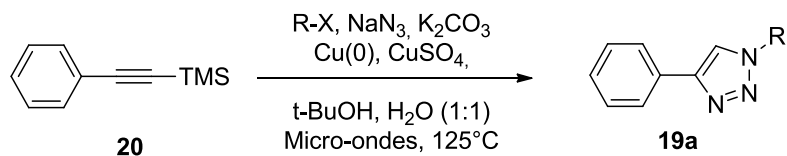


Schéma 6. Conditions typiques expérimentées par François Mathieu (R-X est MeI ou BnBr et R = Me ou Ph respectivement).

Les conclusions de ces travaux furent qu'en plus d'être peu reproductibles, de très faibles rendements furent obtenus. Plusieurs tests furent élaborés et il semblait alors que la formation de l'azoture était complète dans ces conditions réactionnelles. Le problème se situait donc du côté de la déprotection de l'alcyne ou de la cycloaddition elle-même, mais aucune donnée n'a pu être recueillie quant aux concentrations de ces produits dans le mélange réactionnel.

Dans une deuxième approche, les conditions similaires à celles de Fletcher *et coll.*⁹⁸ ont été utilisées. Celles-ci utilisent le sulfate de cuivre (II) et l'ascorbate de sodium afin de générer le catalyseur de cuivre (I) permettant d'effectuer la réaction à température ambiante, car l'utilisation des micro-ondes semblait nécessaire que pour effectuer la coproportionation entre le cuivre(II) et le cuivre (0) et ainsi générer le catalyseur de cuivre(I). Dans tous les cas, il est essentiel de générer le Cu (I) *in situ*, car cette espèce a un temps de demi-vie très court en solution aqueuse.¹³² L'acide ascorbique (AA) étant

disponible au sein de notre laboratoire, les conditions utilisées par Fletcher ont été modifiées quelque peu. Ce dernier utilisait une quantité stœchiométrique de carbonate de potassium et l'ascorbate de sodium en quantité substœchiométrique. Afin d'utiliser l'acide ascorbique, un excès de carbonate de potassium (1.80 équivalent) a été utilisé, afin de générer l'ion ascorbate *in situ*, tout en effectuant la déprotection de l'alcyne.

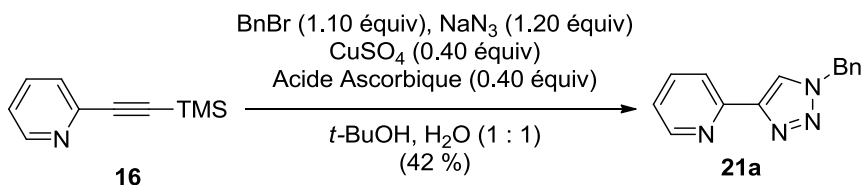


Schéma 7. Deuxième essai afin d'optimiser les réactions en un pot réactionnel et en une étape.

En utilisant la pyridine **16** comme alcyne de départ et les conditions réactionnelles telles qu'au **Schéma 7**, un rendement moyen de 42 % a été obtenu en produit de cycloaddition **21a**. Avec cette preuve de concept effectuée, quelques paramètres ont été ciblés afin de mesurer leurs impacts et ainsi optimiser les conditions de la réaction. Entre autres, l'utilisation d'un alcool plus facile à manipuler que le *tert*-butanol et la démonstration que la méthode est générale pour plusieurs aryles tout comme plusieurs agents d'alkylation furent effectués. De plus, la publication de Fletcher *et coll.*⁹⁸ contenait une remarque faisant état que la réaction devait être effectuée en présence de pyridine pour qu'elle progresse. Les auteurs mentionnaient aussi que cette source de pyridine pouvait être externe au substrat en utilisant un excès de pyridine (10 équiv.), mais qu'elle pouvait aussi être contenue dans le substrat de la réaction, comme c'est le cas pour **16**. Cependant, aucune justification n'a été donnée en ce qui concerne le rôle de la pyridine dans cette réaction. Cette observation ayant attiré notre attention, quelques expériences ont été élaborées afin de mieux cerner le rôle de la pyridine dans cette réaction.

Premièrement, le remplacement du *tert*-butanol, un solvant avec un point de fusion élevé, pour un solvant plus facile à manipuler était nécessaire. En changeant le *tert*-butanol par le méthanol, une légère hausse du rendement de 85 à 89 % a été constatée en utilisant le 2,4-difluorophényléthynyle-TMS, **22** (**Schéma 8**).

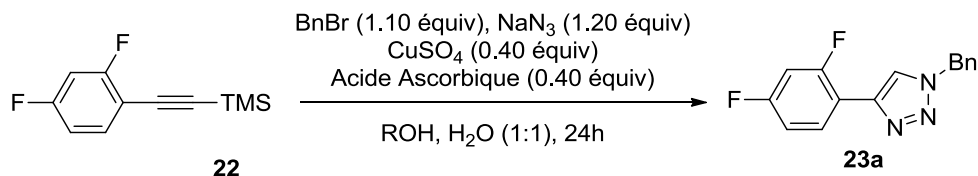


Schéma 8. Évaluation de l'effet du solvant. ROH = *t*-BuOH (85 %); MeOH (89%).

En conservant les conditions utilisant le méthanol, l'étendue de la méthode synthétique a été évaluée dans un premier temps vis-à-vis de différents groupes aryles (**Tableau 7**). Différents substrats aromatiques et hétéroaromatiques, **16-54**, contenant des fonctions alcynes protégées par un groupement triméthylsilane ont été obtenus en utilisant le couplage de Sonogashira. Par la suite, ils ont été soumis dans les conditions de réaction dans un mélange de MeOH et d'eau (1 : 1, 0.15 – 0.30 M). Typiquement, ces réactions ont été effectuées en utilisant 0.7 à 1.0 mmol du substrat de départ, mais des expériences utilisant jusqu'à 10 mmol ont été effectuées sans constater de baisse de rendement ou de problématiques supplémentaires. La progression des réactions a été suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) et les taux de conversion ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Le parachèvement de la réaction consiste en l'ajout d'une solution d'hydroxyde d'ammonium (14 % P / V), causant la précipitation du produit désiré qui est par la suite filtré, lavé avec de l'eau puis séché sous vide. Des rendements supérieurs peuvent être obtenus en effectuant l'extraction du produit désiré. Cependant, le produit ainsi obtenu contient beaucoup d'impuretés et nécessite une purification par chromatographie alors que le produit obtenu par filtration est d'une pureté satisfaisante pour être utilisé directement sans purification subséquente. Dans la majorité des cas, sauf pour les produits **20** et **46**, la méthode optimisée s'est montrée régio-sélective en faveur de l'isomère 1,4-, correspondant aux produits **21-55a**. Cet isomère est favorisé dû à la diminution de l'encombrement stérique entre le substituant de l'azoture et l'acétylure de cuivre formé au cours de la réaction de Huisgen.^{6,98,116-118,126-128,130,133} Aucune explication n'a pu être formulée pour justifier le comportement différent des substrats **20** et **46**. L'assignation de ces structures a été effectuée en comparant les spectres RMN des différents produits avec ceux connus dans la littérature, plus particulièrement en observant le déplacement chimique du proton H⁴, qui est fortement influencé en fonction du régio-isomère.

De bons rendements ont été obtenus avec les aryles riches en électrons (Entrées 4-6) comme avec les aryles pauvres en électrons (Entrées 8-12), cependant ils sont légèrement plus élevés pour ces derniers.

Ceci est probablement dû à la formation d'un complexe, dont la coordination η^2 entre l'alcyne et le cuivre (I) est plus faible.¹³³ La réaction ne s'est pas montrée sensible à l'encombrement à la position *ortho* par rapport à l'alcyne (Entrées 12-14).

Quelques problèmes de chimiosélectivité ont été remarqués avec les hétéroatomes pouvant être alkylés dans les conditions réactionnelles tels que le démontre l'entrée 4. Dans ce cas, le produit 1-Benzyl-4-[4-(benzyloxy)phényl]-1*H*-1,2,3-triazole a pu être isolé par précipitation (11 %) alors que le produit **25a**, soluble dans le mélange réactionnel a été isolé par extraction au DCM (61 %). Le même problème a été remarqué en utilisant un alcyne dérivé de l'aniline, cependant dans ce cas un mélange complexe de produits avec différents degrés d'alkylation a été isolé sans pouvoir en favoriser un en particulier.¹³⁴ Finalement, le produit désiré n'a pas été observé lorsqu'un groupe vinylique en position *ortho* par rapport à l'alcyne était présent et suggère que les alcènes ne sont pas passifs dans ces conditions réactionnelles.¹³⁴

Les substrats contenant des hétéroatomes n'ont pas démontré de complication particulière (Entrée 1, 15-19). Dans plusieurs de ces cas, plus d'une cycloaddition a été effectuée. Avec les conditions générales utilisées, la conversion en produit polyfonctionnalisé était incomplète, très lente et le produit obtenu consistait en un mélange complexe des différentes espèces possibles. Cette problématique a été résolue par l'utilisation de THF comme co-solvant. À titre indicatif, en absence de THF, le rendement de la réaction avec **50** chutait à 58 % avec MeOH et l'eau (1 : 1), au lieu de 96 % en utilisant comme solvant un mélange de THF, MeOH et d'eau (1 : 1 : 1). La génération *in situ* d'un tri-azoture à partir du tri-bromure **56** a été effectuée et le produit correspondant **57** a été obtenu dans un rendement respectable de 82 % (**Schéma 9**).

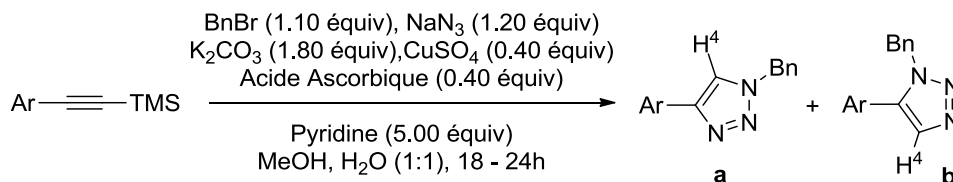
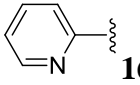
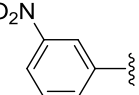
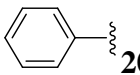
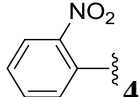
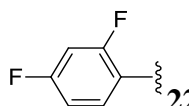
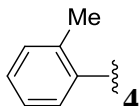
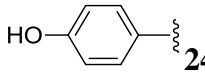
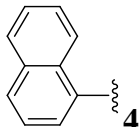
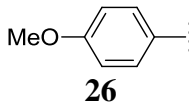
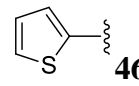
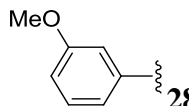
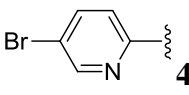
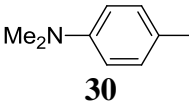
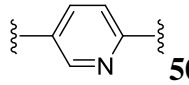
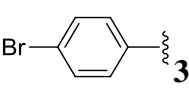
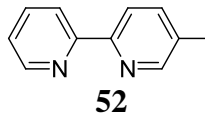
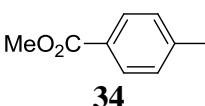
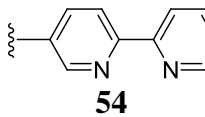
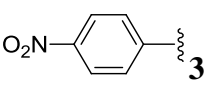


Tableau 7. Évaluation de l'étendue de la méthode synthétique vis-à-vis de différents groupes aryles

	Aryles (Ar)	Ratio (Xa : Xb) ^a	Rendement (%) ^b		Aryles (Ar)	Ratio (Xa : Xb) ^a	Rendement (%) ^b
1		21a : 21b 1 : 0	57	11		39a : 39b 1 : 0	62
2		19a : 19b 6 : 1	80	12		41a : 41b 1 : 0	75
3		23a : 23b 1 : 0	84	13		43a : 43b 1 : 0	86
4		25a : 25b 1 : 0	61 ^a	14		45a : 45b 1 : 0	76
5		27a : 27b 1 : 0	61	15		47a : 47b 4 : 1	65
6		29a : 29b 1 : 0	74	16		49a : 49b 1 : 0	91
7		31a : 31b 1 : 0	72	17 ^d		51a : 51b 1 : 0	96
8		33a : 33b 1 : 0	88	18		53a : 53b 1 : 0	70
9		35a : 35b 1 : 0	76	19 ^d		55a : 55b 1 : 0	80
10		37a : 37b 1 : 0	77	-	-	-	-

a) Le ratio a été déterminé en comparant les intégrations des protons alcényles dans le spectre RMN ¹H du produit brut. b) Les rendements rapportés sont des moyennes d'au moins deux expériences. c) 11 % du produit *O*-benzyle a aussi été isolé. d) Le mélange de solvant utilisé est MeOH, H₂O, THF (1 : 1 : 1).

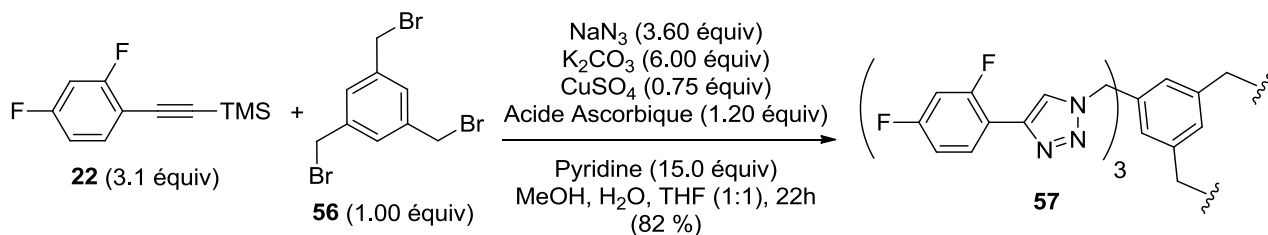


Schéma 9. Synthèse d'un composé tri-fonctionnalisé, 57.

Différents agents d'alkylation ont aussi été utilisés afin d'observer l'étendue de la formation de l'azoture correspondant *in situ* (**Tableau 8**). Les halogénures d'alkyles et d'allyles ont démontré des rendements en produits de *clic* similaires à celui de bromure de benzyle et donc la formation des azotures correspondants est compatible dans les conditions optimisées. Ceci n'était pas le cas lors de l'utilisation de l'iodure de méthyle et du bromure de *tert*-buthyle, car de faibles rendements en produit de cycloaddition ont été isolés. De plus, l'utilisation de THF dans ces cas n'a pas permis d'augmenter le rendement en produit isolé. Ces résultats peuvent être expliqués par l'instabilité de ces agents alkylants dans les conditions réactionnelles. L'utilisation d'agents d'alkylations plus hydrophobes (Entrée 4-5) a permis d'obtenir de faibles rendements, mais l'ajout de THF dans ces cas, a permis d'augmenter les rendements en produit isolé d'environ 40 %.¹³⁴

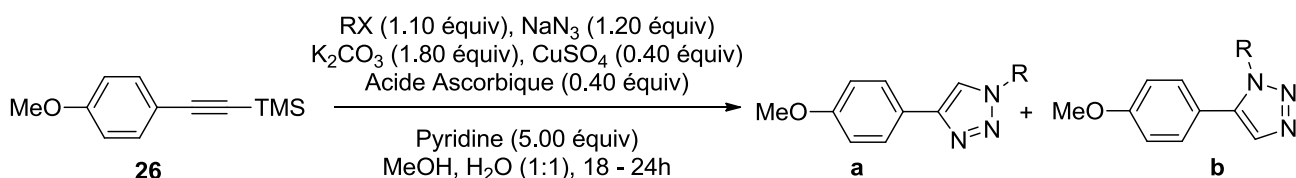


Tableau 8. Évaluation de l'étendue de la méthode synthétique vis-à-vis de différents agents alkylants.

	RX	Ratio (Xa : Xb) ^a	Rendement (%) ^b
1	BnBr	27a : 27b (1 : 0)	61
2	MeI	59a : 59b (1 : 0)	41
3	<i>t</i> -BuBr	60a : 60b (1 : 0)	(38) ^c
4 ^d	Me(CH ₂) ₅ Br	61a : 61b (1 : 0)	68
5 ^d	OH(CH ₂) ₆ I	62a : 62b (1 : 0)	62
6	CH ₂ =CHCH ₂ Br	63a : 63b (1 : 0)	66

a) Le ratio a été déterminé en comparant les intégrations des protons alcényles dans le spectre RMN ¹H du produit brut. b) Les rendements rapportés sont des moyennes d'au moins deux expériences. c) Un

mélange de **60a** et de **26** (1 : 5) déterminé par RMN ^1H a été isolé. d) Le mélange de solvant utilisé est MeOH, H₂O, THF (1 :1 :1).

Dans un autre ordre d'idée, l'article de Fletcher *et coll.*⁹⁸ fait référence à la nécessité d'avoir une unité pyridine afin que la réaction progresse. Notre première hypothèse pour expliquer cette observation se porta du côté de la disponibilité du catalyseur de cuivre au cours de la réaction. Ce dernier à l'état d'oxydation II est connu pour former des complexes avec la pyridine tel que $[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2+}$.¹³² L'ajout de la pyridine pourrait donc rendre le cuivre disponible en brisant une coordination effectuée par une autre espèce présente dans le mélange réactionnel et qui le rendait non disponible. Afin d'obtenir plus d'information à ce sujet quelques expériences ont été effectuées.

Dans un premier temps, la réaction de *clic* avec l'alcyne **22** a été effectuée dans les conditions précédemment optimisées, mais sans y ajouter de pyridine afin d'étudier quelle étape de la réaction multicomposante ne progressait pas (**Tableau 9**, entrée 1). Le suivi de réaction a montré que c'est au niveau de la déprotection de l'alcyne **22** que le problème se situait. Sans pyridine, la formation du triazole était donc limitée par la formation de l'alcyne libre, **22-H**, qui n'est pas visible lors du suivi par GC-MS. Une fois la pyridine ajoutée, la conversion en **23a** est quasi-complète et seulement 5 % de **22-H** est observable alors que la déprotection de **22** est complète. La diminution du rendement est mineure comparée aux conditions optimisées (**Tableau 7**) et on peut donc supposer que toutes les espèces présentes en solution sont stables durant cette période (60 h).

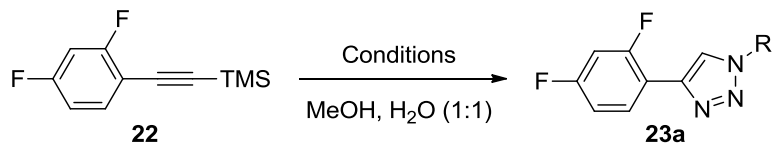


Tableau 9. Évaluation du rôle de la pyridine dans les conditions optimisées de *click*.

	Conditions	Suivi de la réaction ^a	Rendement (%)
1	i) K ₂ CO ₃ , CuSO ₄ , AA, NaN ₃ , BnBr 60h; ii) Pyridine, 2h	i) 22 : 89 %; 23a : 11 % ii) 22-H : 5 %; 23a : 95 %	71
2	K ₂ CO ₃ , 22h	22-H : 100 %	-
3	K ₂ CO ₃ , CuSO ₄ , 24h	22-H : 100 %	-
4	K ₂ CO ₃ , CuSO ₄ , AA	22-H : 100 %	-
5 ^b	CuSO ₄ , NaA, 24h	22 : 50 %; 22-H : 50 %	-

a) La progression de la réaction a été déterminée par GC-MS. **b)** L'ascorbate de sodium, NaA a été utilisé dans ce cas.

Suite à ces résultats, différentes expériences ont été entreprises afin de comprendre pourquoi la déprotection semblait causer des problèmes. Alors que la déprotection d'alkyne protégé avec des groupes triméthylsilane en présence de carbonate de potassium en milieu protique est largement connue,¹³⁵ ces conditions ont d'abord été testées afin de s'assurer que c'était le cas ici aussi (Entrée 2). Par la suite, la déprotection en présence de cuivre (II) a aussi montré son efficacité (Entrée 3). Même en présence de Cu(I) généré à partir d'acide ascorbique et de carbonate de potassium, la conversion en alkyne déprotégée est complète après 24 h (Entrée 4). Étonnamment, la déprotection a aussi été observée lorsque l'ascorbate de sodium a été utilisé pour générer le cuivre (I) sans utiliser de K₂CO₃ (Entrée 5). Dans tous ces cas, la déprotection de l'alkyne a été effectuée sans la présence de pyridine (Entrée 2-5) et le rôle de la pyridine n'est donc pas d'interagir avec le cuivre ni dans un état d'oxydation I ou II.

Il semble que le rôle la pyridine dans le mélange réactionnel soit difficile à rationaliser et cela est particulièrement dû à la présence d'une grande quantité d'espèces chimiques en solution dans ces conditions réactionnelles. Afin d'obtenir plus d'indices sur le rôle de celle-ci, il serait nécessaire d'effectuer une analyse systématique comme celle effectuée au **Tableau 9** mais en incluant l'azoture de sodium et le bromure de benzyle. Cependant, les efforts afin de cerner cette interaction devenant trop

grands pour les besoins de la recherche en cours, ces expériences ont été mises de côté. Malgré tout, il est possible de conclure que dans les conditions de réaction, la présence de pyridine permet d'effectuer la déprotection de l'alcyne-TMS. D'autres pistes de réflexion intéressantes ont été ciblées, notamment, il aurait été intéressant de mesurer quel est l'impact d'autres espèces aminées organiques, telle que la triéthylamine par exemple, sur la dynamique de déprotection.

2.2.2. Conclusion au sujet de la procédure expérimentale élaborée.

Comme il a été mentionné au début de la section 2.2.1, au cours des travaux d'optimisation de cette procédure expérimentale, le groupe de James D. Crowley a publié un article où la déprotection d'alcyne et la génération d'azote organique a été effectuée *in situ* et dans un seul pot réactionnel avec la formation de 1,2,3-triazole (**Schéma 10**).¹²⁸ L'article en question rapporte principalement la synthèse d'aryl-1,2,3-triazoles similaires à ceux présentés plus haut afin de les utiliser comme ligands et ainsi former des complexes d'argent. Dans tous les cas, les alcynes utilisés dans les réactions de cycloaddition sont terminaux et donc la déprotection n'a pas été effectuée *in situ*, mais dans une étape préalable. Seulement afin de synthétiser le bis-(1,2,3-triazole) **66**, le 1,3-butadiyne protégé **65** a été utilisé afin de ne pas isoler le 1,3-butadiyne, un composé potentiellement explosif. Pour effectuer cette déprotection, une source de fluorure (AgSbF_6) contenant de l'antimoine, un composé potentiellement très dommageable pour la santé et pour l'environnement, a été utilisé *in situ*. Cependant, à la lumière de nos résultats ce réactif n'était pas nécessaire, car le carbonate de sodium présent aurait très bien pu jouer ce rôle et l'agent d'alkylation, la pyridine **64** aurait pu jouer le rôle de la pyridine utilisée dans nos conditions réactionnelles. L'isolation des composés de cette procédure a été effectuée via une extraction liquide-liquide suivie d'une purification par chromatographie et ne respecte donc pas les critères de la *chimie clic*.

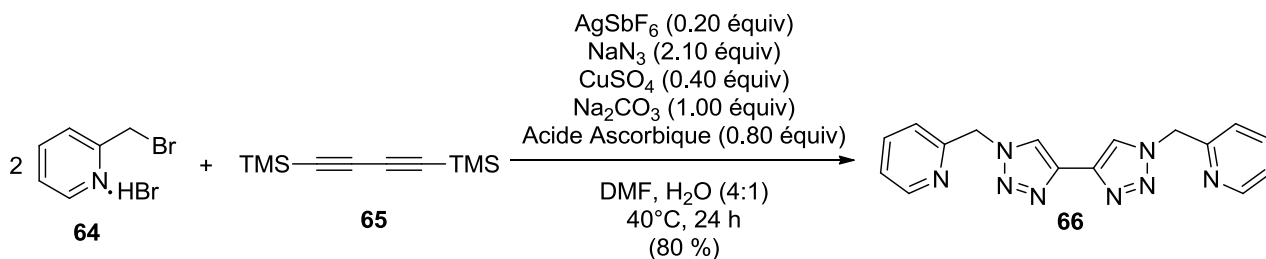


Schéma 10. Synthèse multicomposante en un pot réactionnel élaboré par Crowley *et coll.*¹²⁸

La méthodologie développée au cours de ces travaux apparaît particulièrement intéressante au niveau de la chimie des matériaux de coordination, car elle permet de générer rapidement des ligands aryl-1*H*-1,2,3-triazole, hétéroaryl-1*H*-1,2,3-triazole et dans le cadre particulier de nos travaux de recherche portant sur les complexes d'iridium, un ligand particulièrement intéressant de type hémicage hexadentate **57** a été synthétisé avec 82 % de rendement. Des ligands de type hémicage ont déjà été utilisés afin de former des complexes d'iridium (III) au sein de notre groupe de recherche¹³⁶ et des ligands similaires à **57** représentent un projet intéressant à exploiter considérant l'axe de recherche de notre groupe.

Finalement, la synthèse d'une librairie de 1*N*-alkyl-aryl-1*H*-1,2,3-triazole a été effectuée par une nouvelle méthode synthétique multicomposantes et en un *pot réactionnel* permettant de générer *in situ* des espèces réactives ou instables telles que des alcynes terminales et des azotures organiques. Les rendements obtenus sont généralement très bons, la réaction a un très bon régio-contrôle lors de la cycloaddition et permet d'obtenir via la filtration du mélange réactionnel un produit brut ne nécessitant pas de purification subséquente. Basés sur ces critères, nous avons inscrit cette nouvelle procédure expérimentale dans la grande famille des réactions de la *chimie clic*.

2.3 . Synthèse de complexes d'iridium (III) contenant des ligands aryl-1*H*-1,2,3-triazoles.

Étude structure-propriété de la substitution des unités pyridines par des 1,2,3-triazoles.

2.3.1. Mise en contexte des travaux similaires dans la littérature.

Comme il a été mentionné lors de l'introduction de ce chapitre, la stratégie qui a longtemps été adoptée afin de modifier les propriétés des luminophores à base d'iridium a été de modifier électroniquement les différents ligands cyclométalliques et auxiliaires en y ajoutant différentes fonctionnalités. Une nouvelle tendance a vu le jour au début du XXI^e siècle et consiste à modifier directement la nature des hétérocycles utilisés dans les liens de coordination avec le centre métallique. Ainsi, divers hétérocycles ont été utilisés tel que les pyrazoles,^{43,137-142} imidazoles,^{141,143} 1,2,4-triazoles^{137,139,144-147} et les 1,2,3,4-tétrazoles,^{137,148} et ce à l'intérieur de ligands auxiliaires ou cyclométalliques. Cependant, nous avons remarqué au début de ces travaux qu'aucun groupe n'avait rapporté l'utilisation de l'unité 1,2,3-triazole afin d'obtenir des complexes d'iridium. Dans cette foulée, la synthèse de complexes chargés d'iridium (III) contenant des ligands cyclométalliques aryl-1*H*-1,2,3-triazole a été entreprise. Les résultats de

cette étude ont été publiés à l'intérieur d'un article où mon apport consiste en la synthèse des ligands et des complexes, la caractérisation complète des complexes ainsi que l'analyse et l'interprétation des données expérimentales conjointement avec celles de calculs de modélisation moléculaire, afin de comprendre le comportement de ces nouveaux luminophores. Le professionnel de recherche, Daniel Fortin, a quant à lui effectué les calculs de modélisation moléculaire.¹⁴⁹

Au cours de ces travaux, certains groupes ont finalement rapporté les premières structures de complexes d'iridium comprenant des ligands 1,2,3-triazoles, mais en les utilisant comme homologues du ligand auxiliaire bpy (**Figure 32**). Le premier exemple rapporté dans la littérature a été élaboré par le groupe de De Cola *et coll.*¹⁵⁰ et contient un ligand auxiliaire chargé négativement afin d'obtenir des complexes neutres **67a-c**. Ce chapitre portant principalement sur les complexes chargés pour les inclure dans des LEEC, ce premier exemple ne sera pas analysé plus en détail. Le même groupe en collaboration avec deux chercheurs néerlandais ont rapporté l'année suivante une série de complexes chargés de type $[(C^N)_2Ir(pytl-R)](PF_6)$ où *pytl-R* représente les différents 2-(1-R-1*H*-1,2,3-triazole-4-yl)-pyridine, soit les complexes **68a** et **69a-b** (**Figure 32**).¹⁵¹ Finalement, l'année suivante soit en 2010, un troisième article a été publié par De Cola *et coll.* rapportant les propriétés des complexes **68a-d**.¹⁵² Cependant, l'analyse de ces données ne permet pas de tirer de conclusions importantes, principalement car toutes ses structures sont très similaires. Alors que la modification des ligands C^N de dFppyH à ppyH avait déjà été étudiée à plusieurs reprises. Il fut ici aussi constaté qu'un déplacement hypsochromique de l'émission de 475 à 450 nm était remarqué en comparant les ligands ppy-H et dFppy-H dans les complexes **69b** et **68a**.

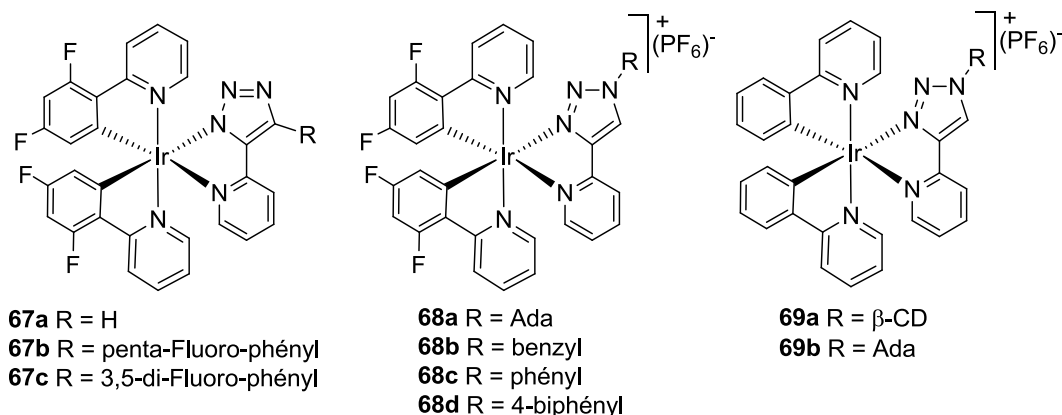


Figure 32. Exemples des complexes portant des ligands auxiliaires contenant des unités 1,2,3-triazoles (Ada = adamantyl et β -CD = β -cyclodextrine).

Une des conclusions communes aux deux articles, est que la substitution sur le triazole, ici le groupe R, n'influence pas l'énergie d'émission de ces luminophores, leurs λ_{max} d'émission variant seulement légèrement de 450 à 453 nm. Ces articles concluent cependant à une assignation contradictoire en ce qui concerne la nature des états excités. Alors que le premier article assigne cette luminescence à un mélange de ^3MC et $^3\text{MLCT}$, l'hypothèse du second article est probablement plus juste avec un mélange de ^3LC et de $^3\text{MLCT}$. Ce caractère ^3LC peut être affirmé, car les deux séries de complexes montrent des spectres d'émission structurés à température ambiante et une absence de rigidochromisme. Les rendements quantiques d'émission de ces complexes étaient respectables considérant leurs longueurs d'onde d'émission et sont tous d'environ 20 %. Ceci en excluant **68d**, qui a une valeur plus faible de 9.0 %, le biphenyle induisant probablement plus de vibration et augmentant donc les voies de désactivation non radiatives. Le complexe **69a** doit aussi être exclu de cette moyenne, car la valeur de 54 % de ce dernier est due à une interaction supramoléculaire entre le luminophore et son substituant, une β -cyclodextrine. Selon les auteurs, celle-ci agit comme un ligand secondaire, car le complexe d'iridium peut entrer dans la cavité de la β -CD. Ceci limiterait donc les modes de vibration des ligands tout en changeant le microenvironnement électronique autour du luminophore et en limitant les possibilités de désactivation par collision avec l'oxygène, par exemple.

Les complexes **68a-d** ont été incorporés à l'intérieur de LEEC et ont démontré des λ_{max} d'émission à 488 nm avec un épaulement plus énergétique à 460 nm. Ceci illustre le désavantage d'utiliser des complexes avec des états excités ^3LC , car les différentes bandes d'émission viennent en quelques sortes contaminer la couleur d'émission du λ_{max} .¹³⁴

Le groupe de Swager *et coll.*¹⁵³ a aussi collaboré à l'effort de recherche effectué sur les ligands auxiliaires avec des résultats particulièrement différents en utilisant une méthode de synthèse multiétape des ligands et des complexes en un *pot réactionnel* (**Schéma 11**). Cette méthode de synthèse génère un intermédiaire organo-cuivre, **70**, qui est par la suite chauffé en présence de dimère d'iridium et a permis d'obtenir après transmétallation, des complexes neutres $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{L}^{\wedge}\text{N})]$ **71a-d** et **72a** et une plus faible proportion de complexes chargés $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$.

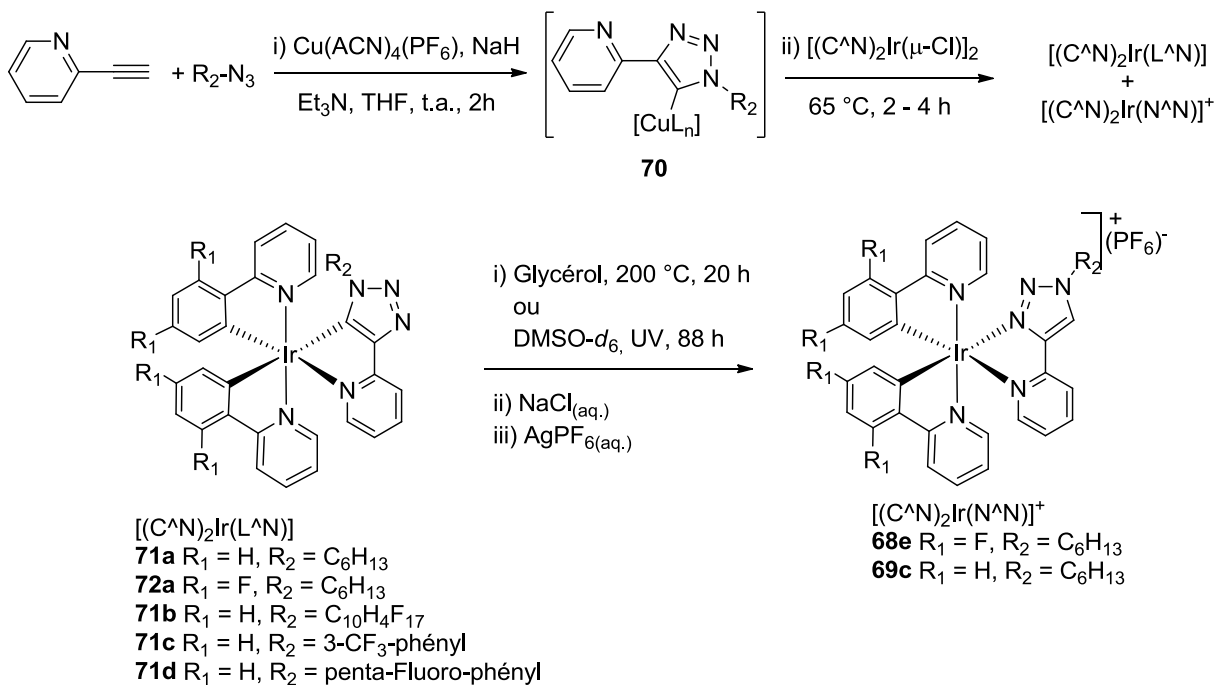


Schéma 11. Synthèse de complexes chargés et neutres d'iridium multiétapes de Swager *et coll.*¹⁵³

Ces complexes neutres furent caractérisés par diverses analyses RMN, par diffraction de rayon X sur des cristaux et par spectroscopie de luminescence. Leur émission à 298 K dans le THF varie de 464 à 505 nm et provient d'un état ³MLCT. Des rendements quantiques de 0.2 à 1.5 % ont été déterminés et une raison pour expliquer ces valeurs particulièrement faibles serait l'instabilité du lien Ir-C formé avec l'unité triazole. D'ailleurs, il a été possible de changer le mode de coordination du ligand pytl-R d'Ir-C à Ir-N par voie thermique ou photochimique, afin d'obtenir après métathèse d'anion les complexes **68e** et **69c**.

Parallèlement à l'utilisation des 1,2,3-triazoles à l'intérieur de ligands auxiliaires, le groupe de Schubert *et coll.* a utilisé cette unité pour remplacer les pyridines dans les ligands cyclométalliques.¹⁵⁴ La synthèse du complexe **73** et **75a** et du dimère correspondant ont été publiées en 2009 et donc au cours des travaux présentés dans le cadre de cette thèse. Le ligand **74-H** a aussi été utilisé afin de former des complexes d'iridium, cependant ceux-ci étant moins stables que leurs isomères, aucun des complexes chargés n'ont pu être isolés, mais seulement le complexe $[(74)_2Ir(acac)]$ où acac est le ligand l'acétylacétonato. L'année suivante le groupe de De Cola *et coll.* est revenu à la charge avec une première série de complexes **75b-e** similaire au complexe **75a** de Schubert,¹⁵⁵ puis une seconde étude sur les isomères de coordination du complexe **76 N,N-trans** et leurs propriétés.^{156,157}

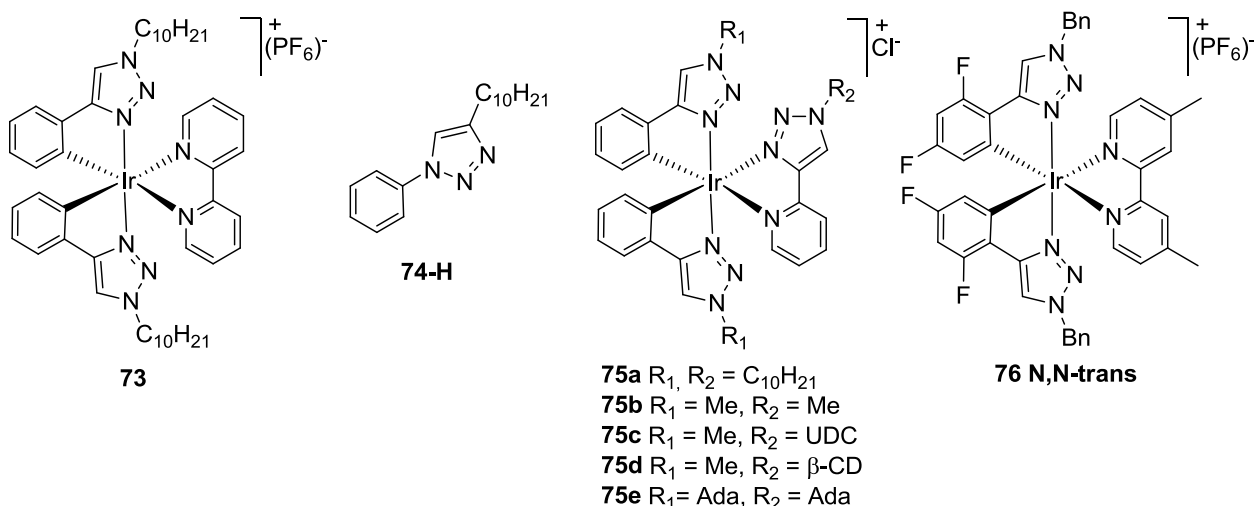


Figure 33. Exemples des complexes portant des ligands cyclométalliques contenant des unités 1,2,3-triazoles (UDC = acide ursodésoxycholique, β -CD = β -cyclodextrine et Ada = adamantyle).

Tenant en compte, de la similarité de ces complexes avec ceux qui ont été synthétisés au cours de mes travaux de doctorat, mais aussi en considérant que tous ces travaux ont été effectués parallèlement aux miens, les propriétés de ces complexes seront analysées en même temps que celles des complexes rapportés dans l'article que nous avons publié en 2011.¹⁴⁹ Cependant, nos travaux se démarquent des autres, car comme j'en ferai la démonstration au cours de cette section, une étude exhaustive permettant d'évaluer l'effet du remplacement des unités pyridine par des groupes 1,2,3-triazole a été effectuée. Les travaux de Schubert quant à eux, étaient principalement axés sur le changement de ligands auxiliaires sur des complexes dont l'une des séries contenait des ligands cyclométalliques à base d'atI. Les travaux de De Cola *et coll.* sur les complexes **75b-e**, constituent principalement un recueil de données concernant ces complexes sans tirer de conclusion sur l'utilisation des atI, tandis que leur second article évalue de façon très élégante l'isomérisation des complexes **76 N,N-trans** et **76 N,N-cis** ainsi que leurs propriétés respectives.

2.3.2. Conception du projet.

Dans le but d'effectuer une étude de type structure-propriété afin de déterminer le rôle qu'ont les unités 1,2,3-triazoles comme homologues aux unités pyridines sur les propriétés des luminophores, deux séries de complexes ont été ciblées (**Figure 34**). La première série, les complexes **1**, **78a**, **79a** et **80a**, comprennent le ligand auxiliaire bpy alors que pour la seconde série le ligand dtBubpy a été utilisé et

elle correspond aux complexes **77b**, **78b**, **79b** et **80b**. Les propriétés des complexes rapportés ici, $[(atI)_2Ir(N^{\wedge}N)](PF_6)$ où les ligands *atI*-H sont les ligands *phtI*-H (**20**) et *dFphtI*-H (**22**), seront comparées aux propriétés des complexes de référence comprenant des ligands soit *ppy*-H ou *dFMeppy*-H, où ce dernier est le 2-(2,4-difluoro)-5-méthylpyridine.

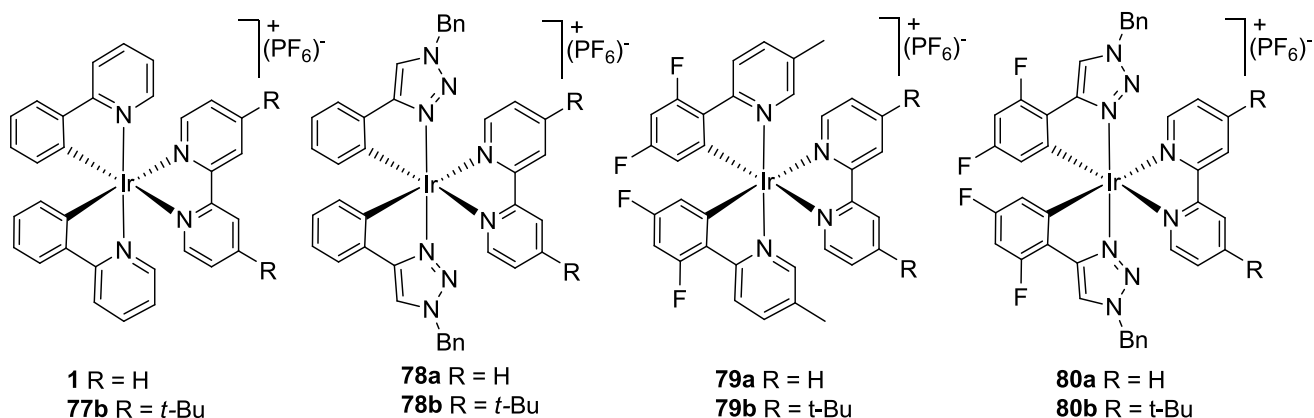


Figure 34. Structure des huit complexes synthétisés afin d'établir le rôle des unités 1,2,3-triazoles.

2.3.3. Synthèse et identification des complexes à base de 1,2,3-triazoles.

La synthèse de ces complexes a été effectuée par le bris des dimères, $[(C^{\wedge}N)_2Ir(\mu-Cl)]_2$, correspondant, en suivant une procédure adaptée à celle originalement publiée par Nonoyama (Méthode A).¹⁵⁸ Plus particulièrement dans le cas des complexes **80a-b**, les dimères correspondants n'ont pas pu être isolés en utilisant directement cette procédure et un mode opératoire alternatif, ne nécessitant pas l'isolation de cette espèce, a été mis au point. Ces deux complexes ont été obtenus via une procédure en un pot réactionnel en deux étapes (Méthode B). Celle-ci débute en combinant le trichlorure d'iridium et le ligand *dFphtI*-H dans le 2-éthoxyéthanol à 110°C durant 19 heures, le ligand auxiliaire désiré est ensuite ajouté directement au mélange réactionnel et chauffé à cette température pour une seconde période de 19 heures. Par la suite, l'isolation et la métathèse d'anion ont été effectuées de la façon classique (Méthode A). Cette méthode a été utilisée pour tous les complexes à base d'*atI* et à titre comparatif, un rendement légèrement supérieur a été obtenu en utilisant cette procédure pour le complexe **78a** (40 vs 50 % après purification avec les méthodes A et B, respectivement).¹⁴⁹ L'identification des structures des complexes **1** et **77b-80b** a été effectuée par RMN ¹H et ¹³C où ils ont tous démontrés une symétrie de type C_2 , par spectroscopie de masse haute résolution et des cristaux ont été obtenus pour les complexes **78a**, **79b** et **80a**, permettant de déterminer leurs structures par des analyses de diffraction des

rayons X. De plus, pour les complexes déjà connus dans la littérature, **1**, **77b**^{14,88} et **79b**¹⁵⁹, cette caractérisation a été comparée afin de confirmer la validité des assignations effectuées.

Les structures cristallines des complexes **78a** et **80a** sont illustrées à la **Figure 35** ainsi que certains paramètres géométriques et structuraux des complexes **1**¹⁴, **78a** et **80a**. Ces structures ont permis de confirmer hors de tout doute les structures analysées par RMN. Les paramètres structuraux pour **78a** et **80a** sont très similaires à ceux du complexe **77a** et à ceux du complexe [(dFphtl)₂Ir(dMebpy)](PF₆) obtenu récemment par De Cola *et coll.*¹⁵⁶, où dMebpy est le 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine. La comparaison entre les structures des complexes **78a** et **80a** révèle que l'introduction des atomes de fluor dans les ligands cyclométalliques augmente la distance de la liaison Ir-C_{C^N}, un effet qui n'est pas exclusif aux atl, car il a aussi été constaté entre **1** et **79b**. L'angle formé par les ligands C^N est beaucoup plus grand dans le cas des ligands contenant des 1,2,3-triazoles (97.2 et 96.1° pour **78a** et **80a**) que ceux contenant les unités pyridines (80.4 et 79.1° pour **1** et **79b**) et que pour [(ppz)₂Ir(dtBubpy)](PF₆) isolé par M. E. Thompson *et coll.* (80.7°).¹⁴² Cependant, dans tous ces cas, l'angle formé avec le centre métallique et le ligand auxiliaire, N_{N^N}-Ir-N_{N^N}, reste assez constant avec une moyenne de 76.1°.

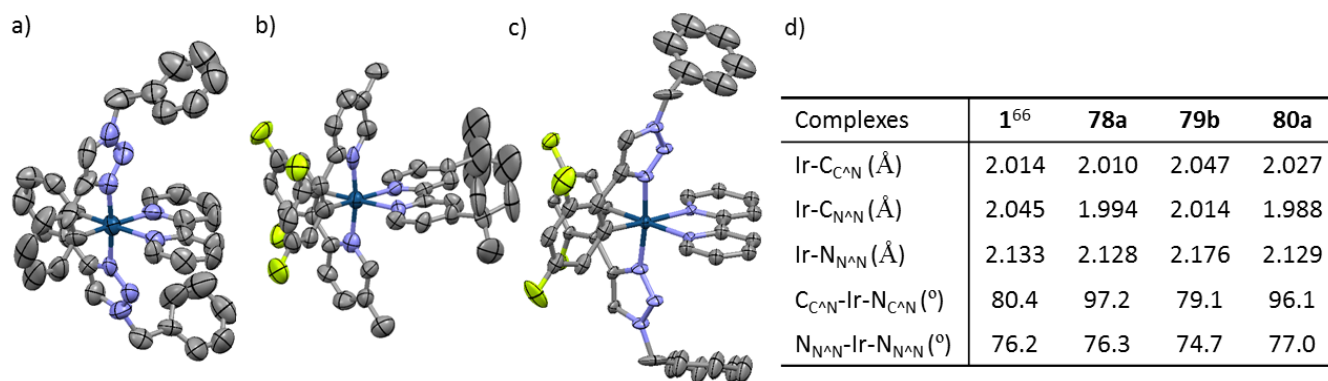


Figure 35. Représentation ORTEP (ellipsoïdes à 50 % de probabilité) des structures cristallines obtenues pour les complexes a) **78a**; b) **79b** et c) **80a**. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène, les contre-ions ainsi que les molécules de solvant ne sont pas illustrés. d) Comparaison de certaines données structurales des complexes **1**¹⁴, **78a**, **79b** et **80a**.

L'assignation des structures des complexes isolés a été effectuée avec rigueur afin de s'assurer qu'un seul isomère était présent dans les échantillons isolés et qu'il s'agissait bien de l'isomère le plus stable,

c'est-à-dire celui où les liens de coordination du ligand cyclométalliques sont en positions relatives *trans*. Ces précautions ont été nécessaires, car les résultats du groupe de De Cola *et coll.*¹⁵⁶ ont démontré que la température de formation du dimère avait un impact important sur les isomères isolés et la configuration du dit dimère dicte la configuration du complexe final. Selon leurs résultats, la formation du dimère N,N-*cis* est favorisé à basse température, 80 °C, alors qu'à 140 °C, c'est la configuration N,N-*trans* qui prédomine (**Schéma 12**). De plus, basé sur les analyses RMN de ces dimères ainsi que par l'analyse de spectroscopie des rayons X sur un cristal obtenu du **dimère(26a)-N,N-*cis***, ils ont établi qu'un seul des deux chlorures de cette espèce dimérique effectue un lien pontant entre les deux centres métalliques alors que le second chlorure agit comme un ligand monodentate. C'est l'azote d'un des ligands dFphtl-H qui effectue la seconde liaison entre les deux atomes d'iridium. Cependant, cette observation n'a pas d'impact direct sur les complexes synthétisés à la fin. Finalement, ils ont aussi démontré que le complexe **76-N,N-*cis*** pouvait être isomérisé en **76-N,N-*trans*** de façon photochimique. Lors de la synthèse des complexes ici présentée, une température intermédiaire, soit de 110 °C, a été utilisée pour la formation du dimère. Lors du bris de ces dimères avec les ligands auxiliaires correspondants, un chauffage à 150 °C a été utilisé. Les dimères qui ont été synthétisés n'ont pas été caractérisés complètement, car des analyses préliminaires en spectroscopie RMN montraient des spectres plutôt complexes. Cependant, des rendements satisfaisants en complexes de configuration N,N-*trans* ont été obtenus et il est donc impossible de discerner si les dimères isolés correspondaient à une seule espèce ou à un mélange des deux isomères.

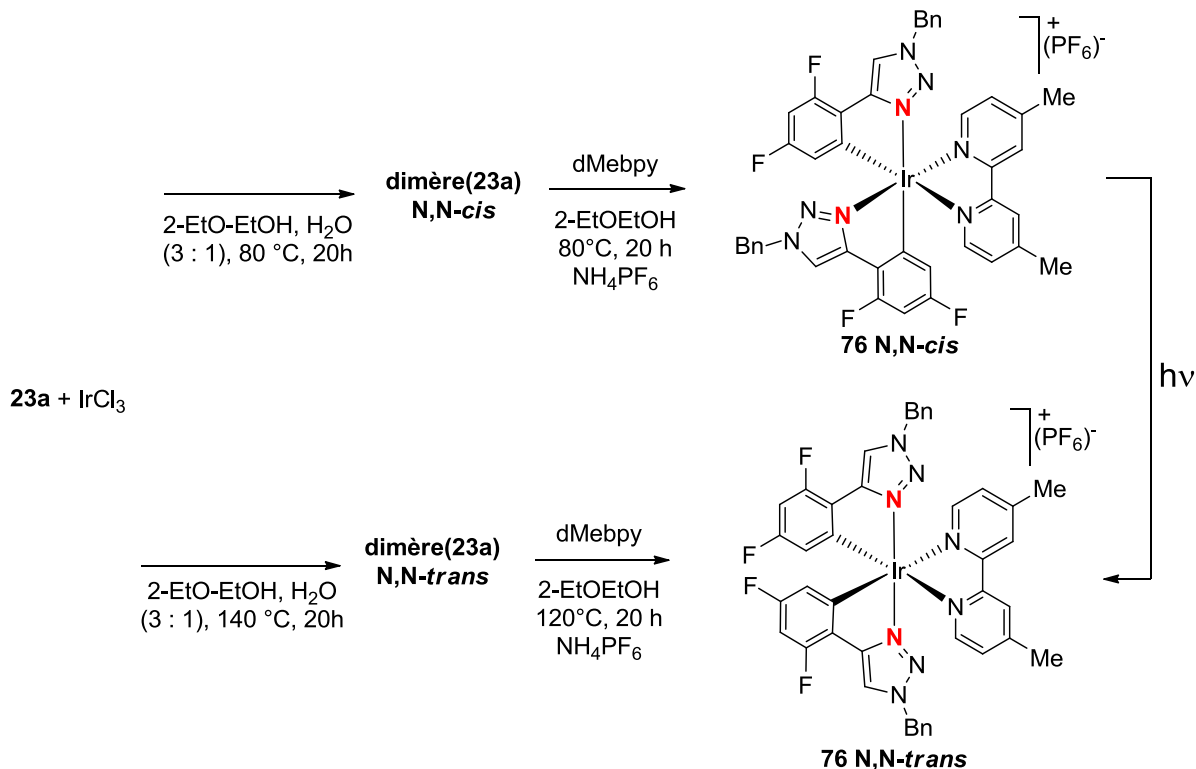


Schéma 12. Conditions de synthèse de différents isomères des complexes d'Ir à base de ligand atI développées par De Cola *et coll.*¹⁵⁶

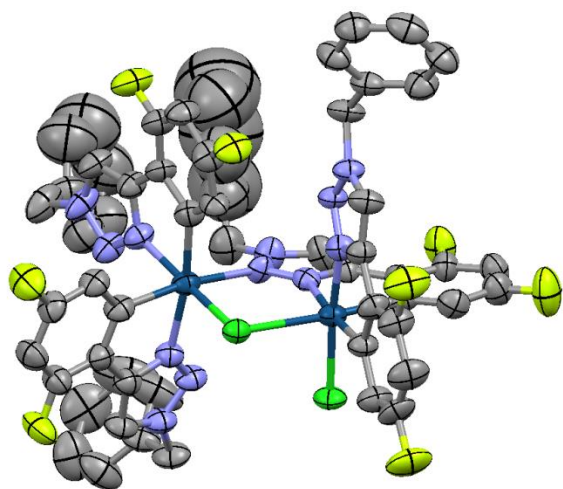


Figure 36. Représentation ORTEP (ellipsoïdes à 50 % de probabilité) de la structure cristalline du dimère(23a)-N,N-cis obtenue par De Cola *et coll.*¹⁵⁶

2.3.4. Analyse des propriétés photophysiques.

Afin de comprendre l'effet des ligands atl-H sur les propriétés optoélectroniques des complexes d'iridium, **78a-b** et **80a-b**, des mesures photophysiques ont été effectuées sur ces derniers, mais aussi sur les quatre complexes de référence **1**, **77b** et **79a-b**. Les propriétés photophysique de ces huit complexes sont rapportées à la **Figure 37**, à la **Figure 39**, à la **Figure 40** et au **Tableau 10**. Dans un premier temps, les méthodes analytiques utilisées afin de mesurer ces données furent validées en comparant les données générées avec celles se retrouvant dans la littérature. Ainsi, les valeurs mesurées pour les complexes, **1**^{18,23,154}, **77b**^{18,36,88} et **79b**^{36,160}, sont généralement très bien reproduites.

Les spectres d'absorption des complexes **78a-b** et **80a-b** ressemblent beaucoup à ceux de leurs homologues (**Figure 37**). Ils démontrent tous une absorbance très intense ($\epsilon > 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) entre 200 et 275 nm. Ces bandes sont déplacées hypsochromiquement, en moyenne de 20 nm, pour les complexes **78a-b** et **80a-b** comparés aux complexes **1**, **77b** et **79a-b**. Elles peuvent être assignées à des transitions de nature $\pi\text{-}\pi^*$ (^1LC) dues aux ligands auxiliaires et cyclométalliques. À plus basse énergie, des bandes dues à un mélange de transitions permises et interdites par symétrie de spin sont observées. Elles sont dues à des transitions de transfert de charge de métal à ligand ($^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$) et de ligand à ligand ($^1\text{LLCT}$ et $^3\text{LLCT}$).^{17,23,77,155} Dans tous les cas, les absorptivités molaires mesurées pour les complexes à base d'atl sont plus élevées que celles des complexes modèles. Le spectre d'absorbance mesuré pour le complexe **73** du groupe de Schubert *et coll.* montre un profil très similaire à celui de **78a**.¹⁵⁴ Ces derniers avaient aussi remarqué un déplacement hypsochromique des énergies d'absorption.

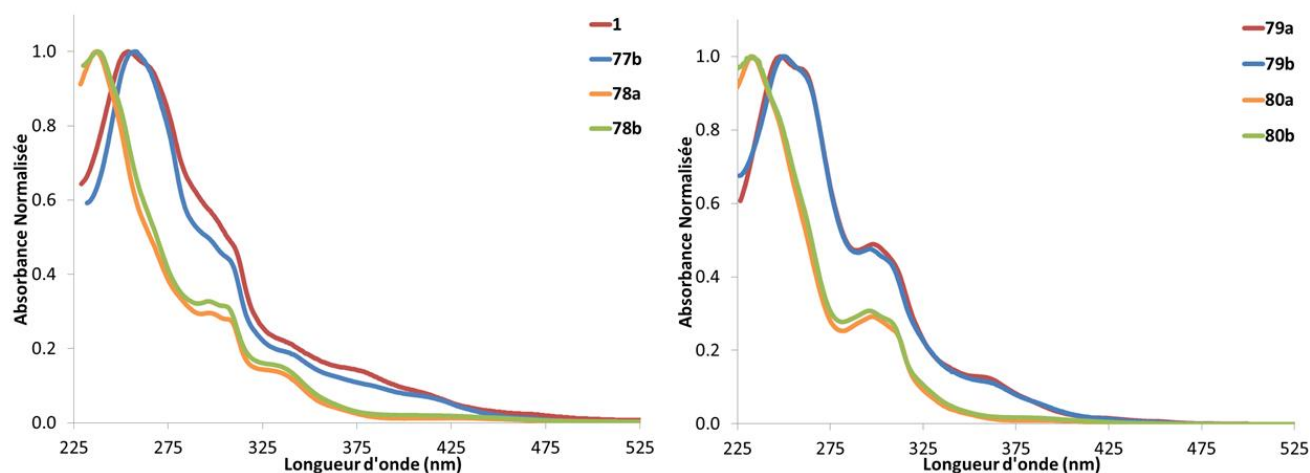


Figure 37. Spectre d'absorption en solution dans l'ACN à 298 K des complexes **1**, **77b** à **80a-b**.

Les spectres de photoluminescence à 298 K dans l'ACN sont illustrés à la **Figure 39** et à la **Figure 40**. Les longueurs d'onde maximales d'émission varient de 498 à 602 nm et les λ_{\max} ont donc été déplacés du jaune jusqu'au bleu ciel (**Figure 38**). Particulièrement, si l'on s'attarde aux complexes comportant des atl, ceux-ci ont des émissions toujours plus énergétiques que leurs homologues contenant des unités pyridines. Cette différence d'énergie est en moyenne de 533 cm^{-1} , soit 630, 471, 480 et 549 cm^{-1} entre **1** et **78a**, **77b** et **78b**, **79a** et **80a** et **79b** et **80b**, respectivement. L'émission de **78a** est légèrement déplacée vers le rouge comparé au complexe **73**, qui émettent respectivement à 580 et 560 nm dans l'ACN et le DCM respectivement. Cependant, en comparant les données du groupe de Schubert *et coll.* entre **73** et **1**, un déplacement hypsochromique de 616 cm^{-1} est calculé et donc en considérant le changement de solvant entre les deux études, il semble que l'émission des complexes **78a** et **73** soit énergétiquement équivalente. Similairement aux travaux de De Cola *et coll.* sur les ligands auxiliaires pytl-R, il semble que le changement de substituant, de N-benzyle à N-décyle, n'influence pas les propriétés de ces luminophores.¹⁵²



Figure 38. Solutions dans l'ACN des complexes (de gauche à droite) : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$; **1**; **77b**; **78a**; **78b**; **79a**; **79b**; **80a**; **80b**.

Le changement de ligand auxiliaire entre la première et la deuxième série, soit de bpy à dtBubpy, influence légèrement les longueurs d'onde d'émission en créant un déplacement hypsochromique. D'ailleurs en comparant **80a** avec le complexe **76 N-N trans** de De Cola *et coll.* puis avec **80b** le déplacement hypsochromique est aussi remarqué ($\lambda_{\text{max}} = 514, 497$ et 498 nm respectivement), mais il semble que l'effet soit déjà maximal avec le ligand dMebpy.¹⁵⁶

À température ambiante, la forme des spectres d'émission est large et distribuée selon un patron gaussien centré sur le λ_{max} et ceci est indicateur d'une émission avec un caractère ^3CT prononcé. Cet état excité distingue particulièrement les complexes **80a-b**, des autres complexes rapportés dans la littérature possédant des énergies d'émission similaires, car ces derniers possèdent généralement des spectres d'émission structurés dus à des états ^3LC .^{140,151,161,162} L'obtention d'un luminophore avec un état ^3CT et donc d'un spectre dénué de structure a pour avantage d'obtenir une meilleure pureté chromatique (*vide supra*).

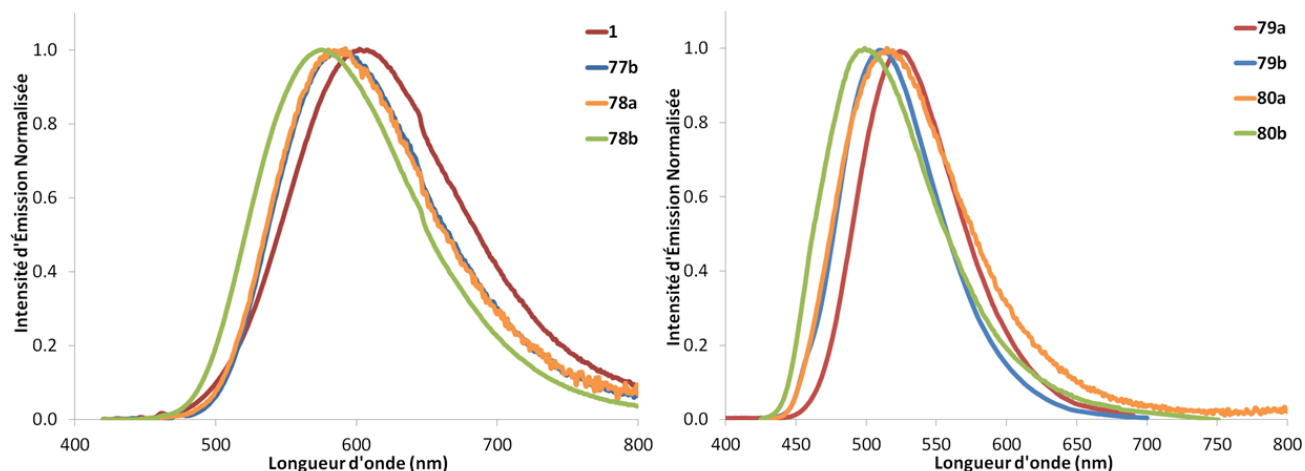


Figure 39. Spectres d'émission en solution dans l'ACN à 298 K des complexes **1**, **77b** à **80a-b**.

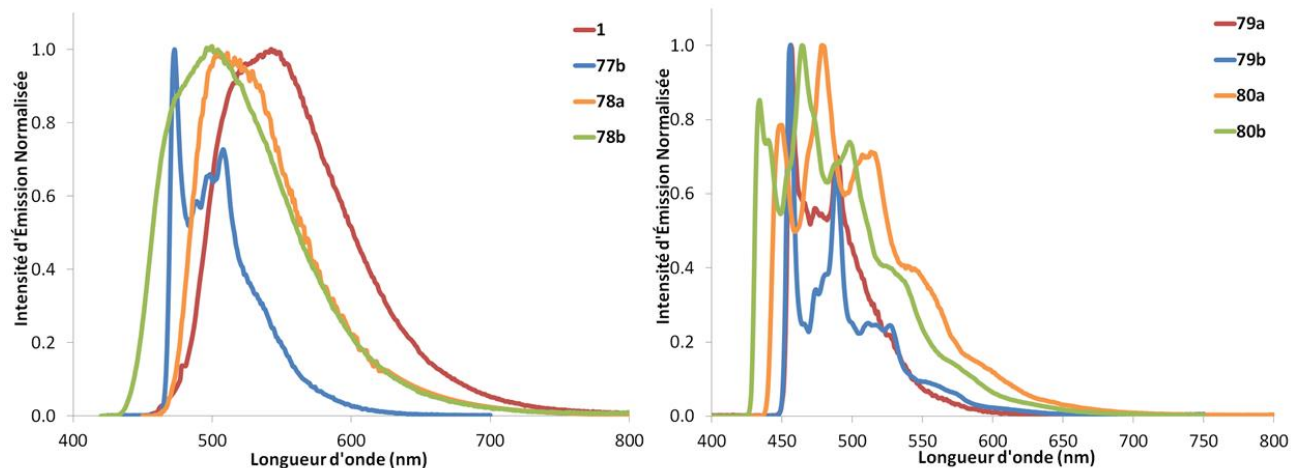


Figure 40. Spectres d'émission en solution dans l'ACN à 77 K des complexes **1**, **77b** à **80a-b**.

Les spectres d'émission mesurés dans un verre formé de MeOH et d'EtOH (1 : 1) à 77 K sont présentés à la **Figure 40**. Les λ_{max} varient de 463 à 542 nm et un effet rigidochromique est observé comparé aux mesures effectuées à 298 K, supportant l'hypothèse d'un état émissif de nature ^3CT . Cependant, la forme des spectres d'émission varie beaucoup en fonction des complexes étudiés. Alors que **1** et **78a-b** ont des spectres dénués de structure, ce n'est pas le cas pour les autres luminophores qui comportent tous plusieurs bandes d'émission dues à des progressions vibroniques observables à cette température. La contribution d'un état ^3LC serait donc plus importante dans le cas de ces derniers que pour les complexes **1** et **78a-b**.^{82,142}

Tableau 10. Propriétés photophysiques des complexes **1**, **77b** à **80a-b**.

	Absorbance 298 K (nm); ^{a,b} [Absorptivité molaire (x10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹)]	λ_{\max} (nm) ^{a,c}		Déplacement de Stokes (cm ⁻¹)	Φ (%) ^{a,e}	Temps de vie		k_r (x10 ⁵ s ⁻¹)	k_{nr}
		77 K ^d	298 K			77 K (μ s) ^c	298 K (ns) ^a		
1	255 [4.34]; 265 [4.17]; 300 [2.40]; 310 [2.07]; 340 [0.93]; 375 [0.62]; 415 [0.32]	542	602	5359	9.29	4.77	275	3.4	33
77b	255 [7.23]; 300 [3.46]; 310 [3.26]; 340 [1.36]; 375 [0.79]; 415 [0.49]; 465 [0.10]	473	591	4585	27.1	4.55	386	7.0	19
78a	235 [5.50]; 300 [1.62]; 305 [1.55]; 335 [0.75]; 365 [0.22]; 410 [0.07]	503	580	6123	25.1	4.24	209	12	36
78b	235 [9.63]; 300 [3.13]; 305 [3.06]; 335 [1.47]; 365[0.45]; 410 [0.19]	498	575	7300	34.6	4.14	800	4.3	8.2
79a	250 [4.55]; 260 [4.41]; 295 [2.66]; 305 [2.51]; 360 [0.57]; 425 [0.07]	455	527	4834	61.4	6.56	1068	5.7	3.6
79b	250 [5.60]; 260 [5.36]; 295 [2.02]; 305 [2.12]; 360 [0.64]; 425 [0.07]	456	512	4278	77.8	6.48	1187	6.6	1.9
80a	230 [7.74]; 295 [2.27]; 305 [2.13]; 385 [0.07]	[448]; 475	514	3017	73.1	4.13	1105	6.6	2.4
80b	230 [6.61]; 295 [2.04]; 305 [1.90]; 385 [0.11]	[433]; 463	498	6586	79.7	4.26	1198	6.7	1.7

a) Mesures effectuées à 298 K dans l'ACN. b) Les valeurs d'absorptivité molaires ont été corrigées depuis les données publiées dans la littérature.¹⁴⁹ c) Mesures effectuées à 77 K dans le MeOH et l'EtOH (1 : 1). d) Les valeurs entre crochets réfèrent à la bande E₀₋₀. e) Mesures effectuées dans l'ACN en utilisant le [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ comme standard ($\Phi = 9.5$ % dans l'ACN).²⁰

Les rendements quantiques de photoluminescence ont été mesurés en utilisant la méthode relative et le [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ a été utilisé comme standard ($\Phi = 9.5\%$ en solution dans l'ACN désaéré).²⁰ En comparant les valeurs mesurées pour les complexes **78a-b** et **80a-b** avec leurs homologues **1**, **77b** et **79a-b**, on peut constater dans tous les cas, une augmentation du rendement quantique. Cette augmentation est substantielle entre les complexes **1** et **78a**, soit de 9.29 à 24.1 % respectivement, mais diminue lorsque l'émission des complexes se déplace vers le bleu, par exemple **79b** et **80b** ont des valeurs de 77.8 et 79.7 % respectivement. Il reste tout de même que les complexes avec des ligands cyclométallés à base d'atI étaient parmi les luminophores les plus luminescents à ce moment en tenant compte de leurs énergies d'émission et que les mesures ont été effectuées dans l'ACN.^{36,140-143,148,163} À titre de comparaison, les complexes **73** et **76 N-N trans** ont des rendements quantiques similaires, soit de 45 et 81 % respectivement, aux complexes homologues **78a** et **80b**, avec des Φ de 25.1 et 79.7 % respectivement. Les faibles différences peuvent être expliquées par les différents paramètres expérimentaux utilisés.^{154,156} Les rendements quantiques élevés pour cette famille de complexes peuvent être expliqués par l'utilisation de groupes créant un bouclier stérique autour du centre métallique, limitant ainsi les recombinaisons de charges intermoléculaires non radiatives.^{23,61} Ce bouclier est créé par les groupes *N*-benzyl incorporés sur les unités 1,2,3-triazole comme on peut l'observer sur les structures établies par diffraction des rayons X des complexes **78a** et **80a** (**Figure 35**). Ces derniers, se placent de part et d'autre du ligand auxiliaire dont les OM contribuent majoritairement à former l'état T₁ responsable de la phosphorescence de ces complexes (*vide supra*). La magnitude de ce bouclier est d'autant plus grande si des groupes *tert*-butyl sont ajoutés au ligand auxiliaire. L'utilisation de ligand créant un encombrement stérique avait déjà été utilisée dans la littérature. Cependant, cette stratégie a été fréquemment utilisée au niveau des ligands auxiliaires,^{23,61,141,164} alors que l'application de celle-ci sur les ligands cyclométalliques est beaucoup moins fréquente.^{154,155}

La décroissance de l'émission à 298 K et 77 K en fonction du temps a été mesurée afin de déterminer les temps de vie des états excités de chacun de ces complexes d'iridium(III). Dans tous les cas, les courbes ont été modélisées avec des paramètres suivant une équation mono-exponentielle. À température ambiante, les temps de vie sont légèrement inférieurs ou comparables à 1.0 μ s et ils augmentent avec l'énergie d'émission. Les valeurs sont toutefois légèrement plus élevées pour les complexes portant le ligand auxiliaire dtBubpy. Cet effet est probablement dû à l'augmentation de l'encombrement stérique au niveau du ligand auxiliaire. À basse température, ces tendances ne sont pas

reproduites et les complexes avec les ligands contenant les atI obtiennent des valeurs légèrement plus faibles, en moyenne 4.20 μ s, alors que **1**, **77b** et **79a-b** ont des valeurs plus élevées, soit de 4.77, 4.55, 6.56 et 6.48 μ s respectivement.

En utilisant les valeurs mesurées des rendements quantiques et des temps de vie, il a été possible de calculer les valeurs des constantes radiatives (k_r) et non radiatives (k_{n-r}). Basé sur ces valeurs (**Tableau 10**), il a été possible d'assigner l'augmentation du rendement quantique de **1** à **78a** à une forte augmentation de la constante radiative, de 3.52 fois, alors que la constante non radiative est stable. Cependant, dans le cas de **73b** à **74b**, c'est la situation inverse qui est remarquée alors que la constante radiative diminue d'un peu moins de la moitié, la constante non radiative diminue de plus de la moitié. Les complexes portant des ligands fluorés ont quant à eux des valeurs de k_r et de k_{n-r} très similaires. De façon générale la série de huit luminophores répond à la loi du *gap énergétique* et plus l'énergie d'émission augmente, plus la constante non radiative diminue.

2.3.5. Analyse des propriétés électrochimiques.

Les propriétés électrochimiques des huit complexes sous investigation ont été mesurées par voltampérométrie cyclique. Les données numériques relatives à ces expériences se retrouvent au **Tableau 11**, tandis que les courbes comme telles peuvent être retrouvées à l'Annexe 2. De façon générale, les processus d'oxydoréduction ont démontré un caractère soit de réversibilité ou de quasi-réversibilité et aucun changement notable n'a été remarqué en variant la vitesse de balayage (50 à 200 mV/s). Les valeurs mesurées pour les complexes **1**, **77b**⁸⁸ et **79b** sont comparables à celles retrouvées dans la littérature. Une différence un peu plus accentuée a été observée pour **79b**, mais celle-ci est attribuée aux différentes électrodes de travail utilisées, soit le platine ou le carbone vitreux.

Les complexes **1**, **77b** et **78a-b**, montrent un pic de première oxydation entre 1.26 et 1.31 V vs SCE, alors que ce pic est déplacé anodiquement entre 1.51 et 1.61 V pour les complexes contenant les atomes de fluor, **79a-b** et **80a-b**. Le processus d'oxydation est principalement assigné à la réaction $\text{Ir}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{IV}}$ et celle-ci devient plus difficile dans le cas des complexes fluorés de par la nature électroattractrice de ces derniers. L'introduction des 1,2,3-triazoles dans les ligands cyclométalliques causent de façon générale un léger déplacement anodique du processus d'oxydation d'environ 20 mV alors que ce déplacement est plus accentué pour les complexes fluorés, soit d'environ 80 mV. Les données d'oxydation mesurées

pour le complexe **80b** sont identiques à celles rapportées pour le complexe **76-N,N-trans**, soit 1.60 V dans les deux cas.¹⁶⁵ Dans le cas du complexe **73** de Schubert *et coll.*¹⁶⁶, le potentiel d'oxydation se déplace à 1.41 V vs SCE, alors que l'oxydation avec le groupe *N*-benzyl de **78b** est à 1.28 V. Ce résultat semble indiquer que le groupe *N*-benzyle stabiliserait la HOMO d'environ 130 mV comparé au *N*-décyl. Une variation au niveau de l'énergie d'émission à 298 K de ces complexes avait aussi été remarquée et avait été assignée à un effet dû à la variation des solvants utilisés (DCM vs ACN). Il se pourrait donc que cette variation de solvant soit encore en cause. Un autre point de comparaison est le complexe [(ppz)₂Ir(bpy)](PF₆) dont le potentiel d'oxydation a été rapporté par Thompson *et coll.* à 1.35 V vs SCE.¹⁶⁷ Une stabilisation supplémentaire de 70 mV de la HOMO est donc engendrée par le ligand phtl-H comparativement au ligand ppz-H.

Tableau 11. Propriétés électrochimiques des complexes **1**, **77b** à **80a-b**.^a

	Formule du complexe	Oxydation		$\Delta E_{\text{red-ox}}$ (V)	Réduction	
		$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)		$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)
1	[(ppy) ₂ Ir(bpy)] ⁺	1.27	56	2.65	-1.38	55
77b	[(ppy) ₂ Ir(dtBubpy)] ⁺	1.31	106	2.71	-1.40	87
78a	[(phtl) ₂ Ir(bpy)] ⁺	1.28	69	2.75	-1.47	78
78b	[(phtl) ₂ Ir(dtBubpy)] ⁺	1.26	84	2.82	-1.56	84
79a	[(dFMeppy) ₂ Ir(bpy)] ⁺	1.55	109	2.89	-1.34	84
79b	[(dFMeppy) ₂ Ir(dtBubpy)] ⁺	1.51	98	2.94	-1.43	74
80a	[(dFphtl) ₂ Ir(bpy)] ⁺	1.61	105	3.01	-1.40	69
80b	[(dFphtl) ₂ Ir(dtBubpy)] ⁺	1.60	96	3.09	-1.49	75

a) Les expériences de voltampérométrie cyclique ont été effectuées à 100 mV/s dans une solution 0.1 M de TBAPF₆ dans l'ACN en utilisant une électrode de travail de platine (fil), une contre électrode de carbone vitreux et le couple Ag/Ag⁺ comme pseudo-référence. Le ferrocène a été utilisé comme standard interne et toutes les valeurs sont rapportées vs SCE (Fc/Fc⁺ = 0.40 V vs SCE dans l'ACN).⁹⁵ Tous les processus sont assumés être soit réversible ou quasi-réversible sauf où spécifié autrement.

L'influence du ligand auxiliaire, de bpy à dtBubpy est minime sur le déplacement de l'oxydation, environ 20 mV, mais un déplacement beaucoup plus important est remarqué sur le potentiel du premier processus de réduction, environ 70 mV. Cette observation supporte l'hypothèse que la LUMO est

majoritairement contrôlée par le ligand auxiliaire. Le remplacement des unités pyridine pour des 1,2,3-triazole cause un déplacement cathodique de la réduction d'environ 93 mV. Cette déstabilisation de la LUMO peut être interprétée par la participation du métal et/ou du ligand cyclométallique à la LUMO. De plus, l'introduction des atomes de fluor sur les complexes contenant des pyridines cause une stabilisation moyenne 35 mV alors qu'elle est de 70 mV dans le cas des 1,2,3-triazole, ce qui permet d'affirmer que la contribution, du ligand cyclométallique et/ou du métal à la LUMO, serait plus grande pour les complexes **78a-b** et **80a-b** que pour **1**, **77b** et **79a-b**.

Les énergies d'émission mesurées forment une relation avec un degré de corrélation acceptable avec les écarts énergétiques calculés entre les processus d'oxydation et de réduction, $\Delta E_{\text{red-ox}}$ (**Figure 41**). Les données des deux types d'analyses montrent bien l'augmentation de l'écart HOMO-LUMO pour les différents complexes lorsque les pyridines sont remplacées par les triazoles, lorsque les dtBubpy sont utilisé au lieu des bpy et lorsque des atomes de fluors sont ajoutés aux ligands C^N.

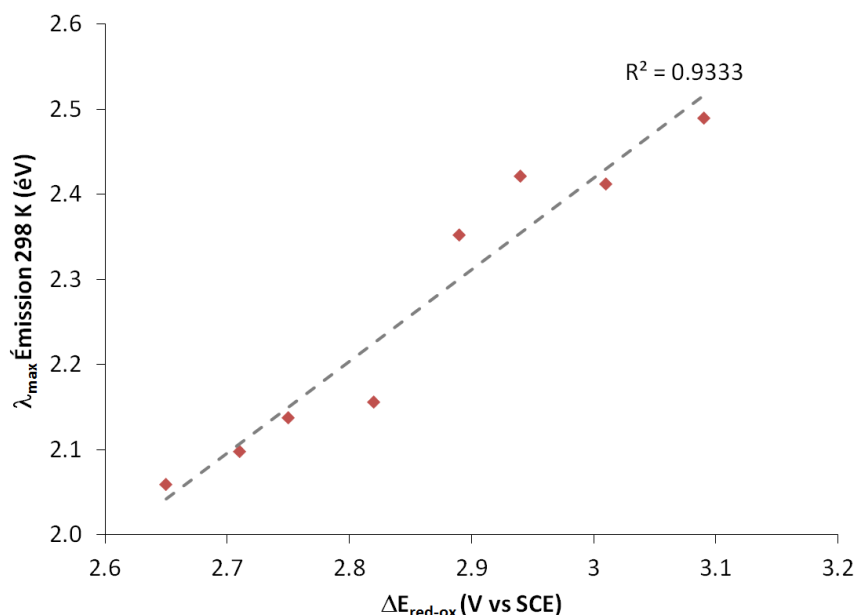


Figure 41. Relation entre la longueur d'onde d'émission à 298 K et le $\Delta E_{\text{red-ox}}$.

2.3.6. Analyse des calculs de modélisation moléculaire.

Afin d'augmenter notre compréhension des changements électroniques que les 1,2,3-triazoles ont apportés aux différents luminophores étudiés, des calculs DFT et TDDFT ont été effectués. Tous les

résultats présentés dans le cadre de ce chapitre ont été obtenus en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec une *fonction de base orbitale* de type 3-21G* pour les atomes de C, H, F, N et O alors que pour l'iridium c'est le SBKJC-VDZ qui a été utilisé. Les géométries optimisées à l'état fondamental ont bien reproduit les paramètres géométriques des structures obtenues par la diffraction des rayons X sur les cristaux (voir les données à l'Annexe 2).

Les diagrammes des énergies des OM ainsi que les représentations des OM importantes pour chaque complexe se retrouvent aux **Figure 42** et **Figure 43**. Pour tous ces complexes, la HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 sont situées sur les orbitales $\pi_{C^{\wedge}N}$ et d de l'iridium. La contribution des orbitales d du métal provient des orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , ce qui correspond bien au diagramme des orbitales t_{2g} d'un métal au centre d'un champ octaédrique. Les LUMO et LUMO+1 sont majoritairement formées d'orbitale $\pi^*_{N^{\wedge}N}$ et de très faibles contributions des orbitales métalliques, ce qui explique pourquoi le changement de ligand auxiliaire a influencé les potentiels de réduction de ces complexes. La LUMO+1 est fortement déstabilisée comparée à la LUMO, entre 0.81 et 0.96 eV, ce qui explique la difficulté à observer un second potentiel de réduction pour ces complexes. La nature des orbitales vides a été observée afin d'identifier une contribution de l'orbital métallique e_g^* , plus particulièrement avec un caractère $d_{x^2-y^2}$ ou d_{z^2} , indiquant qu'un état 3MC pourrait désactiver l'état excité du luminophore. Pour le complexe **73**, ces orbitales ont été identifiées au niveau LUMO+11 et cette déstabilisation a été assignée à la force du champ exercée par les ligands et à l'utilisation d'un métal de la troisième rangée du tableau périodique. Comme on peut le voir sur les **Figure 42** et **Figure 43**, ces orbitales se retrouvent aux niveaux LUMO+9 pour **1** et LUMO+10 pour **77b** et **78a-b** alors qu'elles semblent être encore plus déstabilisées lorsque les ligands atI sont utilisés passant alors au niveau LUMO+14 pour **78a-b** et **80a-b**. Cela représente une déstabilisation de 49 meV pour **1** et **78a**, la LUMO+9 de **1** étant à -1.85 eV et la LUMO+14 de **78a** à -1.36 eV. Il semble qu'avec les ligands fluorés, cette différence soit moins prononcée, la LUMO+10 de **79a** étant à -1.98 et la LUMO+14 de **80a** à -1.74 eV pour une déstabilisation de 24 meV. Il est donc difficile de conclure si les aryl-1,2,3-triazoles ont vraiment un effet à cet égard, cependant ces données corroborent bien avec la diminution observée de k_{n-r} en remplaçant les pyridines par des 1,2,3-triazoles.

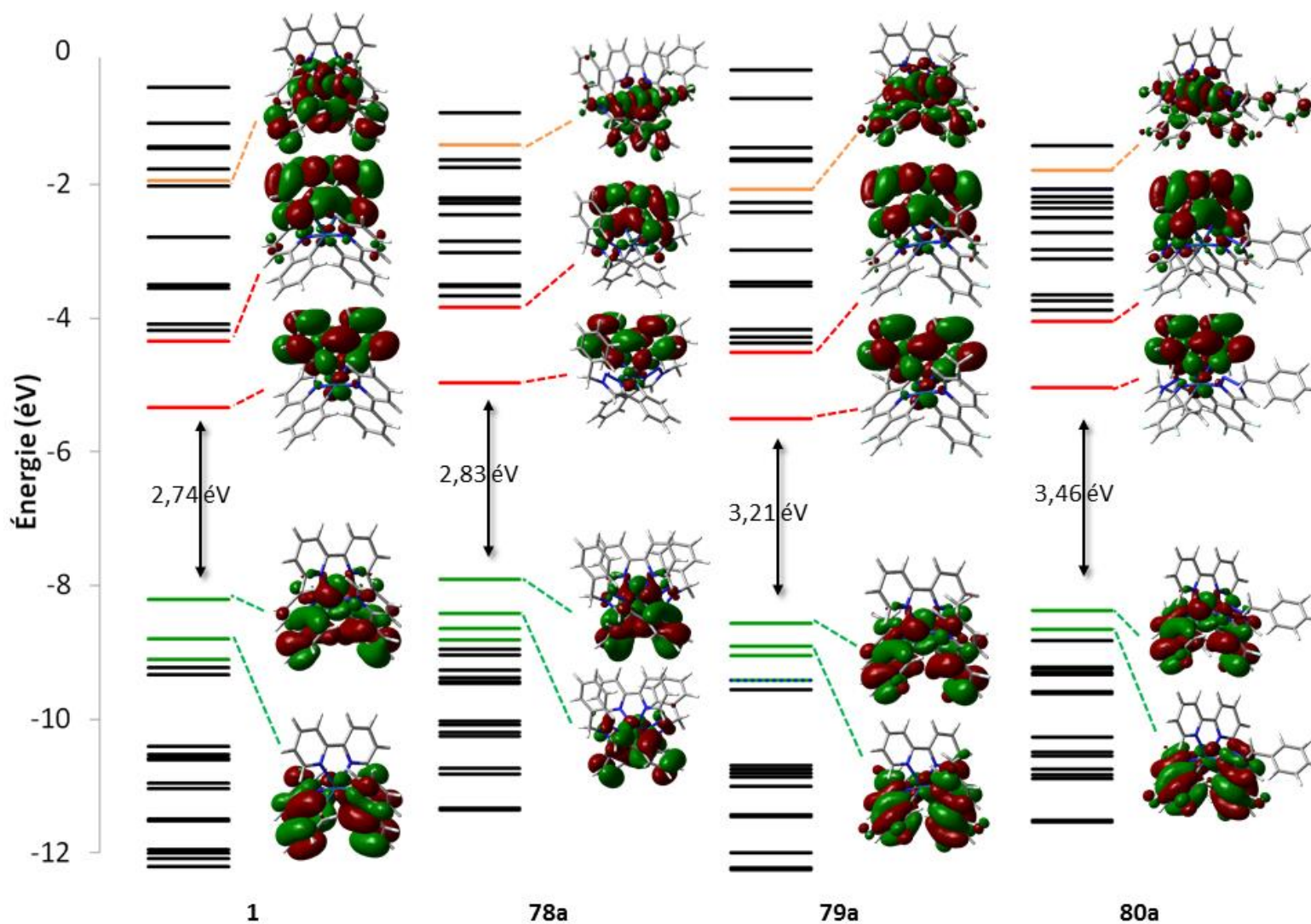


Figure 42. Diagramme Kohn-Sham des OM des complexes **1**, **78a**, **79a** et **80a**. Pour aider à la description, les orbitales colorées en **orange** correspondent à une contribution majoritaire des orbitales e_g^* , en **vert** des π_{C^N} et en **rouge** des $\pi_{N^N}^*$.

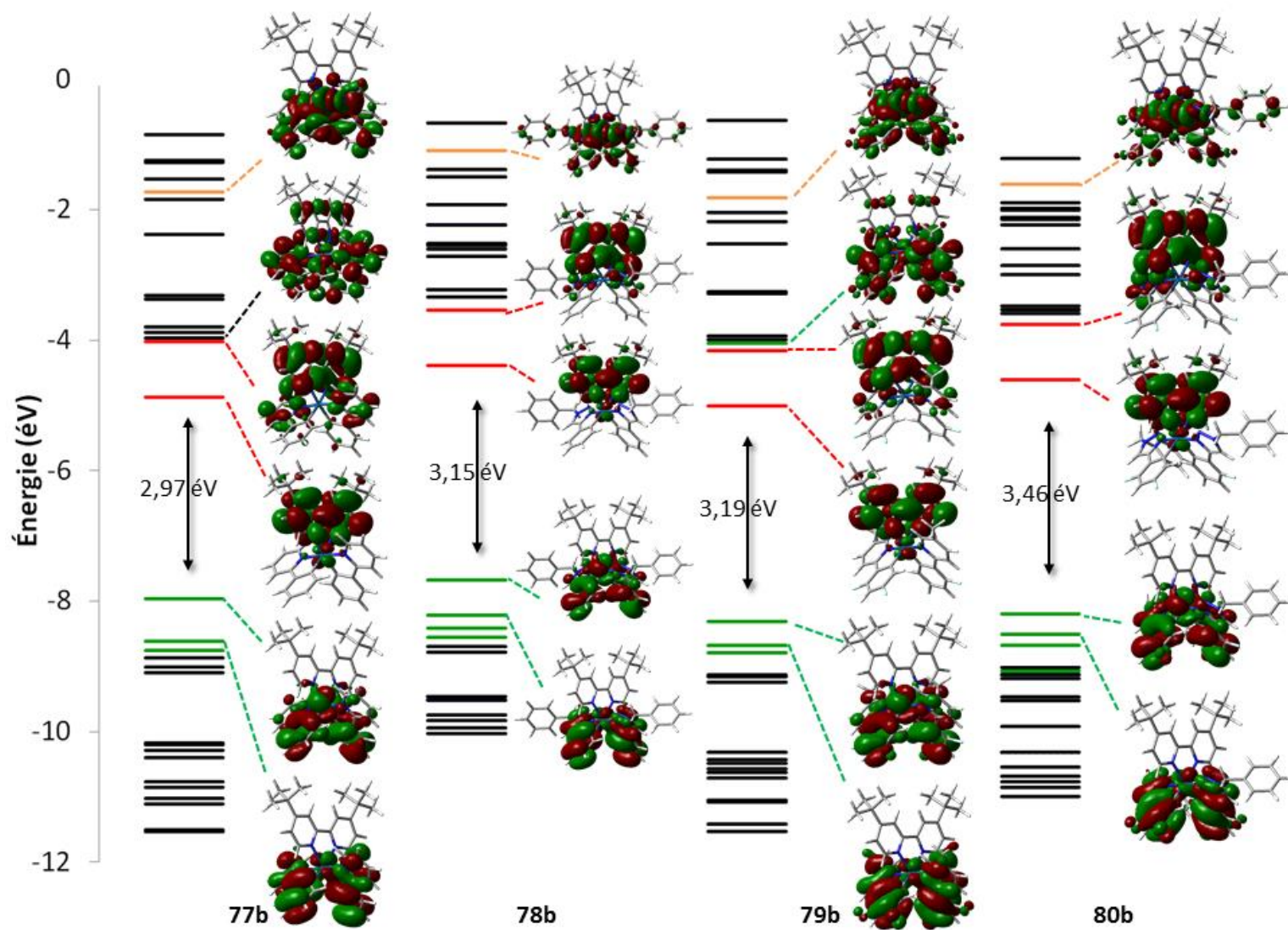


Figure 43. Diagramme Kohn-Sham des OM des complexes **77b**, **78b**, **79b** et **80b**. Pour aider à la description, les orbitales colorées en **orange** correspondent à une contribution majoritaire des orbitales e_g^* , en **vert** des $\pi_{C\wedge N}$ et en **rouge** des $\pi^*_{N\wedge N}$.

Les spectres d'absorption TDDFT calculés sont présentés à la **Figure 44 a)**, pour le complexe **78a**, alors que les autres résultats sont présentés à l'Annexe 2. De façon générale, les spectres calculés reproduisent bien les bandes d'absorption qui ont été mesurées expérimentalement. Les données concernant les transitions les plus importantes pour le complexe **78a** sont rapportées à la **Figure 44 b)** et à l'Annexe 2 pour les autres complexes. Pour les huit complexes, les spectres d'absorption sont assez similaires et l'assignation de chacune des transitions peut être faite simultanément. Il est possible de visualiser les OM impliquées dans ces transitions à l'Annexe 2. Les transitions HOMO→LUMO sont très faiblement permises ($f \leq 0.0002$) et un agrandissement du spectre expérimental serait nécessaire afin d'être observées. Cette faible intensité est due au faible recouvrement orbitaire entre la HOMO, majoritairement sur le ligand C^N et la LUMO située sur le ligand N^N. Les bandes d'absorption aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm peuvent être assignées majoritairement à des transitions ¹MLCT et ¹LLCT, par exemple la bande B (**Figure 44**). Les bandes d'absorption à plus haute énergie, soit entre 200 et 300 nm, peuvent être assignées à un mélange de différentes transitions ¹LC qui prennent leurs origines sur les différents ligands C^N et N^N, par exemple, les transitions D, E et F. Une partie des transitions inférieures en énergie à la transition HOMO→LUMO peuvent être assignées à des transitions interdites par symétrie de spin telles que ³MLCT et ³LLCT, et sont observables grâce à la large constante de couplage spin-orbitale de l'iridium.

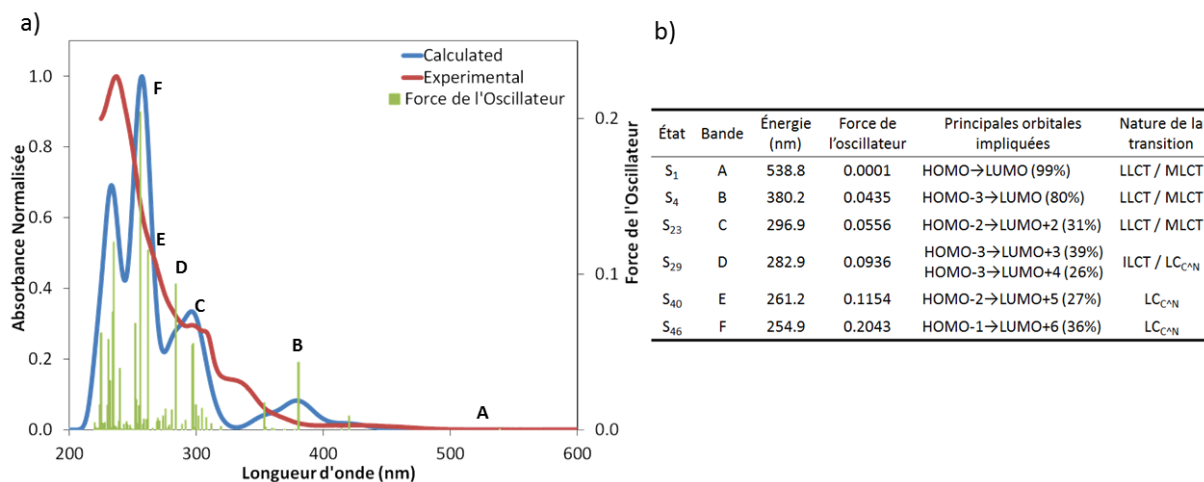


Figure 44. a) Comparaison des spectres d'absorption expérimental et calculé par TDDFT pour le complexe **78a**. b) Données correspondant aux principales transitions prédites par TDDFT pour le complexe **78a**.

Pour tous les complexes, l'origine de l'orbitale HSOMO, représentant l'état triplet est très similaire à celle de la LUMO et donc toujours située sur le ligand auxiliaire (**Figure 45**). L'énergie de photoluminescence a été estimée en calculant la différence entre l'énergie totale de l'état T_1 et S_0 .²³ Ces valeurs, rapportées dans le **Tableau 12**, concordent bien avec les valeurs d'émission mesurée à 77 K. Une faible différence existe en ces prédictions et les valeurs expérimentales, les calculs ayant tendance à sous-estimer l'énergie d'émission réelle avec une erreur relative moyenne de 5.5 %. En considérant ces données, il est possible de soutenir que les états excités responsables de la luminescence pour ces complexes sont majoritairement un mélange d'états 3MLCT et 3LLCT . Cette assignation avait été établie basée sur les connaissances acquises de complexes modèles tels que **1** et **79b**, en comparant le comportement des nouveaux complexes synthétisés par rapport à ces derniers et par l'observation de certains paramètres expérimentaux tels que la forme des spectres d'émission et les valeurs obtenues pour les temps de vie de ces états excités.

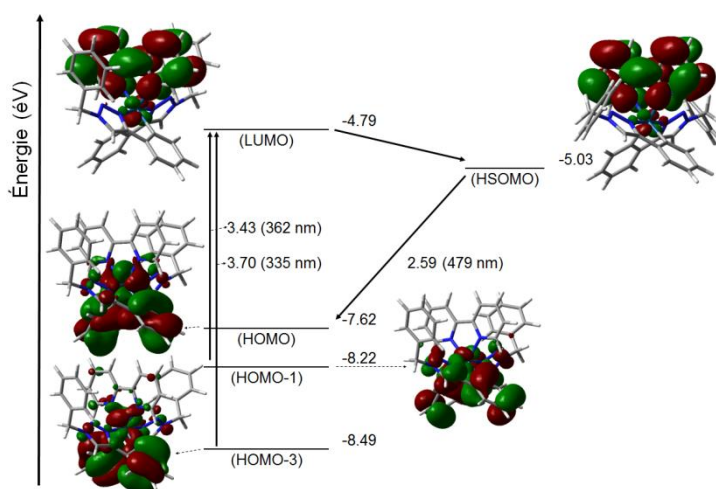


Figure 45. Diagramme de Kohn-Sham du complexe **78a**.

Tableau 12. Comparaison entre les longueurs d'onde d'émission calculées et mesurées

	Calculé		λ_{\max} 77 K		Erreur relative(%)	λ_{\max} 298 K	
	nm	eV	nm	eV		nm	eV
1	2.21	561	2.29	542	3.4	2.06	602
77b	2.42	513	2.62	473	8.0	2.10	591
78a	2.25	550	2.46	503	8.9	2.14	580
78b	2.52	491	2.49	498	1.3	2.16	575
79a	2.40	516	2.72	455	12.7	2.35	527
79b	2.61	475	2.72	456	4.1	2.42	512
80a	2.67	464	2.77	448	3.5	2.41	514
80b	2.86	434	2.86	433	0.1	2.49	498

Les effets optoélectroniques engendrés par les changements structuraux effectués sur les différents complexes sont bien résumés à la **Figure 46 a)**. Les déplacements vers le bleu de l'absorption et de l'émission engendrés par le remplacement des ligands à base d'hétérocycles pyridines pour des 1,2,3-triazoles ont été expliqués par une déstabilisation énergétique de la HOMO et de la LUMO avec une plus grande influence sur la dernière, ce qui cause une augmentation de l'écart énergétique entre ces deux OM. Cet effet avait aussi été remarqué expérimentalement par les données d'électrochimie et une très bonne corrélation peut être constatée entre l'écart HOMO-LUMO calculé et le $\Delta E_{\text{red-ox}}$ (**Figure 46 b)**). Il est tout de même étonnant que la modification des ligands cyclométalliques ait un impact aussi important sur l'énergie de la LUMO alors que ces ligands ne contribuent pas aux OM de cette dernière. L'échange des ligands bpy pour dtBubpy a lui aussi contribué à l'agrandissement de l'écart HOMO-LUMO en déstabilisant majoritairement la LUMO. Finalement, comme cela avait déjà été démontré, l'utilisation des ligands C^N substitués d'atome de fluor a eu pour effet de significativement stabiliser l'énergie de la HOMO.³⁶

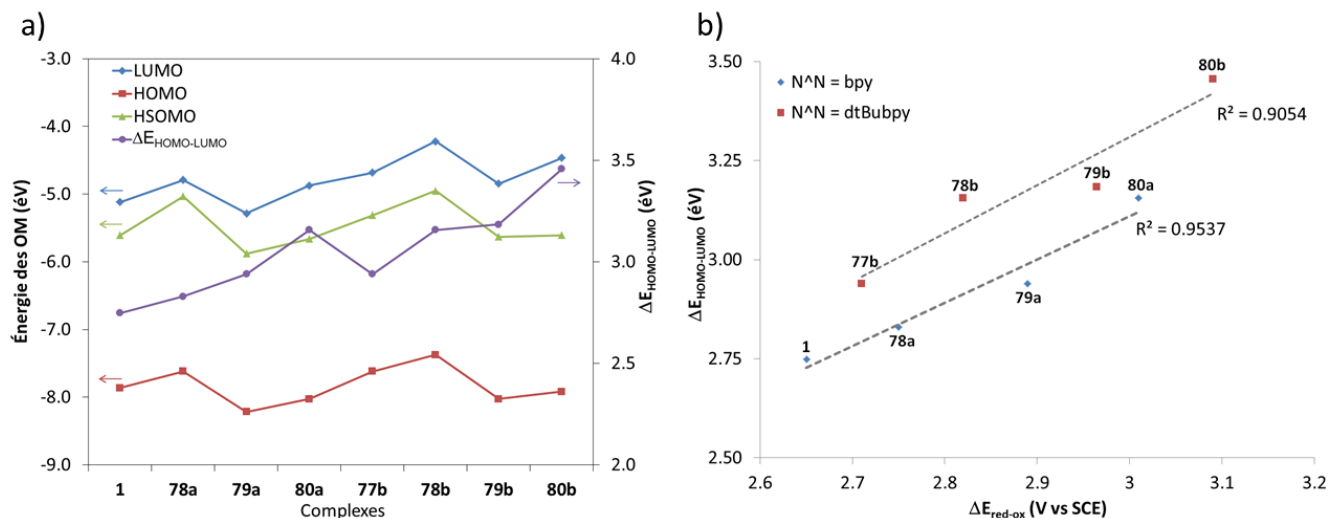


Figure 46. a) Évolution de l'énergie des orbitales moléculaires frontières en fonction des différents complexes. b) Évolution de l'écart énergétique évalué par calcul en fonction l'écart énergétique évalué par électrochimie.

2.3.7. Conclusion sur l'utilisation de ligands cyclométalliques contenant des unités 1,2,3-triazoles

La synthèse et la caractérisation complète de quatre nouveaux complexes utilisant des ligands bidentates cyclométalliques de type aryl-1,2,3-triazoles a été effectuée. Comparé à leurs homologues contenant des unités pyridines, ces complexes ont démontré plusieurs propriétés très intéressantes dans le but de les utiliser comme luminophores à l'intérieur de LEEC.

Principalement, une augmentation importante du rendement quantique de ces luminophores a été mesurée comparée à leurs homologues, mais aussi comparée aux autres luminophores rapportés dans la littérature. Au moment de publier les propriétés de ces complexes, ceux-ci étaient les plus brillants en considérant leurs longueurs d'onde d'émission. La cause de cette augmentation a été attribuée à la création d'un bouclier stérique autour du ligand auxiliaire qui est responsable de l'état émissif, T_1 . Ce bouclier a été constaté par la position qu'adoptent les groupes benzyliques par rapport au ligand $N^{\wedge}N$ dans les structures cristallographiques établies. De plus, les calculs de modélisation moléculaire ont montré que les orbitales e_g^* responsables de l'état 3MC reconnu pour désactiver non radiativement l'état excité, étaient déstabilisées énergétiquement lorsque les ligands atl étaient utilisés comparés aux ligands ppy-H et dFppy-H.

L'utilisation des ligands phtl-H et dFphtl-H a permis de déplacer la longueur d'onde d'émission hypsochromiquement d'environ 533 cm^{-1} , comparé à l'utilisation des ligands ppy-H et dFppy-H. En considérant les longueurs d'onde d'émission de ces huit complexes, l'énergie d'émission a été variée de 498 à 602 nm à température ambiante, soit du jaune orangé au bleu ciel. Ceci est très intéressant, car la synthèse de complexes stables émettant dans le bleu est toujours un enjeu majeur dans la découverte de luminophores pour les dispositifs d'éclairage et d'affichage tel que les LEEC. De plus, les luminophores émettant généralement à haute énergie possèdent des bandes d'émission secondaires dues à un état ^3LC qui diminue la pureté de la couleur. Ceci n'est pas le cas pour les complexes synthétisés dans le cadre de cette étude, car ils ont conservé un état T_1 de nature ^3CT .

Finalement, l'assignation de la nature de l'état excité radiatif a été confirmée par plusieurs résultats différents, soit par électrochimie, par calculs de modélisation moléculaire et par comparaison avec des complexes de références. Dans tous les cas, cet état a été identifié comme étant un mélange de $^3\text{MLCT}$ et de $^3\text{LLCT}$. Les changements induits par ce nouveau type de ligand ont été rationalisés au niveau des changements des OMs afin de bien établir la relation entre la structure de ces luminophores et leurs propriétés.

2.4 Conclusion générale

L'utilisation d'hétérocycles non classiques, plus particulièrement les 1,2,3-triazoles, comme unité de coordination à l'intérieur de ligand bidentate, a contribué grandement à la découverte de nouveaux complexes d'iridium(III) chargés. Lors de l'enclenchement de ces travaux de recherche, aucun complexe d'iridium n'avait été rapporté avec de tels ligands et ces travaux se sont distingués en établissant clairement l'effet de ces unités de coordination sur les propriétés de ces complexes. À cette fin, quatre nouveaux complexes ont été synthétisés et complètement caractérisés. Les données expérimentales ainsi récoltées ont été comparées aux résultats d'autres groupes de recherche qui parallèlement, ont eux aussi démontré les propriétés innovatrices de ces complexes.

Afin d'accélérer la découverte de nouveaux matériaux utilisant les aryl-1,2,3-triazoles, une méthode synthétique a été optimisée afin d'effectuer la synthèse de ces molécules organiques plus rapidement et de façon plus sécuritaire. Cette méthode permet en un *pot réactionnel* d'effectuer la déprotection d'alcyne-TMS et de générer l'azoture d'alkyle *in situ*, deux espèces instables lorsqu'isolées, et

d'effectuer la réaction de cycloaddition pour obtenir le produit désiré. Cette procédure effectuée en une seule étape réactionnelle, respecte les critères définissant la *chimie clic*, car en plus de sa grande simplicité, elle permet d'obtenir un produit brut ne nécessitant pas de purification supplémentaire.

L'approche multidisciplinaire et rigoureuse démontrée au cours de ce chapitre démontre la vision de globalité utilisée au cours de cette thèse, vision qui est essentielle au développement de matériaux fonctionnels. D'ailleurs, les propriétés des complexes obtenus au cours de cette étude sont présentement évaluées en vue de leur utilisation comme luminophores à l'intérieur de LEEC. Les propriétés de ces complexes ont aussi été évaluées par le groupe du Pr Ding à l'University of Western Ontario en effectuant une étude d'électrochimiluminescence qui a été publiée l'année dernière.¹⁶⁸

La compréhension à une échelle plus fondamentale est selon moi essentielle afin d'optimiser les propriétés des matériaux développés. Les conclusions obtenues au cours de cette étude ont servi de base afin d'établir une nouvelle liste de complexes cibles dont il sera question au prochain chapitre.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE DE LUMINOPHORES BLEUS.
ÉTUDE DE COMPLEXES D'IRIDIUM CONTENANT DES LIGANDS CYCLOMÉTALLIQUES À
BASE DE 1,2,3-TRIAZOLES ET DE LIGANDS AUXILIAIRES RICHES EN DENSITÉ
ÉLECTRONIQUE.

3.1 Conception du projet

Au chapitre précédent, il a été démontré que des ligands à base d'aryl-1,2,3-triazole, comme ligands bidentates, pouvaient être utilisés afin de former des complexes chargés d'iridium de type $[(C^N)_2Ir(N^N)](PF_6)$. Non seulement ces complexes ont été synthétisés et caractérisés, mais leurs propriétés ont été comparées à une série de complexes de référence afin de comprendre l'impact de ces hétérocycles non classique sur les propriétés optoélectroniques des complexes.

L'utilisation de ces nouveaux ligands a causé un déplacement hypsochromique moyen de 533 cm^{-1} de l'émission en plus de créer un bouclier stérique protégeant le luminophore des recombinaisons de charges non radiatives. Ces résultats semblaient particulièrement prometteurs, car la découverte de luminophores bleus stables représente toujours l'un des défis majeurs afin de pouvoir commercialiser les LEEC comme dispositif d'éclairage et d'affichage. Selon les recherches rapportées dans la littérature, les complexes d'iridium chargés possédant l'émission la plus énergétique, varient de 451 à 490 nm, et ils possèdent généralement, un état excité ayant un caractère 3LC .^{140-143,151,152,162} Cependant, ce type d'état excité génère des bandes d'émission structurées et ces bandes peuvent déplacer grandement la couleur visualisée de l'émission comparativement au λ_{max} . Il a été démontré au cours du chapitre précédent, que l'utilisation des unités 1,2,3-triazole favorisait des états excités 3CT générant des bandes de formes gaussiennes et obtenant donc une pureté chromatique plus élevée.

Au chapitre 2, la nature du ligand C^N a été étudiée et le complexe **80b** émettant à 498 nm avec un rendement quantique de 79.7 % représente un très bon candidat comme luminophore afin qu'il soit incorporé dans des LEEC. Cependant, il serait tout de même intéressant d'obtenir un luminophore possédant une émission légèrement plus énergétique. De plus, il serait intéressant d'évaluer jusqu'à quel point, il est possible de conserver l'état 3CT pour cette famille de luminophores à base d'aryl-1,2,3-triazoles. Afin d'augmenter l'énergie de luminescence de leurs complexes, le groupe de

Nazeeruddin^{52,92} a utilisé un ligand auxiliaire riche en électrons afin de déstabiliser la LUMO des complexes correspondants et ainsi augmenter le $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. D'autres ligands de ce type ont déjà été utilisés dans la littérature, afin d'obtenir des luminophores bleus pour des dispositifs d'affichage,^{10,169} mais aussi pour développer différents senseurs à oxygène⁶⁰ ou pour d'autres analytes.¹⁷⁰

Basé sur ces résultats, il a été envisagé d'utiliser le ligand 4,4'-bis(*N,N*-diméthylamino)-2,2'-bipyridine (dmabpy) en remplacement des ligands dtBubpy et bpy. Afin de comparer les propriétés du complexe ainsi formé, **80c**, les complexes de référence **79c** et **81c** ont aussi été synthétisés. Alors que le complexe **81c** avait déjà été isolé et caractérisé par De Angelis *et coll.*,⁵² la synthèse du complexe **79c** a été effectuée dans le but d'évaluer si les groupes méthyles supplémentaires avaient un effet sur les propriétés optoélectroniques. Cette analyse pourra être effectuée en comparant les complexes **79b** avec **81b** et **79c** avec **81c**, **81b** étant un luminophore bleu vert déjà synthétisé par Bolink *et coll.*¹⁵⁹

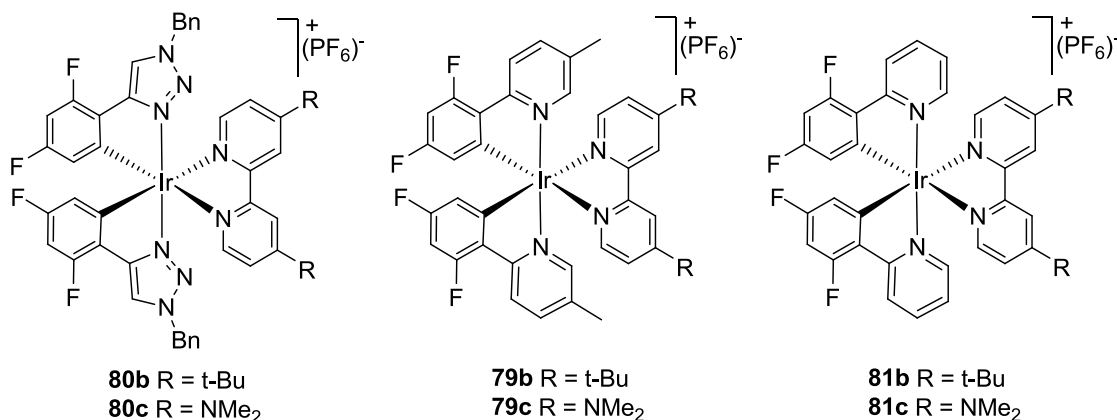


Figure 47. Structure des complexes à l'étude au chapitre 3.

Les résultats de cette étude sont regroupés dans un article, dans lequel j'ai effectué la synthèse des complexes ainsi que leur caractérisation, alors que les calculs de modélisation moléculaire ainsi que leurs analyses ont été effectués conjointement entre le Pr Zysman-Colman et moi.¹⁷¹ Finalement, un second article traite uniquement de la caractérisation par électrochimiluminescence des complexes **79b-c** et **81b-c**,¹⁷² qui a été effectuée par le groupe du Pr Ding à l'University of Western Ontario, tandis que ces analyses ont déjà été rapportées dans un autre article pour les complexes **80b-c**.¹⁷³

3.2 Synthèse des ligands et des complexes.

La synthèse du ligand dmabpy a déjà été rapportée ailleurs dans la littérature.¹⁷⁴ Les procédures relatées dans cette publication permettent d'obtenir 6.4 % de rendement total en produit désiré sur cinq étapes (**Schéma 13**). De plus, ces procédures étant difficiles à reproduire et les protocoles plutôt barbare, plusieurs voies synthétiques alternatives ont été explorées entre autres par Maxime Romain et Shawn Gallagher-Duval,^{175,176} qui ont tous deux effectué des stages sous ma supervision. Malgré tout, aucune procédure simple, reproductible et générant des rendements satisfaisants n'a été développée. Comme aucune synthèse alternative n'a été élaborée, il a été nécessaire de travailler à l'optimisation de la procédure rapportée et ceci a été effectué en étroite collaboration avec Ahmed M. Soliman, un étudiant de maîtrise au sein du groupe.¹³⁴ La voie synthétique originale (**Schéma 13**) a été optimisée et standardisée pour obtenir un rendement doublé, soit de 12 % sur les cinq étapes, ces rendements sont reproductibles et applicable sur l'échelle de grammes de produit de départ (voir Annexe 3).

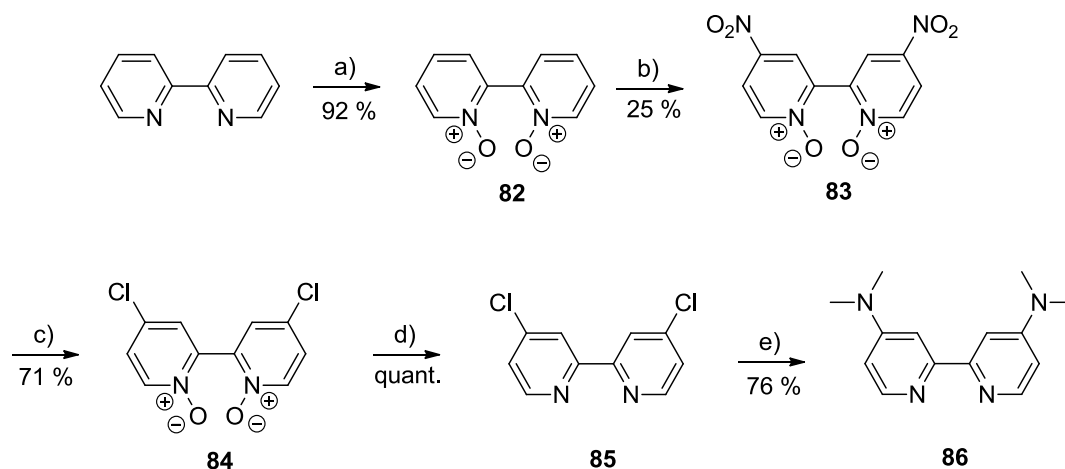


Schéma 13. Synthèse de dmabpy, **86**, optimisée. a) H₂O₂ 30 %, AcOH, 75 °C, 19 h; b) HNO₃, H₂SO₄, 95°C, 4 h; c) AcCl, AcOH, 100°C, 4h; d) PCl₃, CHCl₃, reflux, 19 h; e) DMF, tube scellé, 210 °C, 3.5 jours.

Avec le ligand **86** en main, il a été possible d'effectuer la synthèse des complexes **80c**, **79c** et **81c** ainsi que **81b**, en utilisant les procédures discutées au chapitre 2. Naturellement, la caractérisation structurale de tous ces complexes a été effectuée par différentes expériences de RMN et par spectrométrie de masse et ces données ont été comparées à celles rapportées dans la littérature lorsqu'applicable.

3.3 Caractérisation photophysique des complexes.

Les propriétés photophysiques déterminées pour les six complexes sous investigation sont rapportées au **Tableau 13** et les graphiques correspondant aux spectres d'absorption et d'émission dans l'ACN sont illustrés à la **Figure 48** et à la **Figure 49** respectivement. Des données supplémentaires, notamment les résultats des mesures effectuées dans le chloroforme, sont disponibles à l'Annexe 3. Pour tous les complexes, les énergies d'absorption sont très similaires, mais une légère différence existe tout de même entre les complexes portant les ligands dtBubpy et dmabpy. Il semble en effet que les bandes d'absorption des complexes **79b**, **80b** et **81b** soient déplacées vers le bleu comparées à celles des complexes **79c**, **80c** et **81c**. C'est particulièrement le cas des bandes situées entre 215 et 270 nm, qui sont attribuées à des transitions 1LC , soit des transitions $\pi-\pi^*$ des différents ligands C^N et N^N. D'ailleurs, comme il a été démontré au chapitre précédent, l'absorptivité molaire de ces bandes est légèrement plus élevée pour les complexes avec les ligands dFphtl-H que celles des complexes comprenant des ligands dFppy-H et dFMeppy-H. Par la suite, des bandes d'intensité modérée se retrouvent aux environs de 350 à 450 nm et sont attribuées pour **79b**, **80b** et **81b** à un mélange de transition 1LLCT et 1MLCT . Ces bandes sont légèrement plus intenses pour la série de complexes portant le ligand dmabpy et elles seraient quant à elles dues à un mélange de transitions 1ILCT , 1LC et 1MLCT qui sont majoritairement localisées sur le ligand auxiliaire. Cette assignation a été corroborée par les calculs TDDFT qui seront présentés plus tard dans ce chapitre. Ces transitions fortement permises ont aussi été observées dans le cas du complexe $[(dFppz)_2Ir(dmabpy)](PF_6)$, mais avaient été assignées comme étant la conséquence de l'élargissement de la taille du réseau conjugué du ligand auxiliaire avec l'introduction du groupe NMe₂.¹⁶⁹

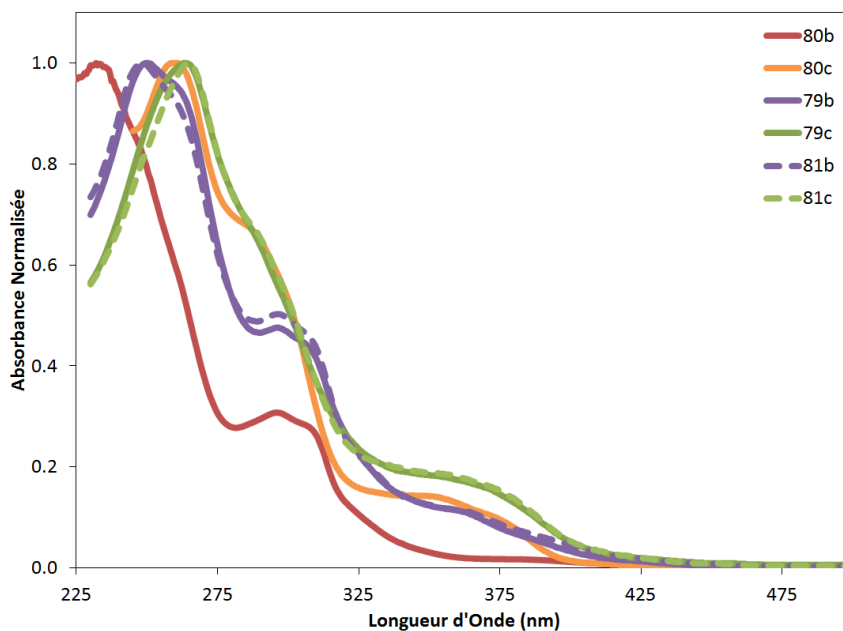


Figure 48. Spectre d'absorbance des complexes **79b-c**, **80b-c** et **81b-c** en solution dans l'ACN.

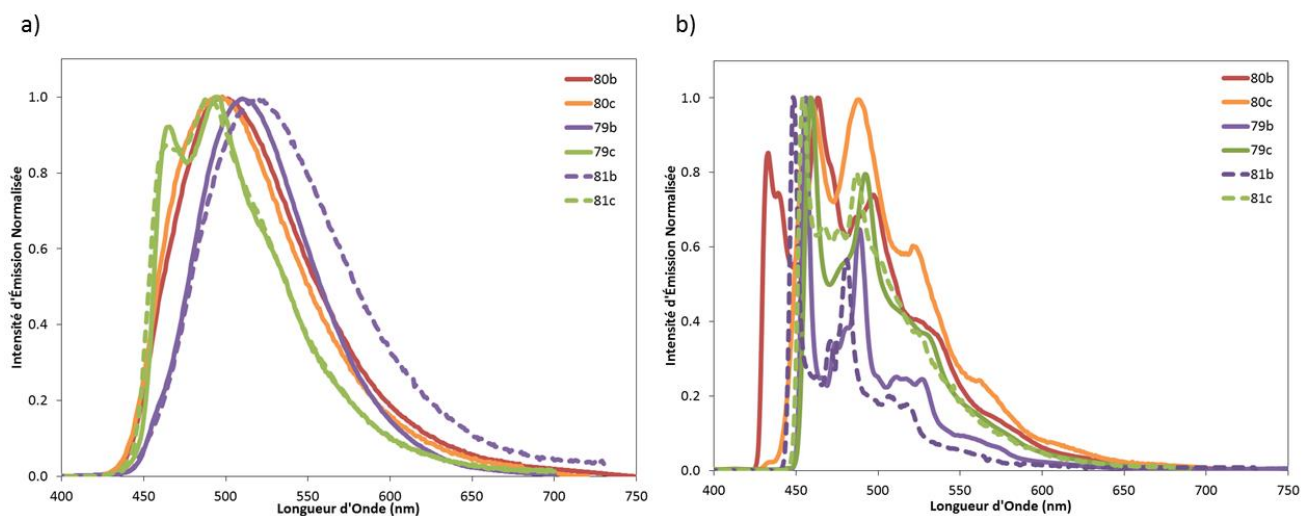


Figure 49. Spectre d'émission des complexes **79b-c**, **80b-c** et **81b-c** a) en solution dans l'ACN à 298 K et b) en solution dans un mélange de MeOH et d'EtOH (1 : 1) à 77 K.

Tableau 13. Propriétés photophysiques des complexes **79b-c**, **80b-c** et **81b-c**.^a

	Absorbance 298 K (nm); [Absorptivité molaire (x10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹)]	λ_{\max} (nm)		Φ (%) ^d		Temps de vie		k_r (x10 ⁵ s ⁻¹)	k_{nr}	
		77 K ^{b,c}	298 K ACN ^c	298 K CHCl ₃ ^c	N ₂	Air	77 K (μ s) ^b			298 K (ns)
80b	230 [6.61]; 295 [2.04]; 305 [1.90]; 385 [0.11]	433 [0.85]; 463 [1.00]; 497 [0.74]; 530 [0.38]; 575 [0.13]	498	491	74	4.9	4.23	1.20	6.1	2.2
80c	225 [7.19]; 260 [6.81]; 290 [4.44]; 349 [0.97]	459 [1.00]; 488 [0.99]; 521 [0.60]; 560 [0.51]; 615 [0.18]	495	487	47	0.4	11.8	6.18	0.8	0.9
79b	250 [5.60]; 260 [5.36]; 295 [2.02]; 305 [2.12]; 360 [0.64]; 425 [0.07]	456 [1.00]; 488 [0.65]; 511 [0.25]	512	521	76	3.7	6.48	1.19	6.4	2.0
79c	265 [6.99]; 300 [3.69]; 355 [1.26]; 455 [0.03]	459 [1.00]; 492 [0.80]; 525 [0.37]	466 [0.92]; 494 [1.00]; 525 [0.63]	464 [1.00]; 495 [0.96]; 525 [0.54]	74	0.6	4.66	3.13	2.3	0.8
81b	245 [5.37]; 295 [2.68]; 360 [0.60]; 375 [0.45]; 445 [0.03]	448 [1.00]; 481 [0.57]; 507 [0.20]	519	516	78	4.6	5.02	1.35	5.7	1.7
81c	265 [6.94]; 295 [4.32]; 355 [1.29]; 450 [0.03]	454 [1.00]; 487 [0.80]	464 [0.87]; 490 [1.00]	461 [1.00]; 490 [1.00]	73	0.7	4.34	3.69	2.0	0.7

a) Toutes ces mesures ont été effectuées en solution dans l'ACN mis à part certaines exceptions identifiées conséquemment. **b)** Mesures effectuées dans un mélange de MeOH et d'EtOH (1 : 1) à 77 K. **c)** Les valeurs entre crochets réfèrent aux intensités relatives des bandes d'émission. **d)** Mesures effectuées en utilisant le sulfate de quinine en solution dans H₂SO₄ 0.5 M comme standard ($\Phi = 55\%$)¹⁷⁷ et le [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ dans l'ACN comme standard interne ($\Phi = 9.5\%$ et 1.8% en solution désaérée et aérée, respectivement).²⁰

Les spectres d'émission à 298 K (**Figure 49 a**) des complexes contenant le ligand dtBubpy sont tous larges et dénués de structure avec des λ_{\max} situées à 498, 512 et 519 nm respectivement. Basée sur l'assignation effectuée au précédent chapitre concernant les complexes **79b** et **80b**, l'origine de la luminescence de **81b** est une transition de type ^3CT . L'incorporation du groupe méthyle entre les structures **79b** et **81b**, cause un léger déplacement bathochromique de l'émission de 263 cm^{-1} . Cet écart diminue cependant quelque peu lorsque l'introduction du groupe méthyle est évaluée en comparant les complexes **79c** et **81c** où un déplacement vers le rouge plus faible de 165 cm^{-1} a été mesuré. Lorsque le ligand auxiliaire dmabpy est utilisé, le spectre d'émission du complexe **80c** est toujours de forme gaussienne alors que l'émission des complexes **79c** et **81c** comporte des bandes structurées. Leurs λ_{\max} sont de 495, 494 et 490 nm respectivement pour les complexes **80c**, **79c** et **81c** et des bandes importantes en intensité se situent à 466 et 464 nm pour les deux derniers complexes. Le spectre d'émission du complexe **80c** est remarquable, car la majorité des complexes d'Ir(III) émettant à des énergies similaires ont des spectres d'émission structurés, causés par des transitions ^3LC comme c'est le cas pour les luminophores **79c** et **81c**. La pureté chromatique de ces émissions structurées est moindre comme il en a déjà été question précédemment. Le complexe **80c** émettrait donc via une transition de nature ^3CT et cette hypothèse est supportée par le déplacement hypsochromique de 494 cm^{-1} , que subit le λ_{\max} d'émission lorsque la mesure est effectuée dans le chloroforme au lieu de l'ACN. Cet effet de solvatochromisme n'a pas été observé pour les complexes **79c** et **81c**. Le complexe **80c** se distingue des émetteurs **79c** et **81c**, par l'absence de déplacement vers le bleu lorsque l'on compare les complexes contenant des ligands dtBubpy et dmabpy. Un déplacement de 1928 et 2284 cm^{-1} a été observé en passant des complexes **79b** à **79c** et de **81b** à **81c** respectivement, alors que le déplacement calculé entre les structures **80b** et **80c** n'est que de 122 cm^{-1} . Cependant, une observation similaire a été effectuée en comparant les données d'émission des complexes $[(\text{dFppz})_2\text{Ir}(\text{dtBubpy})](\text{PF}_6)$ et $[(\text{dFppz})_2\text{Ir}(\text{dmabpy})](\text{PF}_6)$ qui ont des λ_{\max} de 495^{142} et 493^{169} nm respectivement donnant un déplacement de 82 cm^{-1} .

Les complexes **80b-c**, **79b-c** et **81b-c** montrent tous une progression vibrationnelle dans leurs spectres d'émission à 77 K (**Figure 49 b**) et impliquent donc tous une transition avec un caractère majoritairement ^3LC à cette température. Cependant, dans le cas des complexes **80b-c**, un petit déplacement rigidochromique a été calculé, soit 3014 et 1584 cm^{-1} pour les structures **80b** et **80c** respectivement, indiquant qu'une contribution d'une transition ^3CT est aussi présente. Au contraire,

l'absence d'un tel rigidochromisme pour les autres complexes démontre que les transitions radiatives dominantes sont de nature ^3LC .

Les mesures de rendement quantique effectuées sur tous les luminophores inclus dans ce chapitre montrent une luminescence intense avec des Φ variant entre 74 et 78 %, à l'exception du complexe **80c** dont la valeur est un peu plus faible et se situe à 47 %. Les temps de vie des états excités de ces complexes sont relativement longs et varient de 1.19 à 6.18 μs , la plus longue valeur ayant été mesurée pour la structure **80c**. Le faible rendement quantique de ce dernier peut donc être expliqué par une importante diminution, environ 7 fois comparée au complexe **80b**, de la constante radiative. Basée sur les données que nous avons recueillies et sur les données présentes dans la littérature pour les complexes **79b-c** et **81b-c**, il a été possible de conclure que l'introduction d'un groupement méthyle n'influencait que faiblement les propriétés de ces luminophores. Les complexes de la série dtBubpy possèdent tous des temps de vie très similaires, par exemple à 298 K ils sont de 1.20, 1.19 et 1.35 μs pour les complexes d'iridium **80b**, **79b** et **81b**. À 77 K, les complexes **79c** et **81c** ont des temps de vie de 4.66 et 4.34 μs , alors que celui de **80c** est beaucoup plus long (11.8 μs). En observant ces valeurs, il est possible de soutenir les hypothèses selon que **80b-c**, **79b** et **81b** émettent via des transitions majoritairement ^3CT tandis des transitions ^3LC expliquerait la luminescence des complexes **79c** et **81c**.

Finalement, la sensibilité de ces luminophores vis-à-vis de l'oxygène a été évaluée en effectuant les mesures de rendement quantique en solution aérée. Les complexes avec le ligand dmabpy ont démontré une plus grande sensibilité avec des valeurs de Φ de l'ordre de 0.4 à 0.7 %, alors que pour les complexes avec le ligand auxiliaire dtBubpy, les valeurs oscillent entre 3.7 et 4.9 %. Ces valeurs plus élevées peuvent être rationalisées par l'augmentation de l'encombrement stérique créé par les fonctions *tert*-butyl comparée à la fonction N,N-diméthylamine. L'augmentation du caractère LC peut aussi être invoquée pour expliquer la diminution constatée dans le cas des ligands dmabpy. Les OM impliquées dans ce type de transition étant situées exclusivement sur le ligand auxiliaire, celles-ci sont donc plus exposées et peuvent ainsi interagir avec une molécule de solvant, d'oxygène ou une impureté, car ces OM sont situées surtout dans la sphère extérieure du complexe. À l'opposé, les orbitales moléculaires impliquées dans une transition CT sont situées principalement sur les deux types de ligands, ainsi que sur le métal qui est lui isolé au cœur du complexe. Ces OM isolées au centre de la sphère de

coordination sont beaucoup moins susceptibles d'entrer en collision ou d'interagir électroniquement avec des impuretés.

3.4 Caractérisation électrochimique des complexes.

Les propriétés électrochimiques ont été déterminées pour cette série de complexes. Certaines ont déjà été rapportées au chapitre précédant, mais elles ont tout de même été mesurées à nouveau et sont citées ici à titre de comparaison. Les propriétés électrochimiques des complexes **80b** et **80c** ont déjà été rapportées dans un article de la littérature auquel j'ai contribué.¹⁷³ Les voltampérogrammes correspondant à ces analyses peuvent être retrouvés à l'Annexe 3.

Tous les potentiels d'oxydation mesurés ont démontré un caractère réversible. Il est normalement accepté que ces processus aient lieu au centre métallique et sur les ligands cyclométalliques. Dans tous les cas, le changement de dtbubpy à dmabpy a pour conséquence un déplacement anodique du potentiel d'oxydation et une déstabilisation d'environ 170 mV de la HOMO a été observée en utilisant un ligand plus riche en électrons. Une déstabilisation similaire, mais moins importante, avait aussi été remarquée au chapitre précédent lors du remplacement des ligands bpy par dtBubpy, soit d'environ 28 mV. Il avait alors été suggéré que l'utilisation d'un ligand plus riche en électrons pouvait causer, via son interaction avec le centre métallique, une plus grande déstabilisation. Considérant la magnitude de la déstabilisation engendrée par l'utilisation des ligands auxiliaires aminés, il est possible qu'un facteur supplémentaire contribue à cet effet, tel qu'une contribution accrue des ligands dmabpy aux OM formant la HOMO. Les potentiels d'oxydation des complexes **79b** et **81b** sont similaires, tout comme ceux des complexes **79c** et **81c** et l'introduction de groupes méthyles n'influencent donc en rien l'énergie de la HOMO.

Tableau 14. Propriétés électrochimiques des complexes **79b-c**, **80b-c** et **81b-c**.^a

	Oxydation		$\Delta E_{\text{red-ox}}$ (V)	Réduction	
	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)		$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)
80b	1.61	100	3.10	-1.49	67
80c	1.42	72	3.24	-1.82	67
79b	1.51	98	2.94	-1.42	74
79c	1.35	70	3.12	-1.77	63

81b	1.53	64	2.97	-1.44	61
81c	1.36	62	3.14	-1.78	63

a) Les expériences de voltampérométrie cyclique ont été effectuées à 100 mV/s dans une solution 0.1 M de TBAPF₆ dans l'ACN en utilisant une électrode de travail de platine (fil), une contre électrode de carbone vitreux et le couple Ag/Ag⁺ comme pseudo-référence. Le ferrocène a été utilisé comme standard interne et toutes les valeurs sont rapportées vs SCE (Fc/Fc⁺ = 0.40 V vs SCE dans l'ACN).⁹⁵ Tous les processus sont assumés être soit réversible ou quasi-réversible mis à part certaines exceptions identifiées conséquemment.

En comparant les potentiels de réduction pour les deux séries de ligands auxiliaires différents, il a été possible d'affirmer que ce processus est bel et bien localisé sur les ligands auxiliaires. Les complexes contenant un ligand dtBubpy ont un E_{red} d'approximativement -1.45 V tandis que pour ceux comportant le dmabpy sont plutôt réduit à un potentiel d'environ -1.79 V. L'écart énergétique, ΔE_{red-ox}, pour **80c** est plus grand que celui de **79c**, 3.24 vs 3.12 V. Cependant, la corrélation entre l'augmentation de ΔE_{red-ox} et l'incorporation de ligand aryl-1,2,3-triazole a déjà été montrée précédemment. Cette différence d'énergie est d'ailleurs plus grande que celle mesurée sur le complexe [(dFppz)₂Ir(dmabpy)]PF₆, qui est de 3.19 V.¹⁶⁹

3.5 Analyse des données de modélisation moléculaire.

Dans le but de mieux comprendre les différents effets qui ont été relevés au cours des sections précédentes, des calculs de modélisation moléculaire DFT et TDDFT ont été effectués et ces résultats seront analysés au cours de cette section.

Tout au long des recherches menées au cours de cette thèse, différentes méthodologies ont été utilisées afin d'effectuer des calculs de modélisation moléculaire. Cependant, au cours de ce chapitre, les méthodes B3LYP et UB3LYP ont été utilisées pour optimiser les états singulets et triplets respectivement, en appliquant une *fonction de base orbitale* « en couche » utilisant la méthode SBKJC-VDZ pour l'iridium, 6-31G* pour les atomes liés à l'iridium et finalement 3-21G* pour tous les autres atomes. Tous les détails expérimentaux concernant cette méthode sont rapportés à l'Annexe 3,

cependant les données générées par cette méthode ne peuvent pas être comparées avec celle des chapitres précédents.

La composition des orbitales moléculaires peut être observée basée sur les données fournies en annexe, tandis qu'un diagramme d'énergie de ces orbitales pour les différents complexes se retrouve à la **Figure 50**. Pour tous les complexes, la HOMO est composée majoritairement d'orbitales situées sur les ligands C^N et sur l'Ir. Cependant, dans le cas des complexes contenant le ligand dmabpy, une petite contribution variant de 11 à 21 % provient aussi de ce ligand. Cette contribution pourrait être responsable de la grande déstabilisation du potentiel d'oxydation de ces complexes comme il a été mentionné précédemment. Alors que les complexes **80b**, **79b** et **81b** possèdent des HOMO-1 et HOMO-2 similaires à leurs HOMO, ce n'est pas le cas pour les complexes **80c**, **79c** et **81c** où ces orbitales sont maintenant situées sur le ligand auxiliaire. La différence d'énergie entre les orbitales HOMO et HOMO-1 est beaucoup plus grande dans le cas des complexes portant les ligands dtBubpy, de 0.29 à 0.46 eV, que pour les complexes **80c**, **79c** et **81c**, entre 0.07 et 0.12 eV. La nature de la LUMO et de la HSOMO est dans tous les cas la même et est située sur le ligand auxiliaire. L'observation des orbitales vacantes s'avère très révélatrice. L'orbitale LUMO+1 est située sur le ligand N^N dans le cas du complexe **80b**, alors que pour tous les autres, c'est les ligands C^N qui contrôlent majoritairement cette orbitale. La nature différente de cette orbitale pourrait expliquer pourquoi le complexe **80b** a un fort caractère CT car les deux premières transitions électroniques possibles auraient un caractère majoritairement CT (LUMO→HOMO et LUMO+1→HOMO) alors que des transitions LC (LUMO+1→HOMO) seraient accessibles pour les autres complexes. Cet argument peut sembler en contradiction avec l'hypothèse émise plutôt basée sur les données expérimentales, concernant la luminescence du complexe **80c** qui posséderait un caractère ³CT. Cependant, ce n'est probablement pas le cas, car le $\Delta E_{\text{LUMO-LUMO+1}}$ est beaucoup plus petit dans ce cas que pour les complexes **79c** et **81c**, soit de 0.61, 0.16 et 0.21 eV respectivement pour les complexes **80c**, **79c** et **81c**. La différence plus faible dans le cas de ces deux derniers complexes faciliterait le mélange de ces orbitales et comme on pourra le voir dans les calculs de TDDFT, cela donnera lieu à un mélange plus grand des états excités.

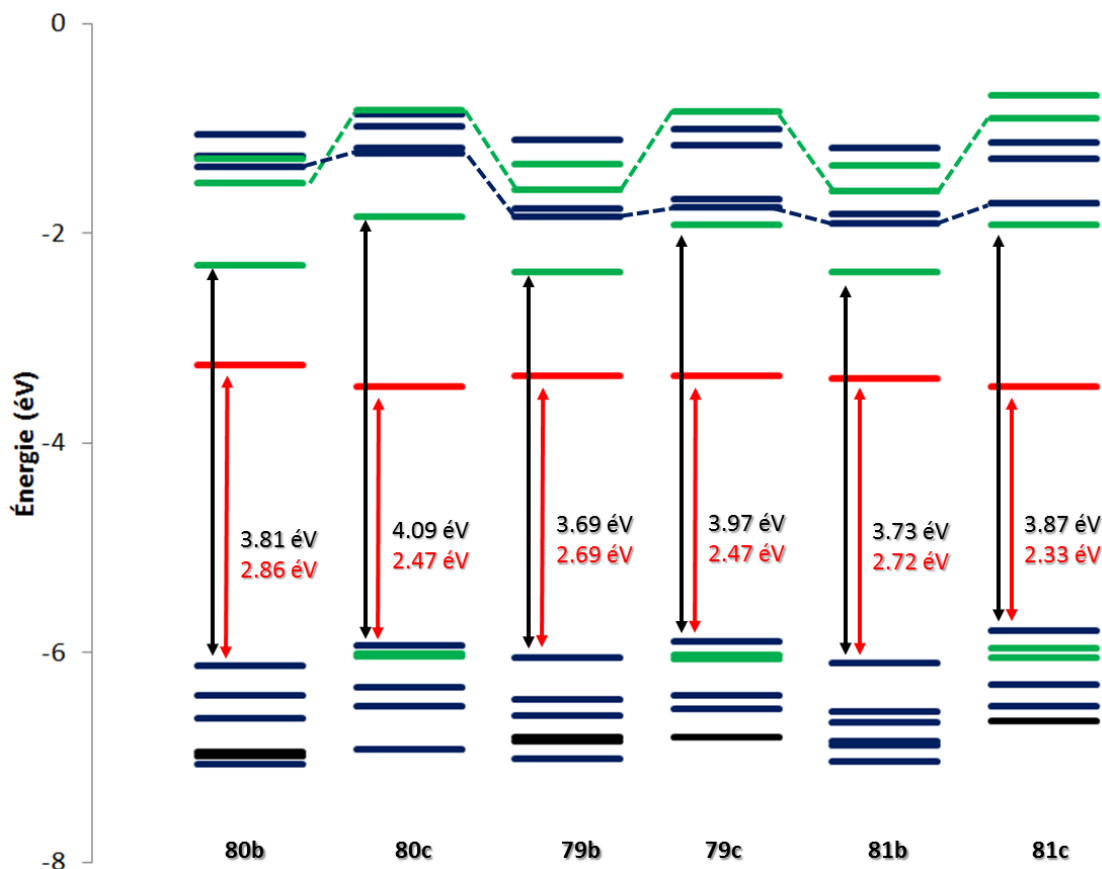


Figure 50. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires des complexes **80b-c**, **79b-c** et **81b-c**. La coloration **verte**, indique une orbitale qui est principalement située sur le ligand auxiliaire, **bleu** sur les ligands cyclométalliques, **noir** un mélange de plusieurs contributions et en **rouge** la HSOMO.

De façon générale, la tendance qui a été observée pour le $\Delta E_{\text{red-ox}}$, est respectée en observant le $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. L'utilisation des unités 1,2,3-triazole comme homologue des groupes pyridines a pour effet d'augmenter l'écart énergétique en déstabilisant la HOMO, mais de façon plus importante la LUMO. Même si une méthodologie de modélisation moléculaire différente avait été utilisée, ce même effet avait été remarqué au cours du précédent chapitre. Le $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ varie très peu lorsque l'on compare les trois complexes avec les ligands dtBubpy. Le remplacement de ce ligand par le dmabpy cause dans tous les cas, un agrandissement du $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, cependant, ceci est contrebalancé par une stabilisation énergétique de l'orbitale HSOMO se traduisant en une diminution du gap HSOMO-HOMO. En comparant l'énergie de la HSOMO relativement à la LUMO par le $\Delta E_{\text{HSOMO-LUMO}}$, cette stabilisation devient apparente, car le $\Delta E_{\text{HSOMO-LUMO}}$ est d'environ 1.0 eV pour les complexes **80b**, **79b** et **81b** tandis qu'il est de 1.62, 1.50 et 1.54 eV pour les complexes **80c**, **79c** et **81c**. Cette stabilisation de la HSOMO peut expliquer le manque de déplacement vers le bleu de la phosphorescence du complexe **80c** et elle

peut être expliquée par la présence des atomes d'azote possédant un doublet d'électrons libres. Le rôle de ces doublets libres afin de faciliter le croisement inter-système est connu via la formation d'une espèce où l'orbitale n , à moitié remplie, est très électrophile et favorise la transition électronique de nature $^1n, \pi^* \rightarrow ^3\pi, \pi^*$.^{4,178} Ce type de transition impliquant des électrons n est impossible pour le ligand dtBubpy.

Une bonne correspondance a été remarquée entre les spectres d'absorption expérimentaux et ceux calculés par TDDFT (voir **Tableau 15** et l'Annexe 3). Les données obtenues lors de ces calculs corroborent avec ceux obtenus au cours du chapitre 2, même si la méthode de calcul utilisée est différente. Aussi, les résultats obtenus pour le complexe **81b** sont similaires à ceux obtenus pour **79b** et l'introduction d'un groupe méthyle sur le ligand C^N n'a donc pas une grande influence. Dans tous les cas, les transitions les plus faibles en énergie, HOMO \rightarrow LUMO sont très faibles en intensité, ceci étant dû à un mauvais recouvrement orbitaire, considérant leurs natures 1LLCT avec une faible contribution 1MLCT . Pour le complexe **80c**, la prochaine transition permise, S_2 , est une transition $^1LC_{N^{\wedge}N} / ^1ILCT_{N^{\wedge}N}$, alors que pour **79c** et **81c**, il s'agit d'une transition $^1LC_{C^{\wedge}N} / ^1ILCT_{C^{\wedge}N}$. Finalement, pour **80c**, la transition suivante en importance, S_8 , possède un caractère $LLCT_{N^{\wedge}N \rightarrow C^{\wedge}N}$, alors que pour **79c** et **81c**, cette transition correspond aux états S_8 et S_6 respectivement. Pour ces deux derniers complexes, une transition plus importante en intensité est présente aux états S_4 et S_3 respectivement et correspond à la transition $^1LC_{N^{\wedge}N} / ^1ILCT_{N^{\wedge}N}$ observée à l'état S_2 pour le complexe **80c**.

Deux hypothèses peuvent être formulées en analysant les données fournies par la TDDFT. Premièrement, les complexes contenant des ligands cyclométalliques à base de pyridine, possèdent beaucoup plus de transition avec un caractère 1LC que les complexes à base d'aryl-1,2,3-triazole. Pour les premiers, des transitions 1LC basées sur les ligands cyclométalliques et d'autres situées sur le ligand auxiliaire ont été observées alors que pour **80b-c** seulement les transitions $^1LC_{N^{\wedge}N}$ ont de l'importance. Deuxièmement, cette différence découle du fait que les orbitales π^* situées sur les ligands cyclométalliques sont plus hautes en énergie lorsque les unités 1,2,3-triazoles sont utilisées comme ligand de coordination que dans le cas des fonctions pyridines. C'est d'ailleurs ces orbitales π^* , hautes en énergie, qui sont responsables en quelque sorte du déplacement hypsochromique de l'émission lorsque les aryl-1,2,3-triazoles sont utilisés comme ligands cyclométalliques.

Tableau 15. Principales transitions prédites par TDDFT pour les complexes **80c**, **79c** et **81b-c**.

	État	λ (nm)	Énergie (eV)	Force de l'oscillateur	Principales orbitales impliquées ^a	Nature de la transition
80c	S_1	359	3.45	0.0015	HOMO \rightarrow LUMO (96 %)	LLCT _{C[^]N[^]\rightarrowN[^]N}
	S_2	345	3.59	0.2554	HOMO-1 \rightarrow LUMO (97 %)	LC _{N[^]N} / ILCT _{N[^]N}
	S_8	300	4.13	0.0204	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (89 %)	LLCT _{N[^]N\rightarrowC[^]N}
	S_{10}	295	4.21	0.0848	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (63 %)	LLCT _{N[^]N\rightarrowC[^]N}
79c	S_1	374	3.31	0.0034	HOMO \rightarrow LUMO (87 %)	LLCT _{C[^]N[^]\rightarrowN[^]N}
	S_2	369	3.36	0.0787	HOMO \rightarrow LUMO+1 (84 %)	LC _{C[^]N} / ILCT _{C[^]N}
	S_4	353	3.51	0.2724	HOMO-1 \rightarrow LUMO (91 %)	LC _{N[^]N} / ILCT _{N[^]N}
	S_8	333	3.73	0.1309	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (49 %) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (46 %)	LLCT _{N[^]N\rightarrowC[^]N}
81b	S_1	408	3.04	0.0004	HOMO \rightarrow LUMO (98 %)	LLCT _{C[^]N[^]\rightarrowN[^]N}
	S_2	362	3.42	0.0984	HOMO \rightarrow LUMO+1 (91 %)	LC _{C[^]N} / ILCT _{C[^]N}
	S_5	342	3.62	0.0949	HOMO-1 \rightarrow LUMO (84 %)	LLCT _{C[^]N[^]\rightarrowN[^]N}
	S_6	323	3.83	0.1188	HOMO-4 \rightarrow LUMO (82 %)	LLCT _{C[^]N[^]\rightarrowN[^]N}
81c	S_1	387	3.20	0.0016	HOMO \rightarrow LUMO (95 %)	LLCT _{C[^]N[^]\rightarrowN[^]N}
	S_2	374	3.32	0.0406	HOMO \rightarrow LUMO+1 (91 %)	LC _{C[^]N} / ILCT _{C[^]N}
	S_3	361	3.43	0.1983	HOMO-1 \rightarrow LUMO (94 %)	LC _{N[^]N} / ILCT _{N[^]N}
	S_6	334	3.71	0.1138	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (45 %) HOMO \rightarrow LUMO+2 (47 %)	LC _{N[^]N} / LC _{C[^]N}

a) Seules les contributions majoritaires sont rapportées ici et dans plusieurs cas, ces transitions sont composées d'un mélange complexe de plusieurs composantes (voir l'annexe pour toutes les données).

La déstabilisation des orbitales HSOMO ayant attiré notre attention, des calculs TDDFT sans restriction de spin ont été effectués afin de calculer les cinq transitions singulet \rightarrow triplet les plus basses en énergie. Les données correspondantes à ces calculs se retrouvent au **Tableau 16** et à l'Annexe 3. Pour les complexes **80b**, **79b** et **81b**, l'état T_1 a un caractère principalement 3 LLCT_{C[^]N[^] \rightarrow N[^]N} / 3 MLCT. Cependant, la différence d'énergie entre le premier état triplet et le second est beaucoup plus petite dans le cas des complexes à base d'unité pyridine. Par exemple, pour le complexe **79b**, il y a fort probablement un mélange important avec le T_2 et même le T_3 qui possèdent un caractère LC_{C[^]N} /

ILCT_{C[^]N} et la situation est similaire pour **81b**. Ce mélange est principalement dû à la disponibilité des orbitales LUMO+1 et LUMO+2 qui sont proches énergétiquement de la LUMO comme il a été discuté précédemment.

Tableau 16. Principales transitions T_n prédites par TDDFT pour les complexes **80b-c**, **79b-c** et **81b-c**.

	État	λ (nm)	Énergie (eV)	Principales orbitales impliquées ^a	Nature de la transition
80b	T_1	397	3.12	HOMO \rightarrow LUMO (90 %)	LLCT _{C[^]N\rightarrowN[^]N} / MLCT
	T_2	387	3.20	HOMO-10 \rightarrow LUMO (41 %)	LLCT _{C[^]N\rightarrowN[^]N} / MLCT
	T_3	368	3.37	HOMO \rightarrow LUMO+2 (29 %)	LC _{C[^]N}
	T_4	364	3.41	HOMO \rightarrow LUMO+4 (20 %)	LC _{C[^]N}
	T_5	358	3.47	HOMO-1 \rightarrow LUMO (55 %)	LLCT _{C[^]N\rightarrowN[^]N}
80c	T_1	422	2.94	HOMO-2 \rightarrow LUMO (65 %)	LC _{C[^]N} / MLCT / LLCT _{C[^]N\rightarrowN[^]N}
	T_2	417	2.97	HOMO-1 \rightarrow LUMO (90%)	LC _{N[^]N}
	T_3	366	3.38	HOMO \rightarrow LUMO+1 (26 %)	LC _{C[^]N} / ILCT _{C[^]N}
	T_4	364	3.41	HOMO \rightarrow LUMO+2 (19 %)	LC _{C[^]N} / ILCT _{C[^]N}
	T_5	364	3.41	HOMO-10 \rightarrow LUMO (30 %)	LC _{C[^]N}
79b	T_1	419	2.96	HOMO \rightarrow LUMO (63 %)	LLCT _{C[^]N\rightarrowN[^]N} / MLCT
	T_2	419	2.96	HOMO \rightarrow LUMO+1 (32 %)	LC _{C[^]N} / ILCT _{C[^]N}
	T_3	416	2.98	HOMO \rightarrow LUMO+2 (37 %)	LC _{C[^]N} / ILCT _{C[^]N}
	T_4	389	3.19	HOMO-6 \rightarrow LUMO (39 %)	LLCT _{C[^]N\rightarrowN[^]N} / MLCT
	T_5	369	3.36	HOMO-1 \rightarrow LUMO (45 %)	LLCT _{C[^]N\rightarrowN[^]N} / MLCT
79c	T_1	427	2.90	HOMO-2 \rightarrow LUMO (62 %)	LC _{C[^]N} / MLCT / LLCT _{N[^]N\rightarrowC[^]N}
	T_2	423	2.93	HOMO-1 \rightarrow LUMO (89 %)	LC _{N[^]N}
	T_3	421	2.94	HOMO \rightarrow LUMO+1 (49 %)	LC _{C[^]N} / ILCT _{C[^]N}
	T_4	418	2.97	HOMO \rightarrow LUMO+2 (38 %)	LC _{C[^]N} / ILCT _{C[^]N}
	T_5	372	3.33	HOMO \rightarrow LUMO (57 %)	LLCT _{C[^]N\rightarrowN[^]N} / MLCT / LC _{C[^]N}

a) Seules les contributions majoritaires sont rapportées ici et dans plusieurs cas, ces transitions sont composées d'un mélange complexe de plusieurs composantes (voir l'Annexe 3 pour toutes les données).

L'utilisation du ligand dmabpy riche en électrons cause aussi une faible différence d'énergie entre les états T_1 et T_2 , comme il est possible d'observer en comparant les transitions des complexes **80b** et **80c**. Dans ce dernier cas, l'état T_1 est un mélange complexe de contributions menant à une transition avec un caractère mixte ${}^3\text{LC}_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} / {}^3\text{MLCT} / {}^3\text{LLCT}_{\text{C}^{\wedge}\text{N} \rightarrow \text{N}^{\wedge}\text{N}}$. L'état T_2 presque isoénergétique au T_1 , a quant à lui un caractère ${}^3\text{LC}_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$ et donc l'émission de ce complexe serait due à un mélange d'état ${}^3\text{LC}$ et ${}^3\text{CT}$. Lorsque les complexes **79b** et **79c** sont comparés, il est possible d'observer dans ce cas aussi l'apparition d'une transition ${}^3\text{LC}$ située sur le ligand auxiliaire et cette dernière n'était pas présente lorsque le ligand dtBubpy était utilisé. La présence de cette nouvelle transition est donc bel et bien due à l'utilisation d'un ligand riche en électrons qui déstabilise fortement les orbitales $\pi^*_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$ jusqu'au niveau HOMO-1 et HOMO-2 et les rends ainsi plus disponible pour effectuer des transitions électroniques.

Le caractère marqué ${}^3\text{LC}$ pour le complexe **79c** comparé à **80c** est expliqué par la différence d'énergie beaucoup plus grande entre les états T_2 et T_3 pour ce dernier que pour le premier. En fait, pour **79c**, les quatre premiers états triplets sont quasi isoénergétiques, possèdent tous un caractère ${}^3\text{LC}$ et ont donc tous la possibilité de participer aux voies radiatives de ce complexe.

Afin d'affiner l'assignation de l'état excité responsable de la phosphorescence, l'analyse de la densité de spin à l'état triplet et la comparaison des moments dipolaires à l'état fondamental et excité a été effectuée. Pour les complexes **80b**, **79b** et **81b**, la densité de spin est principalement située sur les ligands cyclométalliques et auxiliaires avec quelques contributions du métal, ce qui illustre bien le caractère de ${}^3\text{CT}$ du ligand $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ au ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$. Pour les complexes **80c**, **79c** et **81c** cette densité de spin est principalement située sur le ligand dmabpy avec quelques contributions moins importantes sur le centre métallique, démontrant que la transition est principalement située sur ce ligand et donc de nature $\text{LC}_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$ (**Figure 51** et Annexe 3).

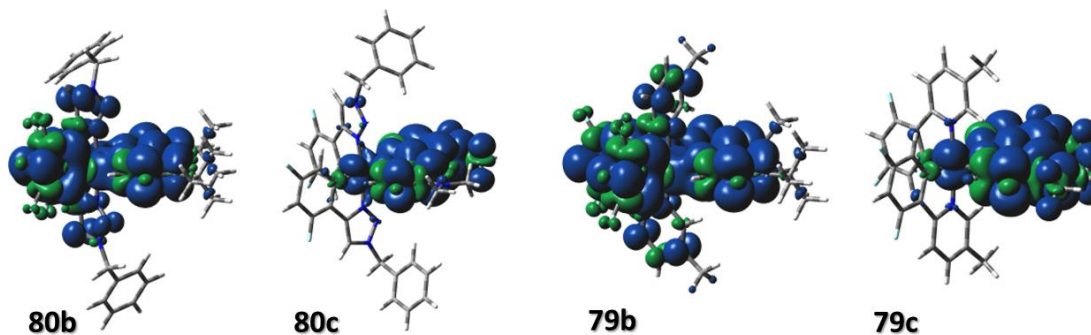
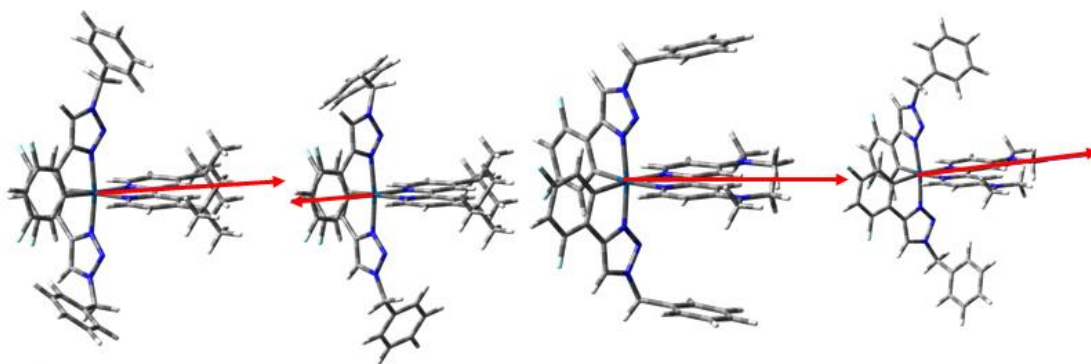


Figure 51. Représentation de la densité de spin à l'état triplet pour les complexes **80b-c** et **79-b-c**.

Il est aussi possible d'obtenir des indices quant à la nature de la transition en observant les changements d'orientation et de magnitude des dipôles présents dans les complexes à l'état singulet et triplet (**Figure 52** et Annexe 3). En ce qui concerne le complexe **80b**, la magnitude du dipôle entre le S_1 et T_1 diminue énormément et l'orientation de celui-ci change du tout au tout. Orienté au centre du ligand auxiliaire avec une force de 11,36 D, il passe à 4,96 D, mais il est maintenant orienté au centre des deux ligands cyclométalliques, illustrant ainsi le déplacement de la charge nécessaire lors d'une transition CT. Dans le cas du complexe **80c**, l'orientation du dipôle reste la même, soit au milieu du ligand dmabpy et sa magnitude subit une légère augmentation. Les mêmes conclusions peuvent être effectuées pour les complexes **79b-c** et **81b-c**.



Complexe	80b		80c	
État	S_0	T_1	S_0	T_1
Multiplicateur ^a	0.75	1.0	0.5	0.5
Magnitude (D) ^b	11.36	4.96	17.61	20.14

Figure 52. Représentation du moment dipolaire à l'état S_1 et T_1 respectivement pour les complexes **80b-c**. (La représentation visuelle a été modifiée afin de faciliter la visualisation de la flèche représentant le moment dipolaire et conséquemment, la représentation tridimensionnelle n'est pas

réaliste.) a) Le multiplicateur est un facteur multipliant la représentation du moment dipolaire par la flèche sur les images. b) La magnitude du dipôle en debye (D) est aussi rapportée.

L'analyse des données de modélisation moléculaire a donc permis de comprendre les changements au niveau électronique engendré par l'utilisation de ligand auxiliaires riches en électrons, le dmabpy, mais aussi de confirmer et comprendre le rôle des ligands aryl-1,2,3-triazole qui a été étudié au précédent chapitre. Il semble cependant que les paramètres expérimentaux et les données des calculs du complexe **80b** ne corroborent pas, l'un montrant des indices d'un état excité de nature ^3CT et l'autre ^3LC . Cependant, les calculs de TDDFT ont démontré que plusieurs états triplets (T_n) étaient quasi isoénergétiques certains étant CT et d'autre LC. Il est donc envisageable que la méthodologie de calcul utilisée sous-estime le caractère CT observé expérimentalement.

3.6 Conclusion et perspectives

Les ligands dFphtl-H et dmabpy avaient été choisis afin d'obtenir des luminophores bleus. L'absence de ce déplacement hypsochromique de l'émission pour le complexe **80c** a été expliquée. Alors que l'écart HOMO-LUMO a augmenté, une stabilisation non attendue de l'état triplet a causé une diminution de l'énergie d'émission. Cette stabilisation a été assignée à la nature des substituants NMe_2 sur les ligands auxiliaires. Tout de même, le complexe **80c** est parmi l'un des plus bleus si l'on considère son rendement quantique et son spectre d'émission dénué de structure. L'assignation de la nature de l'état excité de ce complexe a cependant été difficile.

Basées sur les données expérimentales et celles obtenues par modélisation, certaines conclusions peuvent être tirées. Le caractère ^3LC est définitivement plus fort pour les complexes **79c** et **81c** que pour **80c**, mais il n'est pas absent de ce dernier. Ce caractère ^3LC dans les complexes contenant le ligand dmabpy est dû à 1) l'utilisation d'un ligand auxiliaire riche en électrons dont les orbitales π prennent le contrôle des OM HOMO-1 et HOMO-2 du complexe et 2) la position relative des orbitales π^* des ligands cyclométalliques utilisés. En ce qui concerne le deuxième point, les ligands dFphtl-H comme dFppz-H ont démontré que leurs orbitales π^* étaient énergétique et augmentait l'écart énergétique entre la LUMO et la LUMO+1. Par exemple, le complexe $[(\text{dFppz})_2\text{Ir}(\text{dmabpy})](\text{PF}_6)$ émet via une transition de nature CT à 298 K et possède un spectre d'émission large et dénué de structure comme les complexes **80b-c**. L'utilisation de ligand cyclométallique possédant de telle orbitale π^* est

donc nécessaire dans le but d'obtenir des luminophores hautement énergétiques tout en conservant un état excité de nature CT.

CHAPITRE 4 : UTILISATION D'UNITÉS THIAZINEDIOXIDE POUR LA COORDINATION DE L'IRIDIUM (III) ET LA FORMATION DE COMPLEXES NEUTRES.

4.1 Mise en contexte du projet

Les chapitres précédents ont principalement portés sur la synthèse et la caractérisation de complexes d'iridium (III) chargés positivement afin qu'ils soient utilisés entre autres à la fabrication de LEEC. Cependant, les complexes neutres d'iridium peuvent aussi être utilisés à la fabrication de dispositifs d'affichage, mais dans ce cas, ce sont des OLED. Un deuxième aspect sur lequel les présents travaux ont été axés est l'utilisation d'hétérocycles non classiques afin de découvrir des complexes d'iridium aux propriétés innovatrices. Le projet qui sera décrit au cours de ce quatrième et dernier chapitre s'inscrira donc dans ces deux grands thèmes de recherche, soit l'utilisation de ligands non classiques afin de découvrir de nouveaux luminophores à base d'iridium.

Les congrès scientifiques représentent selon moi, l'une des plus belles facettes de la science, soit le regroupement de nombreux scientifiques, parfois jusqu'à plusieurs centaines, qui prennent le temps de partager leurs résultats et d'échanger des idées au sujet de problématiques rencontrées ou d'hypothèses formulées. Cela permet aussi de rencontrer d'autres chercheurs et d'établir des collaborations et les résultats consignés au cours de ce chapitre sont le fruit d'une collaboration avec le Pr James Wisner de l'University of Western Ontario, suite à sa rencontre lors d'un congrès.

Le principal intérêt de ce chercheur est le design, la synthèse et la caractérisation de molécules pouvant former des interactions intermoléculaires. Plus particulièrement, son groupe de recherche axe ses efforts sur des molécules contenant des fonctions thiazinedioxides (thdo) afin de générer des systèmes comportant plusieurs interactions intermoléculaires dans le but d'obtenir des brins ou des hélices. Par exemple, ce groupe a rapporté dernièrement que des molécules telles que **84**, formaient des espèces dimériques possédant une structure à double hélice (**Figure 53**).^{179,180} Les fonctions thdo ont été utilisées dans plusieurs domaines, dont la fabrication d'agents antimicrobiens,¹⁸¹ de matériaux spécialisés pour les OLED¹⁸² ou pour l'entreposage de données.¹⁸³ Cependant, si l'on s'intéresse aux interactions des fonctions thdo avec des ions, très peu de travail a été effectué à cet effet. Le groupe du Pr Wisner a rapporté la formation de pont hydrogène entre des récepteurs tels que **82** à différents anions

tels que chlorures, iodures, acétates, etc.¹⁸⁴ Dans un autre ordre d'idée, un ligand cyclométallique formant une fonctionnalité NHC dérivée de l'unité thdo, a été utilisée afin de former des complexes homoleptiques neutres de métaux de transitions, **83**.¹⁸² Cependant, très peu de détails en ce qui concerne les métaux utilisés et les propriétés de tels complexes sont rapportés à l'intérieur du brevet d'origine allemande. Constatant l'engouement naissant pour les fonctions thiazindioxide, la synthèse d'un complexe neutre de forme [(ppy)₂Ir(pythdo)] où pythdo est le 2-pyridyl-6-methyl-thiazindioxide, **85**, a été envisagée.

La majorité des résultats qui seront présentés au cours de ce chapitre a été publiée à l'intérieur d'un article récent à ce sujet.¹⁸⁵ Cet article décrit la synthèse du ligand **85** telle qu'elle a été effectuée par l'équipe du Pr Wisner. La synthèse du complexe a été effectuée par M. Romain, sous ma supervision, lors d'un stage de master 2, alors que L. Donato a participé en mesurant les propriétés photophysiques du composé **85**. Ma contribution à cet article est donc majeure, car j'ai effectué la caractérisation des propriétés optoélectroniques du complexe **84** ainsi que l'analyse de ces données conjointement avec les données de modélisation moléculaire.

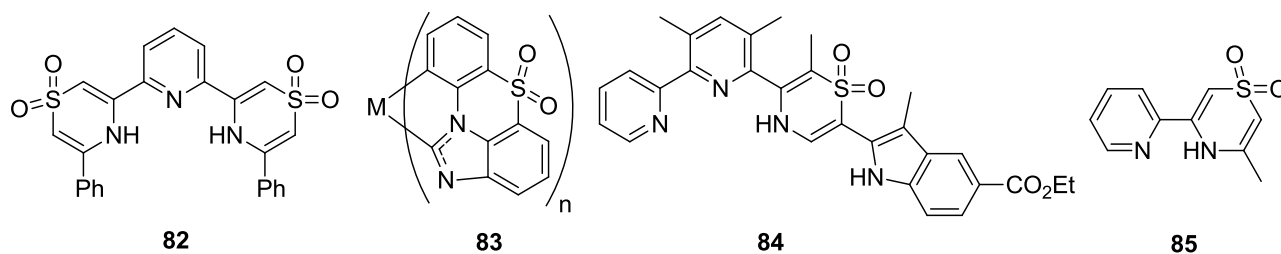


Figure 53. Exemple de structure comprenant des fonctions thiazindioxides ou des dérivés.

4.2 Synthèse du complexe

La structure du complexe ciblé, **86**, est similaire à d'autres complexes neutres existant dans la littérature tel que le complexe à base de 2-(1*H*-tetrazol-5-yl)pyridine (pytz-H), **87**, ou les complexes **67a-c**, tous synthétisés par le groupe de De Cola (**Figure 54**).¹⁴⁸ Comme les autres complexes hétéroleptiques synthétisés dans les chapitres précédant, le complexe **86** a été obtenu dans un premier temps par l'isolation du dimère [(ppy)₂Ir(μ-Cl)]₂, puis en soumettant ce dernier en condition de bris en présence du ligand **85** et d'un excès de carbonate de potassium (**Figure 54**).

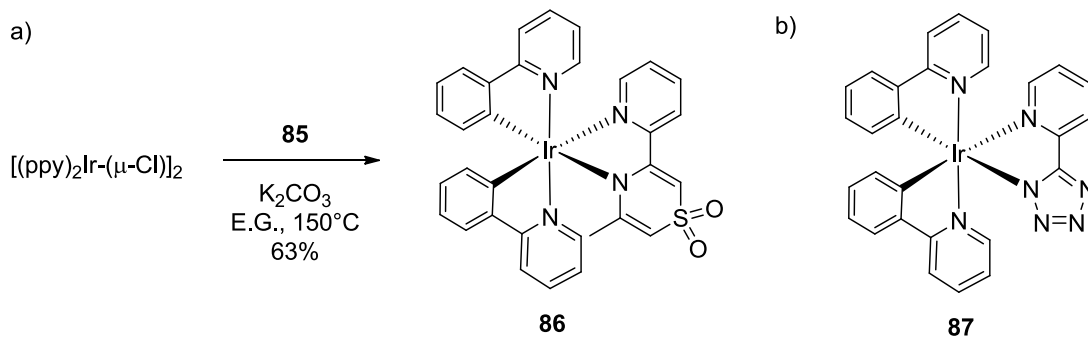


Figure 54. a) Synthèse du complexe $[(ppy)_2Ir(pythdo)]$, **86**; et b) exemple de complexe hétéroleptique neutre, $[(ppy)_2Ir(pytz)]$ (**87**), synthétisé par De Cola *et coll.*¹⁴⁸

La structure du produit isolé, suite à cette réaction, a été résolue en utilisant les données conjointes de différentes spectroscopies, soit RMN, de masse, de diffraction des rayons X, mais aussi avec l'analyse élémentaire et la chromatographie liquide (UPLC-MS). Plus particulièrement, les données de spectroscopie RMN 1H des différentes espèces tel que le ligand **85**, le dimère ainsi que celles du composé final, ont été comparées (**Figure 55**). Il a été notamment possible d'observer la disparition du proton acide sur le ligand **85**, mais la conservation de tous les autres pics correspondant à ce ligand. D'ailleurs, il a été possible de constater la perte de l'axe de symétrie C_2 , présente pour les autres complexes rapportés dans cette thèse et due à l'utilisation de ligand C_2 symétrique, ce qui n'est pas le cas pour le ligand **85**.

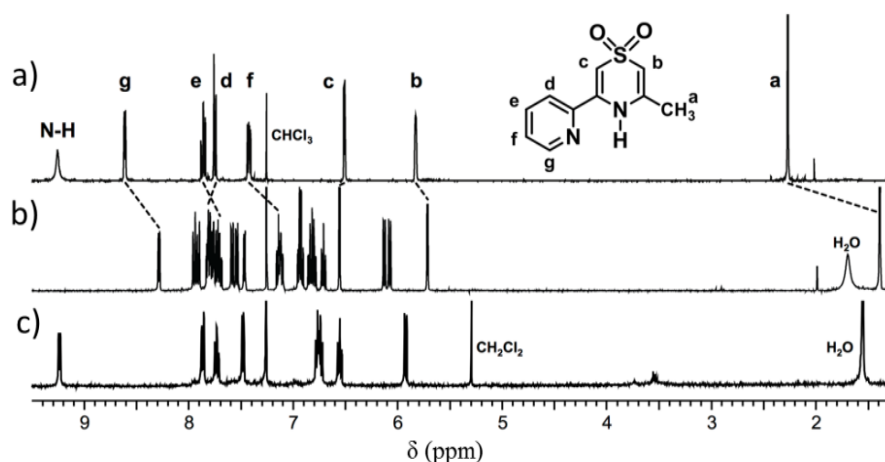


Figure 55. Spectres RMN 1H (400 MHz) des composés a) **86** ($CDCl_3$); b) **87** ($CDCl_3$) et c) $[(ppy)_2Ir-(\mu-Cl)]_2$ ($CDCl_3$).

L'obtention de cristaux du complexe **86** a cependant été révélatrice (**Figure 56** et **Tableau 17**). La configuration octaédrique déformée de l'iridium a été confirmée avec des angles de liaison entre les ligands bidentates et l'iridium de 76 et 81°, respectivement pour les ligands auxiliaires et cyclométalliques. Les atomes d'azote des ligands C^N sont en configuration relative *trans*, et toutes les liaisons formées entre le centre métallique et les différents points d'attache des ligands sont de grandeur similaire à ce qui peut être remarqué pour le complexe chargé [(ppy)₂Ir(bpy)]⁺ (*vide supra*) ou encore pour le complexe neutre **87** (**Tableau 17**). Cependant, une déformation importante du ligand pythdo a été remarquée avec un angle dièdre moyen de 12.0° entre les unités pyridine et thiazinedioxide. Cette torsion pourrait être due à la minimisation de l'encombrement stérique entre le méthyle du ligand auxiliaire et l'un des groupes phényles des ligands cyclométalliques. Cette hypothèse est soulevée, car le groupe méthyle en question a subi un déplacement chimique important de 0.97 ppm à haut champ en RMN ¹H, si l'on compare le déplacement chimique de ce méthyle dans le ligand **85** et dans le complexe **86**. Ce fort déplacement serait dû à une interaction C-H-π entre le méthyle en question et le cycle phényle du ligand C^N, dont les distances mesurées sur les structures cristallines sont de 2.825 et 3.368 Å entre les protons les plus proches et le centroïde calculé pour le cycle aromatique. Une interaction similaire entre le proton en α de l'azote de la pyridine du ligand pythdo (H_g sur la **Figure 55**) peut aussi expliquer le déplacement chimique de 0.33 ppm une fois complexé, car ce dernier se situe à une distance de 3.006 Å du centroïde calculé pour le cycle phényle du ligand C^N adjacent. Étonnamment, en analysant les données pour le ligand pytz-H et le complexe **87**, une différence de déplacement chimique beaucoup plus grande de 1.08 ppm a été calculée entre le proton en α de l'azote de la pyridine. Toutefois, une distance plus grande, 3.20 Å, entre ce proton et le centroïde calculé du groupe phényle adjacent a été mesurée dans la structure cristalline du complexe **87**.¹⁴⁸

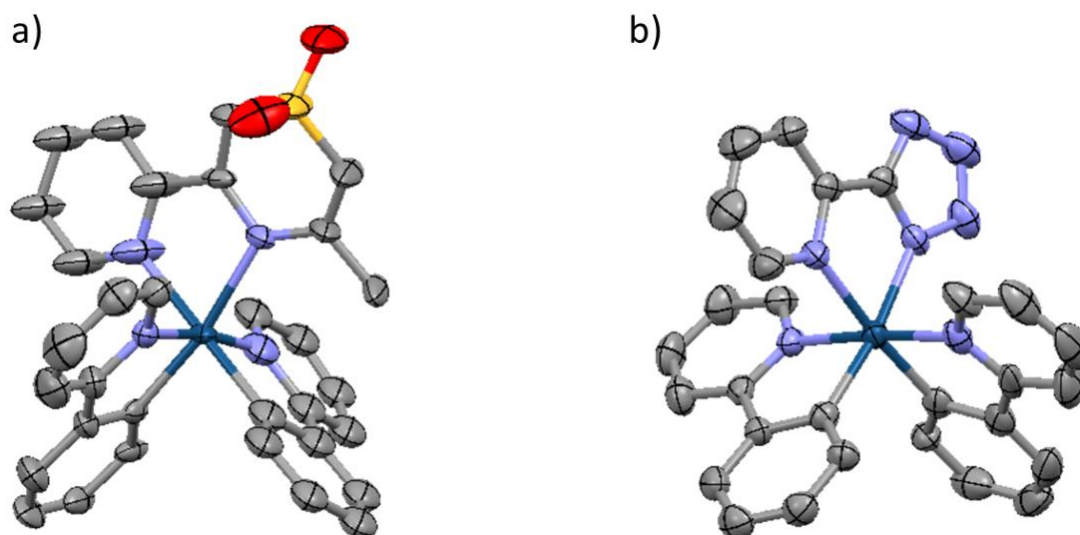


Figure 56. Structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X des complexes a) **86**; et b) **87**

Tableau 17. Comparaison des données structurales pour les structures cristallines et calculées du complexe **86** et pour la structure cristalline du complexe **87**.

Complexes Paramètres	[(ppy) ₂ Ir(pythdo)], 86				[(ppy) ₂ Ir(pytz)], 87			
	Structure Cristalline	État <i>S</i> ₀ calculé	Erreure relative (%)	État <i>T</i> ₁ calculé	Structure Cristalline ¹⁴⁸			
Ir-N _{py} N [^] X (Å)	2.137	2.190	2.5	2.164	2.162			
Ir-N _X N [^] X (Å)	2.194	2.246	2.4	2.198	2.141			
Ir-N _{py} C [^] N (Å)	2.046	2.078	1.6	2.077	2.048			
Ir-C _{Ph} C [^] N (Å)	2.008	2.028	1.0	2.035	2.013			
Angle N-Ir-X (°)	75.9	74.8	1.4	76.4	76.9			
Angle N-Ir-C (°)	80.5	80.3	0.2	80.3	80.4			
Torsion N [^] X (°) ^a	12.0	21.7	80.8	5.5	3.5			
Torsion X-S (°) ^b	10.2	9.7	13.6	15.1	44.2 ^c	0.0	24.7	-

a) L'angle de torsion mesuré ici, fait référence à la valeur moyenne entre l'angle N_{py}-C-C-N_{thdo} et l'angle C_c-C-C-C_d (voir la **Figure 55** pour la numérotation des atomes). b) Les angles de torsion mesurés ici sont à l'intérieur du cycle thdo (S_{thdo}-C-C-N_{thdo}) et correspondent au repliement de l'atome de soufre par rapport au cycle thdo. c) L'erreur relative a été calculée sur la moyenne des deux angles.

4.3 Analyse des données de modélisation moléculaire

Exceptionnellement, les données de modélisation moléculaire sont présentées avant de rapporter les données de mesures photophysiques et électrochimiques. Les propriétés optoélectroniques mesurées pour le complexe **86** étant difficiles à analyser, cette inversion a été effectuée afin de faciliter la compréhension du lecteur.

Les paramètres structuraux extraits de la structure cristalline obtenue pour le complexe **86**, sont généralement bien reproduits par les calculs de modélisation moléculaire effectués, avec une erreur relative maximale de 2.5 % pour la longueur des liaisons (**Tableau 17**). La déformation du ligand pythdo est aussi observée à l'état fondamental optimisé et elle est légèrement surévaluée comparée à celle observée dans la maille cristalline, 21.7 et 12.0° pour la première et la dernière respectivement. Les angles de torsion au sein du cycle thiazidedioxyde sont aussi légèrement surévalués, mais pas de façon inquiétante car les valeurs plus faibles obtenues à l'état solide pourraient être dû à des effets d'empilement.

Les données de modélisation prédisent plusieurs changements structuraux lors du passage à l'état excité T_1 . Premièrement, une contraction des liaisons entre le ligand auxiliaire et l'iridium est prévue tandis que les liaisons avec les ligands cyclométalliques ne semblent pas affectées. Deuxièmement, l'angle de torsion entre l'unité pyridine et thiazinedioxyde diminue significativement, de 21.7 à 5.5° et finalement, la configuration du cycle thiazinedioxyde est elle aussi changée. À l'état singulet, l'angle moyen de repliement du soufre sur le cycle lui-même est de 14.4° et le cycle a une configuration similaire à une configuration bateau (**Figure 57 c**). À l'état triplet, cette conformation est plutôt similaire à une demi-chaise. Sur la **Figure 57 d**), l'azote N_{thdo} est coplanaire avec les deux carbones de derrière, tandis que le soufre est au-dessus du plan formé par ces atomes et le carbone portant le méthyle sous ce plan. Cette conformation explique pourquoi les angles de torsion de chaque côté du soufre soient si différents.

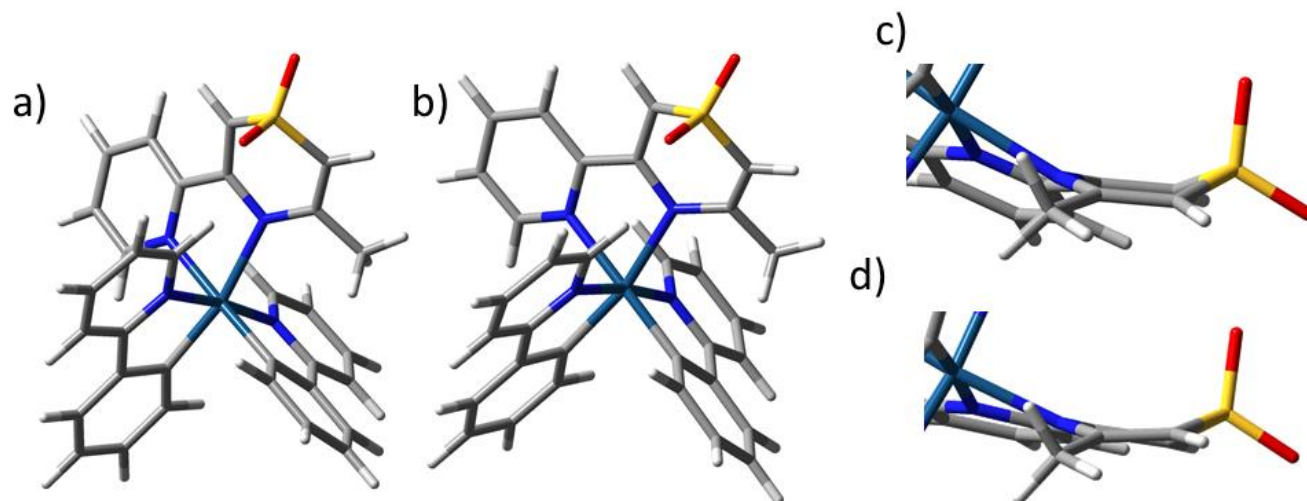


Figure 57. Structure du complexe **86** optimisée à l'état a) S_0 ; et b) T_1 . Visualisation de la configuration du cycle thiazinedioxide dans le complexe **86** à l'état a) S_0 ; et b) T_1 .

Le spectre d'absorbance UV-visible calculé par TDDFT reproduit bien les principales bandes d'absorption du spectre expérimental, tous deux en utilisant l'ACN comme solvant (**Figure 58**). Les données numériques représentant les transitions d'absorption sont résumées au **Tableau 18**. Généralement, les bandes d'absorptions à basse énergie correspondent à seulement quelques transitions électroniques relevant d'un petit nombre d'états singulets. Ceci est le cas pour plusieurs complexes similaires à **86** et pour les complexes rapportés aux chapitres 1 et 2 de cette thèse. Cependant, pour **86**, une série de transitions très proches énergétiquement sont prédites par TDDFT, en fait les sept premières transitions servent à décrire la même bande d'absorption située à 365 nm. Ces transitions possèdent des forces d'oscillateur assez similaires et sont décrites par un mélange de contributions souvent complexe, difficile à analyser et qui sont souvent très similaires.

La représentation de certaines orbitales moléculaires est rapportée sur le diagramme de Kohn-Sham (**Figure 59**), mais une description quantitative peut être retrouvée à l'Annexe 4. Les orbitales HOMO, et HOMO-1 sont distribuées majoritairement sur les ligands C^N, sur le centre métallique ainsi que sur le ligand pythdo pour la HOMO, tandis que la HOMO-2 est composée surtout d'orbitales des ligands ppy et de l'iridium. Ce qui est marquant en observant les orbitales moléculaires inoccupées, c'est le faible écart énergétique entre chacune d'elles, soit en moyenne de 0.16 eV jusqu'à LUMO+5. De plus, toutes ces orbitales sont composées en parts variables d'orbitales situées sur les ligands cyclométalliques et auxiliaires. Cette distribution des orbitales vides est remarquable comparée à tous

les autres complexes rapportés au cours des travaux traités durant cette thèse. Plusieurs complexes possédant des ligands auxiliaires non C_2 symétriques, comme c'est le cas de pythdo, ont démontré des caractéristiques similaires, mais sans toutefois que ce comportement soit généralisé.^{148,150}

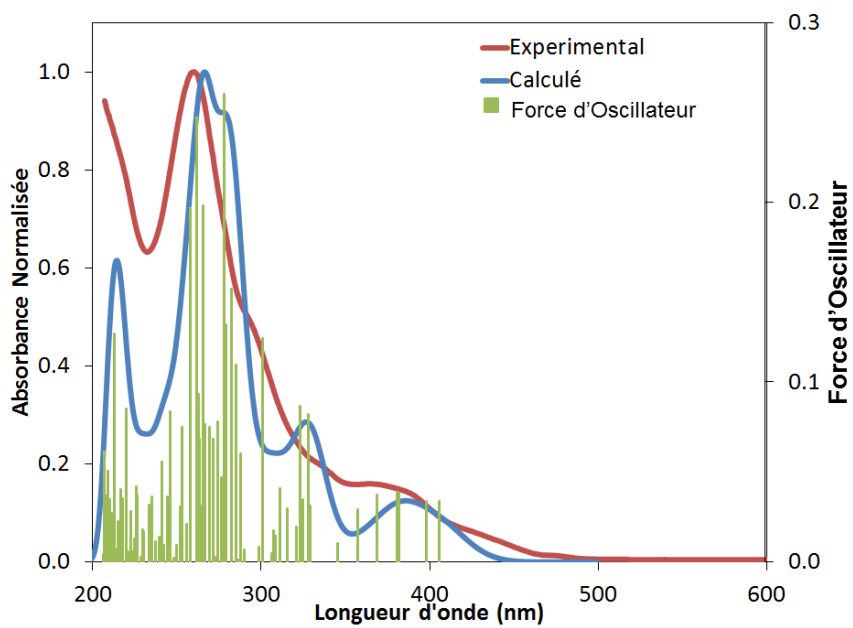
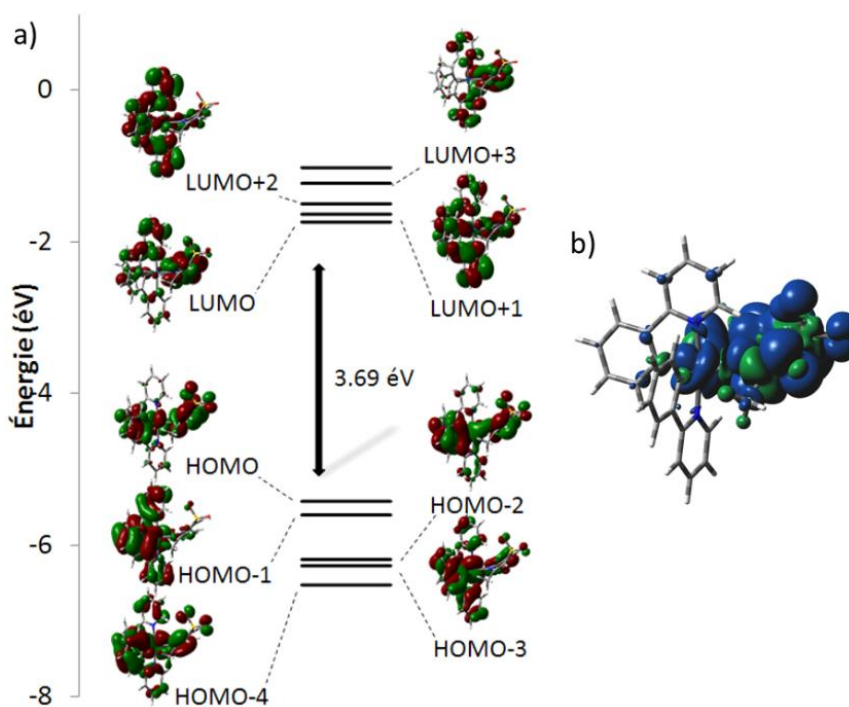


Figure 58. Spectre d'absorption expérimental en solution dans l'ACN (**rouge**), modélisé (**bleu**; LMH = 1000 cm^{-1}) ainsi que la force des oscillateurs correspondant (**vert**) du complexe **86**.

Tableau 18. Principales transitions singlets prédites par TDDFT pour le complexe **86**.

État	λ (nm)	Énergie (eV)	Force de l'oscillateur	Principales orbitales impliquées ^a	Nature de la transition
S_1	412	3.01	0.0337	HOMO \rightarrow LUMO (77 %)	LC _{pythdo} /MLCT/ILCT _{ppy}
S_2	404	3.07	0.0338	HOMO \rightarrow LUMO+1 (71 %)	LC _{pythdo} /MLCT/ILCT _{ppy}
S_3	387	3.21	0.0389	HOMO \rightarrow LUMO+2 (84 %)	LLCT/MLCT
S_4	386	3.22	0.0385	HOMO-1 \rightarrow LUMO (86 %)	ILCT _{ppy} /LC _{pythdo} /MLCT
S_5	374	3.32	0.0374	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (81 %)	ILCT _{ppy} /LC _{pythdo} /MLCT
S_6	362	3.43	0.0292	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (84 %)	ILCT _{ppy} /ILCT _{pythdo}
S_7	350	3.54	0.0103	HOMO \rightarrow LUMO+3 (96 %)	ILCT _{ppy} /LC _{pythdo}
S_8	333	3.72	0.0311	HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (56 %)	ILCT _{ppy} /LC _{pythdo} /MLCT
S_9	332	3.73	0.0817	HOMO-2 \rightarrow LUMO (38 %)	LLCT/MLCT
S_{10}	329	3.77	0.0353	HOMO \rightarrow LUMO+4 (47 %)	ILCT _{ppy} /MLCT/ILCT _{pythdo}

a) Seules les contributions majoritaires sont rapportées ici et dans plusieurs cas, ces transitions sont composées d'un mélange complexe de plusieurs composantes (voir l'annexe pour toutes les données).

**Figure 59.** a) Diagramme d'énergie de Kohn-Sham des orbitales moléculaires (HOMO-4 à LUMO+4) du complexe **86**. b) Densité de spin de l'état T_1 du complexe **86**.

Les cinq transitions singulet-triplet les plus basses en énergie ont aussi été calculées et sont rapportées au **Tableau 19**. Le premier état, T_1 , situé à 2.53 eV est décrit par la transition HOMO \rightarrow LUMO qui correspond à un état excité avec un caractère plutôt mélangé, mais avec une contribution tout de même majoritairement LC. L'état T_2 est relativement proche de ce premier état, soit à 0.24 eV supplémentaire, et l'état T_3 est presque isoénergétique avec un écart supplémentaire de seulement 0.09 eV. Il est difficile de bien analyser toutes les contributions de ces états, mais le T_2 est légèrement plus LC, alors que le T_3 a une contribution CT de type MLCT et LLCT plus grande. Finalement, les états T_4 et T_5 se situent à 0.75 et 0.79 eV au-dessus du T_3 respectivement et se caractérisent par un mélange de transition ILCT_{ppy}/LC_{pythdo}/MLCT. Chacune de ces transitions est décrite par un mélange de différentes orbitales et elles comptent tous des contributions des HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1 et LUMO+2, en différentes proportions. La participation de ces orbitales est rendue possible, car elles sont toutes très proches énergétiquement (**Figure 59 a**).

Tableau 19. Principales transitions triplets prédites par TDDFT pour le complexe **86**.

État	λ (nm)	Énergie (eV)	Force de l'oscillateur	Principales orbitales impliquées ^a	Nature de la transition
T_1	491	2.53	0	HOMO \rightarrow LUMO (59 %)	LC _{pythdo} /MLCT/ILCT _{ppy}
T_2	448	2.77	0	HOMO \rightarrow LUMO+1 (42 %)	LC _{pythdo} /MLCT/ILCT _{ppy}
T_3	433	2.86	0	HOMO \rightarrow LUMO+2 (26 %)	MLCT/llct/LC _{pythdo}
T_4	398	3.11	0	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (39 %)	ILCT _{ppy} /LC _{pythdo} /MLCT
T_5	393	3.15	0	HOMO-1 \rightarrow LUMO (46 %)	ILCT _{ppy} /LC _{pythdo} /MLCT

a) Seules les contributions majoritaires sont rapportées ici et dans plusieurs cas, ces transitions sont composées d'un mélange complexe de plusieurs composantes (voir l'Annexe 4 pour toutes les données).

Afin d'obtenir plus d'indices sur la nature de la transition responsable de la luminescence pour le complexe [(ppy)₂Ir(pythdo)]⁺, la densité de spin à l'état T_1 a été calculée (**Figure 59 b**) ainsi que les moments dipolaires à l'état fondamental et excité (**Figure 60**). La densité de spin se situe principalement sur le ligand pythdo avec certaines contributions provenant du centre métallique. Cette distribution reflète bien la distribution orbitale de la HSOMO (Annexe 4). En considérant la nature

de la HOMO précédemment décrite, il a été possible d'assigner la transition radiative à une transition de nature mixte soit ^3LC et ^3CT , mais il a été impossible de quantifier les proportions de ces deux composantes.

Un indice quant à ces proportions a pu être extrait en analysant le changement des moments dipolaires à l'état S_0 et T_1 . Il a été observé au chapitre précédent que lors d'une transition avec un caractère CT, l'orientation du moment dipolaire changeait de façon substantielle et que cela était accompagné aussi par une diminution de la magnitude du dipôle. Pour les complexes possédant une transition avec un caractère LC plus important, l'orientation et la magnitude de ce dipôle restaient plutôt constantes. Il a été possible d'observer qu'ici aussi la situation est difficile à évaluer, car l'orientation du dipôle n'est pas modifiée entre l'état S_0 et T_1 , mais il y a une petite diminution de la force du dipôle, de 14.01 à 9.30 D. Il a donc été possible de supposer que la proportion du caractère ^3LC était plus grande que celle ^3CT .

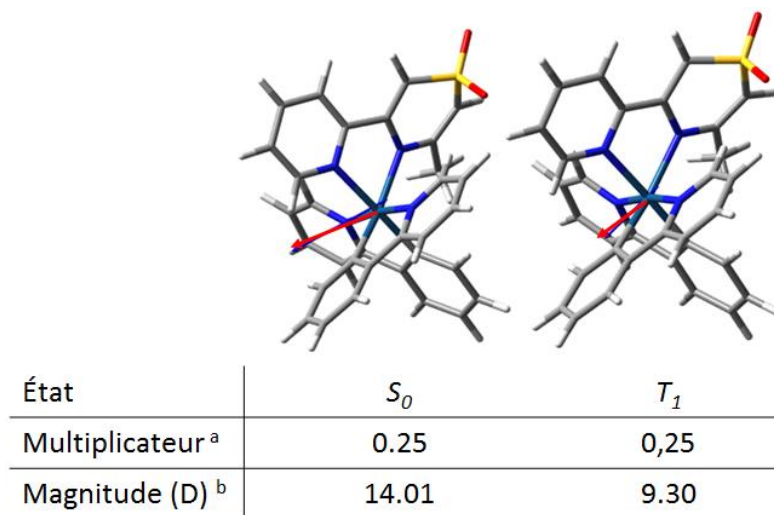


Figure 60. Représentation du moment dipolaire à l'état S_1 et T_1 respectivement pour le complexe **86**. a) Le multiplicateur est un facteur multipliant la représentation du moment dipolaire par la flèche sur les images. (La représentation visuelle a été modifiée afin de faciliter la visualisation de la flèche représentant le moment dipolaire et conséquemment, la représentation tridimensionnelle n'est pas réaliste.) b) La magnitude du dipôle en debye (D) est aussi rapportée.

L'analyse des données de modélisation moléculaire a démontré que le complexe **86** se distinguait à plusieurs niveaux comparés à plusieurs autres complexes. Premièrement, l'analyse des paramètres structuraux à l'état fondamental et T_1 a démontré qu'une restructuration importante avait lieu au niveau du ligand pythdo, principalement en ce qui concerne la configuration du cycle thdo et la conjugaison au

sein de ce ligand. Deuxièmement, le diagramme d'énergie des OM montre que plusieurs orbitales sont quasi isoénergétiques et que ces résultats complexifieraient énormément l'interprétation de la nature des transitions électroniques singulets et triplets calculées par TDDFT. Toutes ces particularités auront des conséquences importantes sur les propriétés optoélectroniques du complexe en question comme on pourra le voir dans les sections suivantes.

4.4 Analyse des données photophysiques

Des mesures photophysiques sur les composés **85** et **86** ont été effectuées et seront comparées à celle du complexe modèle **1**. Toutes ces données se retrouvent à la **Figure 61** et au **Tableau 20**. Les mesures effectuées sur le complexe **1** respectent celles qui ont déjà été rapportée dans la littérature ou au cours de cette thèse. Toutes les mesures rapportées sur ces figures ont été effectuées dans l'ACN à 298 K et dans un mélange de MeOH : EtOH (1 : 1) à 77 K. Cependant, des mesures supplémentaires ont aussi été effectuées dans le DCM, le 2-MeTHF et le mélange d'alcool, et sont disponibles à la **Figure 61** et à l'Annexe 4.

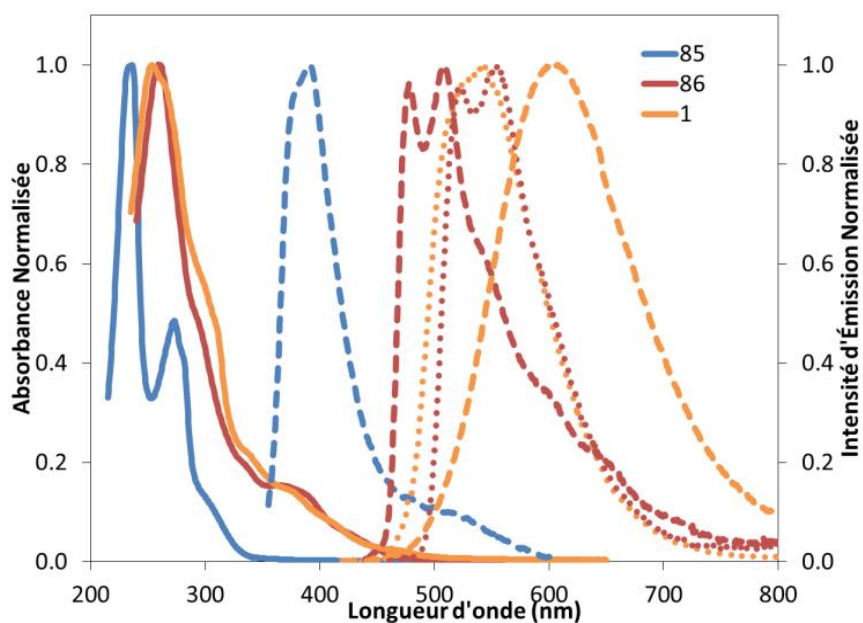


Figure 61. Spectre d'absorption dans l'ACN (ligne pleine), d'émission à 298 K dans l'ACN (ligne traitillée) et à 77 K dans le MeOH / EtOH (1 : 1) (ligne pointillée) pour le ligand **85** (bleu), le complexe **86** (rouge) et **1** (orange).

Tableau 20. Propriétés photophysiques mesurées pour les composés **85**, **86** et **1**.^a

	Absorbance 298 K (nm); [Absorptivité molaire (x10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹)]	λ_{\max} (nm)		Temps de vie		Φ (%)
		77 K ^{b,c}	298 K ^c	77 K (μ s) ^b	298 K(ns) ^d	
85	234 [0.23]; 273 [0.12]; 300 [0.03]	-	390	-	-	0.12 ^e
86	261 [4.79]; 292 [2.38]; 332 [0.97]; 365 [0.74]; 420[0.30]	430 [f]	-	-	-	
		522 [0.95]	478 [0.88]	15.1	1.75 x10 ³	
		555 [1.00]	508 [1.00]	14.8	1.93 x10 ³	1.8 ^g
		600 [0.53]	600 [0.47]	15.0	568 [78%] 53.7 [22%]	
1	255 [4.17]; 310 [1.29]; 332 [0.96]; 375 [0.60]; 420 [0.26]	542	602	4.77	275	9.3 ^g

a) Mesures effectuées en solution dans l'ACN sous atmosphère inerte. b) Mesures effectuées dans un mélange MeOH : EtOH (1 : 1) à 77 K. c) Les valeurs entre crochets réfèrent aux intensités relatives par rapport au λ_{\max} . d) Les valeurs entre crochets réfèrent aux amplitudes relatives, lorsqu'un temps de vie biexponentiel a été mesuré. e) Mesuré à 298 K en utilisant le sulfate de quinine ($\Phi_{\text{PL}} = 54.6$ % dans H₂SO₄ 0,5 M).^{177,186} f) 5.1×10^{-3} . g) Mesuré à 298 K en utilisant le [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ ($\Phi_{\text{PL}} = 9.5$ % dans l'ACN).²⁰

Le spectre d'absorption du ligand pythdo dans l'ACN, montre des bandes d'intensité moyenne à 234, 273 et 300 nm qui correspondent, vu la nature de la molécule, à des transitions π - π^* . Lorsqu'excité à 310 nm, le ligand émet de la fluorescence à 390 nm avec un faible rendement quantique de 0.12 %. Dû à cette faible intensité d'émission, il a été impossible avec l'appareillage disponible, de mesurer le temps de vie de l'état excité correspondant.

Les spectres d'absorbance des complexes **86** et **1** sont assez similaires de par leurs formes et par leurs coefficients d'absorption molaire. Basé sur les calculs TDDFT effectués (*vide supra*), les bandes à haute énergie, entre 250 et 300 nm sont principalement dues à des transitions ¹LC localisées sur les différents systèmes π des ligands. Par la suite, plus l'énergie des transitions diminue, plus la contribution d'état ¹CT tels que ¹ILCT, ¹LLCT et ¹MLCT augmente en importance. Cependant, comme il a été discuté précédemment, certaines transitions ¹LC conservent un rôle important, la transition la plus faible en énergie HOMO \rightarrow LUMO étant elle-même majoritairement ¹LC_{pythdo}. Il est aussi

important de mentionner qu'aucun effet sur le spectre d'absorption du complexe **86** n'a été constaté en fonction de la nature et de la polarité des solvants ou encore de la concentration de ce dernier.

Contrairement au spectre d'émission dénué de structure du complexe $[(ppy)_2Ir(bpy)]^+$, celui de $[(ppy)_2Ir(pythdo)]^+$ est composé de deux bandes à 480 et 510 nm, cette dernière étant le λ_{max} , suivi d'épaulements à 540 et 600 nm. Il est important de mentionner que ces mesures ont été effectuées en solution désaérée dans l'ACN. En comparant les λ_{max} , l'utilisation du ligand pythdo cause un déplacement hypsochromique de 3000 cm^{-1} . De plus, la bande d'émission due à la luminescence du ligand pythdo seule n'est pas observée et cela indique que l'échantillon analysé ne contient pas de ligand résiduel. Le profil inattendu de la luminescence du complexe **86** est indépendant de la longueur d'onde d'excitation et de la concentration du complexe. D'ailleurs, les spectres d'excitation mesurés sur une plage d'émission allant de 445 à 525 nm sont tous superposables au spectre d'absorption comme le démontre la **Figure 62**. Ceci démontre que toutes les bandes d'émission balayées sont générées par une même espèce en solution. La stabilité du complexe, évaluée de façon qualitative, en solution dans l'ACN, excède plusieurs jours alors que des échantillons préparés dans le chloroforme deutéré sont devenus brunâtres au cours de la même période de temps.

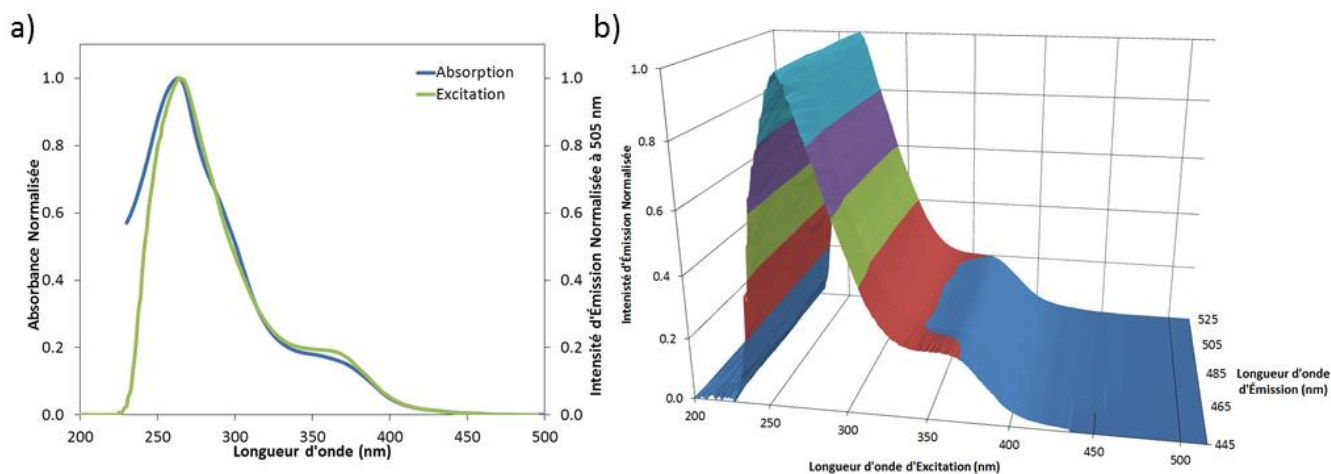


Figure 62. a) Comparaison du spectre d'absorption du complexes **86** et du spectre d'excitation obtenu en mesurant l'intensité d'émission à 505 nm. b) Comparaison des spectres d'excitation obtenus à différentes longueurs d'onde d'émission, de 445 à 525 nm, du complexe **86** en solution dans l'ACN.

La longueur d'onde d'émission maximale a cependant montré une grande dépendance en fonction du solvant utilisé (**Figure 63**). Effectivement le λ_{max} se déplace de 508, 514, 592 et à 599 nm en passant

de l'ACN, au 2-MeTHF, au DCM et au mélange MeOH : EtOH. Cependant, il ne s'agit pas de solvatochromisme, car aucune tendance ne peut être tracée entre la nature ou la polarité des solvants et le déplacement de l'émission. En fait, il semble plutôt que la nature du solvant influence l'intensité relative des différentes bandes d'émission. Un comportement plutôt rare, mais qui a déjà été remarqué par le groupe de Lo *et coll.*¹⁸⁷ Basée sur ces résultats et sur les données de modélisation moléculaire, l'assignation d'un état majoritairement ³LC a été effectuée pour l'émission à haute énergie, alors qu'un état avec un caractère ³CT prépondérant serait responsable de la bande d'émission à basse énergie. Il est cependant important de préciser que ces assignations ne signifient pas que ces transitions sont purement ³LC ou ³CT, car il s'agit plus probablement de mélange de différentes transitions avec des caractères mixtes.

Intrigués par la nature de l'interaction entre les différents solvants et le complexe, des titrages par RMN ont été effectués afin d'obtenir plus de données et éclaircir ce comportement.¹³⁴ Cependant, aucun effet n'a été constaté en ajoutant jusqu'à 50 équivalents d'ACN deutérée dans une solution du complexe **86** dans le CDCl₃ ou par l'ajout de CD₃OD dans une solution du composé **86** dans CD₃CN. Ceci, combiné au fait que les propriétés photophysiques sont indépendantes de la concentration, indique qu'il n'y a pas d'interaction particulière entre les solvants et l'état fondamental du complexe. Cependant, il est possible qu'une interaction ait lieu entre des molécules de solvant et le complexe à l'état excité.

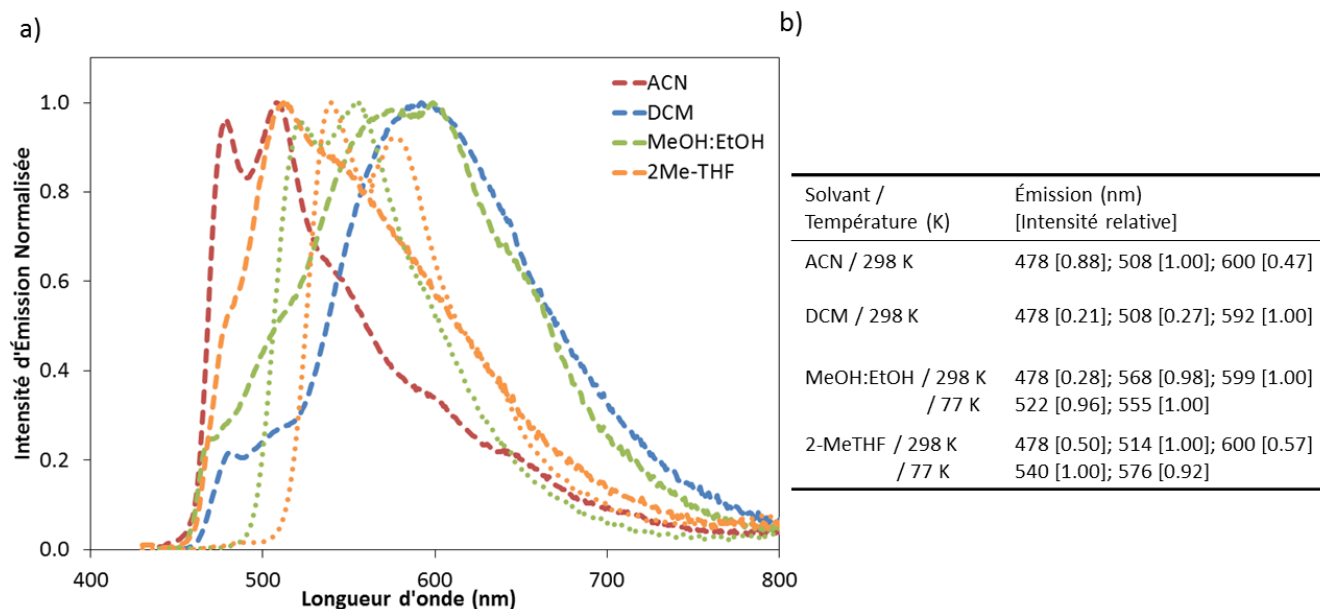


Figure 63. a) Spectres d'émission du complexe **86** en solution désaérée dans l'ACN (**rouge**), le DCM (**bleu**), un mélange de MeOH : EtOH (1 : 1) (**vert**) et le 2-MeTHF (**orange**). Les spectres ont été mesurés à 298 K (ligne traitillée) ou à 77 K (ligne pointillée). b) Valeurs numériques se rapportant aux spectres d'émission correspondants.

Les spectres d'émission à 77 K dans le MeOH : EtOH (1 : 1) et dans le 2-MeTHF, sont rapportés à la **Figure 63**. Dans les deux cas, il semble qu'en refroidissant à 77 K, les spectres d'émission subissent un déplacement bathochromique, ce qui est plutôt surprenant, car normalement le rigidochromisme cause un déplacement du λ_{max} vers les plus hautes énergies. Même dans le cas du complexe rapporté par Lo *et coll.*, un déplacement hypsochromique a été remarqué.¹⁸⁷ Cependant, en observant de plus près les courbes d'émission, il est possible de voir de très faibles épaulements situés à environ 430 nm et 475 nm (Annexe 4). Ces épaulements peuvent être interprétés comme étant les bandes d'émission 0-0 et sont difficilement accessibles dû à la configuration tordue du ligand pythdo causant de faibles facteurs de Franck-Condon. En considérant ces bandes, les spectres d'émission à 77 K démontrent un très faible déplacement hypsochromique comme il est généralement le cas pour les complexes émettant via une transition de nature LC.

Le rendement quantique du complexe **86** est beaucoup plus faible que celui du composé modèle **1**, soit de 1.8 % dans l'ACN. Les rendements quantiques n'ont pas été déterminés directement dans les autres solvants utilisés au cours de cette étude, mais ils ont été évalués indirectement par la comparaison de solutions isoabsorbantes. L'intégration de ces spectres d'émission a permis d'évaluer les rendements

quantiques du composé **86** dans le MeOH : EtOH et le DCM à 21 et 36 % celui de l'ACN. Il est donc possible de conclure que le rendement quantique est substantiellement plus faible dans ces solvants que dans l'ACN. Ces valeurs particulièrement faibles peuvent être expliquées par la déformation du ligand pythdo observée lors des calculs de modélisation moléculaire et le passage par une conformation hautement déformée favorisant des voies non radiatives. Ce type de distorsion au sein de la géométrie de complexes a déjà été utilisé afin de rationaliser la faible luminescence de plusieurs autres complexes.^{7,188,189} De plus, Bolink *et coll.* ont déjà remarqué que les changements structuraux entre les états T_1 et S_0 accélèrent les voies de désactivation vibrationnelles indépendantes de la température.⁶

Le comportement radiatif du complexe **86** étant particulier, les mesures de temps de vie ont été effectuées sur chaque bande d'émission en solution dans l'ACN désaéré. À 478 et 508 nm les temps de vie déterminés sont similaires, soit de 1.75 et 1.93 μ s respectivement, suggérant qu'elles sont produites par le même état excité. Un temps de vie beaucoup plus court et de nature biexponentielle de 568 et 53.7 ns avec des amplitudes relatives de 78 et 22 % respectivement, ont été déterminés à 600 nm. Le caractère biexponentiel du temps de vie à 600 nm peut être expliqué par les intensités relatives des bandes à 478 et 508 nm versus celle à 600 nm. Il a déjà été question que l'intensité de cette dernière était beaucoup plus faible que celles des bandes à plus courtes longueurs d'onde, ce qui cause un chevauchement des bandes. En quelque sorte, la mesure du temps de vie à 600 nm est contaminée par l'émission résiduelle des bandes plus énergétiques et il est donc impossible de mesurer le temps de vie réel de l'émission à 600 nm dans l'ACN. Cependant, on peut assumer que la composante la plus longue, 568 ns, est due à l'émission de nature 3LC , à plus haute énergie, et que l'émission avec un caractère 3CT possède un temps de vie de l'ordre de la nanoseconde. À titre de comparaison, le complexe **1** possède une émission de nature 3MLCT / 3LLCT et a un temps de vie de 275 ns. Les données de temps de vie couplées aux données de modélisation moléculaire et à différents paramètres expérimentaux tendent à indiquer que le complexe **86** émet via deux états excités distincts.

Les mesures des temps de vie ont aussi été effectuées à basse température dans un mélange de MeOH et d'EtOH (1 : 1). Cette fois, indépendamment de la longueur d'onde d'émission sondée lors de la mesure, des valeurs de temps de vie très similaires ont été obtenues de l'ordre d'une quinzaine de microsecondes (**Tableau 20**). En effectuant les mêmes mesures dans le 2-MeTHF à 77 K, des temps de

vie avec le même ordre de grandeur ont été déterminés, cependant les décroissances ont montré un comportement biexponentiel (voir l'Annexe 4).

4.5 Influence de l'oxygène triplet, $^3\text{O}_2$, sur les propriétés photophysiques.

La sensibilité des complexes d'iridium (III), vis-à-vis du dioxygène à l'état triplet, est bien connue dans la littérature.¹⁹⁰⁻¹⁹⁷ Lorsque le complexe à l'état excité interagit avec une molécule de $^3\text{O}_2$, il y a annihilation triplet-triplet, générant une molécule de dioxygène à l'état singulet et une molécule de complexe à l'état fondamental. Ce comportement a été utilisé à profit par plusieurs groupes de recherche afin de développer des détecteurs de dioxygène en solution, à l'état solide^{60,198-203} et même à l'intérieur de systèmes biologiques.²⁰⁴⁻²⁰⁶ Tout au long des mesures qui ont été effectuées sur le complexe **86**, il a été remarqué que la couleur de l'émission variait quelque peu entre une solution aérée et désaérée. Ce comportement a donc été investigué afin d'obtenir une meilleure compréhension du comportement de ce luminophore. Des spectres d'émission de ce complexe en solution dans l'ACN ont donc été réalisés en saturant la solution en question avec différents mélanges gazeux. Les gaz utilisés furent l'azote (0 % O_2), de l'air médical (20 % O_2), un mélange d'air et d'azote (50 % O_2) et finalement du dioxygène pur (100 % O_2). Les spectres d'émission ainsi mesurés sont rapportés à la **Figure 64 a**). Qualitativement, on remarque que le λ_{max} se déplace bathochromiquement lorsque la concentration en dioxygène augmente et ceci est dû à la plus grande sensibilité des bandes énergétiques, 478 et 508 nm, vis-à-vis du dioxygène.

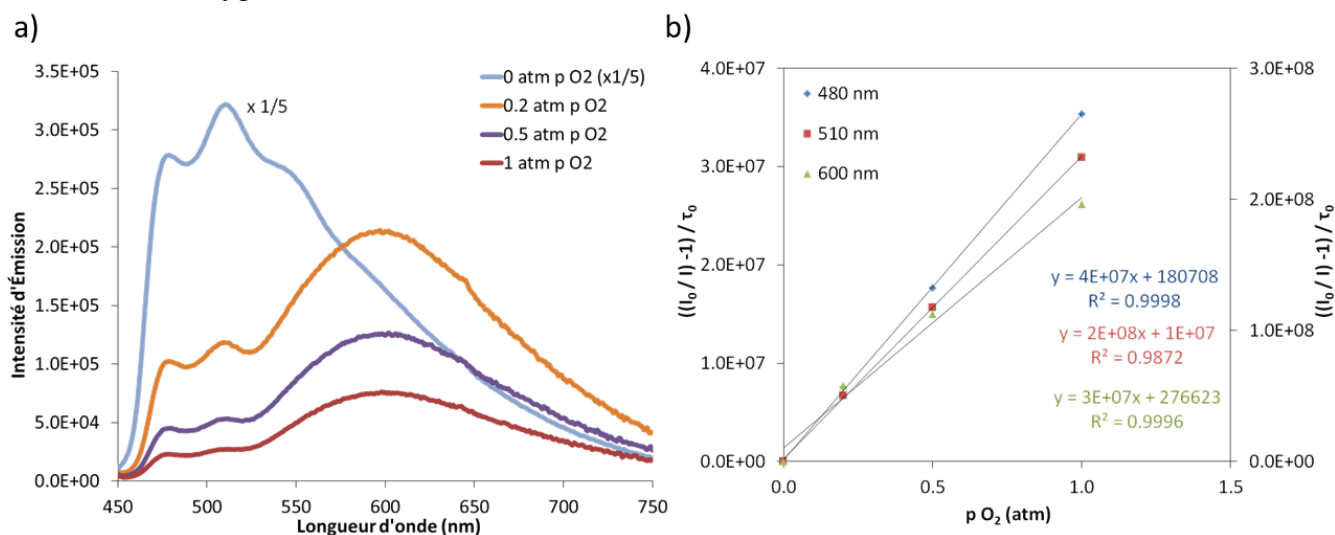


Figure 64. a) Spectre d'émission du complexe **86** en solution dans l'ACN avec différentes pressions partielles d'oxygène. b) Détermination de la constante de *quenching* bimoléculaire à différentes longueurs d'onde d'émission pour le complexe **86** en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Afin d'évaluer quantitativement cette sensibilité au dioxygène, les temps de vie aux différentes bandes d'émission ont été mesurés en présence d'une concentration de 20 % d'O₂ (**Tableau 21**). Dans tous les cas, des valeurs similaires de l'ordre d'une cinquantaine de nanosecondes ont été déterminées. Ceci représente une diminution importante, d'environ deux ordres de grandeur, du temps de vie des états excités émettant à 480 et 510 nm comparés aux solutions désaérées, alors qu'à 600 nm les valeurs sont à toute fin pratique égales si l'on considère la contribution la plus courte. Avec ces données en main, les constantes de Stern-Volmer et les constantes de *quenching* bimoléculaires ont été calculées en utilisant les équations 3 et 4.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} \rho O_2 \quad (3)$$

$$K_{SV} = k_q \tau_0 \quad (4)$$

Tableau 21. Paramètres de désactivation de l'état excité du complexe **86** avec l'oxygène.

Bande d'émission (nm)	Temps de vie à 298 K		τ_0 / τ	K_{SV} (atm ⁻¹)	k_q (atm ⁻¹ s ⁻¹)
	N ₂ (ns)	Air (ns)			
480	1.75 x 10 ³	55.8	31.4	61.1	3.52 x 10 ⁷
510	1.93 x 10 ³	55.5	34.8	59.4	3.13 x 10 ⁷
600	568 [78%]	57.9	0.93 ^a	10.3 ^b	1.91 x 10 ^{8b}
	53.7 [22%]				

a) Calculé en tenant en compte seulement de la contribution la plus courte du temps de vie sous N₂.

Les résultats obtenus suite à cette étude de Stern-Volmer sont rapportés à la **Figure 64 b)** et au **Tableau 21**. Il apparaît évident que les bandes plus énergétiques ne se comportent pas de la même façon que la bande à 600 nm. Les premières ayant des constantes de *quenching* bimoléculaires un ordre de grandeur plus faible que la dernière. Ceci confirme que l'état excité possédant un caractère ³LC plus prononcé et un temps de vie plus grand est plus sensible au *quenching* avec le dioxygène que l'état excité ³CT. La diminution de sensibilité face au *quenching* de l'état ³CT est explicable grâce à : 1) le temps de vie plus court pour cet état; et 2) une contribution plus grande du métal dans cet état, laquelle est située au centre du complexe et est donc moins susceptible d'interagir avec l'O₂.

La sensibilité d'un complexe d'iridium, face au dioxygène triplet, dépendante de la longueur d'onde d'émission est, selon les recherches bibliographiques effectuées, un élément qui n'a pas été rapporté jusqu'à ce jour.

4.6 Analyse des données électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des composés **85**, **86** et **1**, ont été mesurées par voltampérométrie cyclique et les valeurs obtenues sont rapportées au **Tableau 22**, tandis que les voltampérogrammes ont été placés en annexe. Alors que le complexe modèle **1** possède un processus d'oxydation réversible à 1.27 V et de réduction à -1.38 V, le comportement du complexe [(ppy)₂Ir(pythdo)] est beaucoup plus complexe. Celui-ci possède trois pics d'oxydation, qui sont tous irréversibles à 0.95, 1.16 et 1.39 V. Ces deux derniers processus d'oxydation peuvent être assignés à l'oxydation du ligand pythdo, en se basant sur les données obtenues pour ce ligand. Ce dernier a lui aussi démontré deux pics d'oxydation irréversible à 1.77 et 1.33 V qui sont donc déplacés cathodiquement d'environ 170 mV et 380 mV respectivement par rapport au complexe. La vague d'oxydation à 0.95 V a par la suite été assignée au processus d'oxydation du centre métallique d'Ir^{III} à Ir^{IV}, déplacé anodiquement de 320 mV par rapport au complexe **1**. Un déplacement similaire de l'oxydation métallique de 570 mV et de 140 mV ont été remarqués en comparant les complexes **79a** et **67a**¹⁵⁰ puis les complexes **1** et **87**.¹⁴⁸ Un seul processus de réduction a été mesuré pour le complexe **86**. Situé à -1.98 V et déplacé cathodiquement de 130 mV par rapport que ligand **85**, cette réduction est associée à la réduction du ligand pythdo. Une augmentation de l'écart électrochimique, $\Delta E_{\text{red-ox}}$, de 2.65 à 2.93 V a été remarquée en comparant les complexes **1** et **86** respectivement. Cette augmentation de 280 mV, correspond bien au comportement observé photophysiquement, où une augmentation de 523 meV de l'énergie d'émission à 298 K a été constatée (*vide supra*).

Tableau 22. Données électrochimiques mesurées pour les composés **85**, **86** et **1**.^a

	$E_{\text{pa, ox}}^3$ (V)	$E_{\text{pa, ox}}^2$ (V)	$E_{\text{pa, ox}}^1$ (V)	$\Delta E_{\text{red-ox}}$ (V)	$E_{\text{pc, red}}$ (V)
85	1.77	1.33	-	3.62	-1.85
86	1.39	1.16	0.95	2.93	-1.98
1	-	-	1.27 [56] ^b	2.65	-1.38 [55] ^b

a) Mesurées dans l'ACN en utilisant NBu₄PF₆ comme électrolyte de support. Les potentiels sont rapportés vs SCE et la calibration a été effectuée en utilisant le couple Fc/Fc⁺ comme standard interne

(0.40 vs SCE dans l'ACN). Tous les pics rapportés sont soit irréversibles ou quasiréversibles, mis à part certaines exceptions identifiées conséquemment. b) Processus réversible. Les valeurs rapportées sont $E_{1/2, \text{ox}}$ et $E_{1/2, \text{red}}$, pour l'oxydation et la réduction respectivement et les valeurs rapportées entre crochets correspondes au ΔE_p (mV).

4.7 Analyse des propriétés à l'état solide et sous forme de films minces

Les propriétés en solution du complexe **86**, particulièrement son comportement vis-à-vis de l' $^3\text{O}_2$, nous ont poussés à déterminer ses propriétés à l'état solide et sous forme de films minces. Les émetteurs sensibles à l'oxygène triplet sous ces formes permettent de construire facilement des détecteurs d'oxygène et cela représentait donc une opportunité d'effectuer de la recherche appliquée. Ces données sont rapportées au **Tableau 23** et à la **Figure 65**. Les films minces ont été formés par l'évaporation d'une solution du complexe en question dans l'ACN contenant diverses proportions de PMMA, sur un substrat de quartz, par *spin-coating*. Tous les spectres d'émission pour les échantillons sous forme de films minces sont larges et dénués de structures. Ces spectres d'émission ont été mesurés en présence d'air, et leurs profils ressemblent aux spectres d'émission des solutions aérées (voir l'Annexe 4). Les différentes proportions de PMMA, n'ont pas influencées grandement la position du λ_{max} , mais un déplacement important du maximum d'émission entre celui des films dopés et celui du film pur a été constaté. Ce déplacement bathochromique est probablement dû à des interactions intermoléculaires à l'état solide. Les films n'étant que faiblement luminescents, il s'est avéré impossible de mesurer leurs rendements quantiques avec l'équipement disponible, cependant des temps de vie biexponentiels ont été mesurés pour tous ces échantillons. Des composantes majoritaires de l'ordre de 3 μs ont été mesurées pour les films dopés au PMMA alors qu'un temps de vie beaucoup plus court de 61.2 ns (75 %) a été mesuré pour le film pur.

Tableau 23. Propriétés photophysiques de **86** à l'état solide et sous forme de films minces.

Nature de l'échantillon	λ_{max} (nm)	τ (ns)	Φ (%) ^a
Film pur	610	12.0 (25%); 61.2 (75 %)	-
Film : 33 % (p/p) de 86 dans le PMMA	579	621 (43 %); 2675 (57 %)	-
Film : 50 % (p/p) de 86 dans le PMMA	575	654 (42 %); 2790 (58 %)	-
Film : 90 % (p/p) de 86 dans le PMMA	588	493 (41 %); 3279 (59 %)	-
Poudre amorphe	504; 536	166 (63 %); 378 (37 %)	0.13

a) Mesuré en utilisant la méthode absolue.

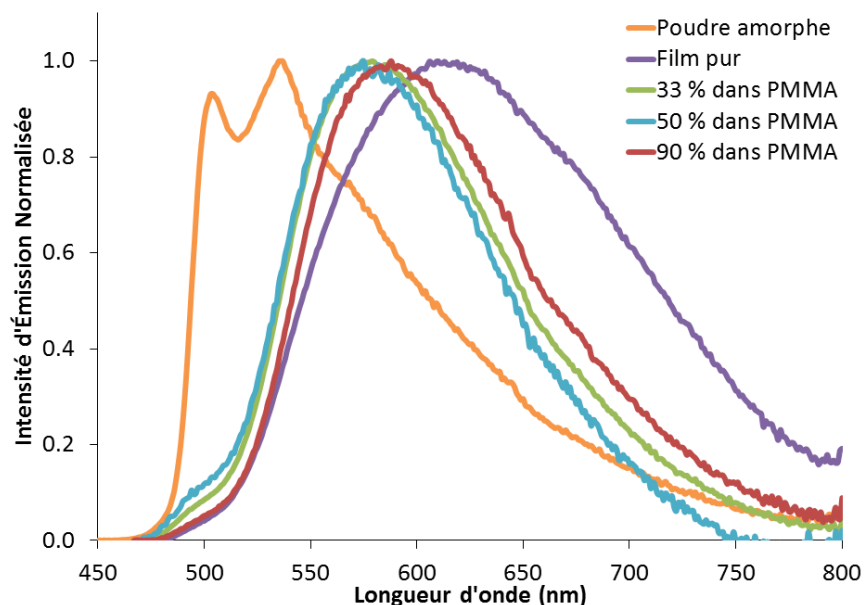


Figure 65. Spectre d'émission du complexe **86**, à l'état solide et sous forme de films minces.

Le spectre d'émission obtenu pour un échantillon de poudre amorphe contraste avec les spectres des films minces, celui-ci étant structuré et ressemblant énormément aux spectres mesurés en solution dans l'ACN désaéré ou ceux mesurés à 77 K (**Figure 63**). En terme d'énergie d'émission, il se situe entre celle de la solution d'ACN à 298 K (478 et 508 nm) et le verre à 77 K (MeOH : EtOH; 522 et 555 nm). Un rendement quantique plutôt faible de 0.13 % a été mesuré ainsi qu'un temps de vie biexponentiel comprenant une composante majoritaire de 166 ns (63 %).

4.8 Émission du complexe **86** via des états excités indépendants.

La description des propriétés expérimentales ainsi que des données de modélisation du complexe **86** a été effectuée au cours de ce chapitre. Il apparaît que ce complexe d'iridium a un comportement plutôt différent comparé au complexe modèle **1** et des autres complexes rapportés dans la littérature. Principalement, l'émission variant selon la nature des solvants, les temps de vie différents et les sensibilités différentes au *quenching* par l'oxygène en fonction des bandes d'émission, sont tous des comportements distinguant ce luminophore des complexes d'iridium classiques. Afin de rationaliser ces comportements, l'hypothèse que ce complexe possède plusieurs états radiatifs a été posée et est illustrée à la **Figure 66**. Selon cette hypothèse, lorsque le complexe en question est excité à un état

singulet excité (S_n), celui-ci sera converti via un processus de conversion interne à l'état S_1 , suivi du croisement intersystème (ISC) vers une surface triplet. Ce dernier mécanisme sera rapide et efficace, étant favorisé par la large constante de couplage spin-orbitale de l'iridium. Les données de photophysique, de VC et de modélisation s'accordent pour caractériser la première surface triplet accessible, la plus énergétique, comme ayant un caractère centré sur le ligand pythdo (${}^3\text{LC}_{\text{pythdo}}$). La phosphorescence de cet état a été observée à 2.58 eV et elle possède un temps de vie de l'ordre de 1.75 μs . Un second état triplet radiatif, légèrement plus bas en énergie, est accessible et a été assigné comme ayant une nature ${}^3\text{CT}$. La radiation de cet état a aussi été observée expérimentalement à 2.07 eV et possède un temps de vie beaucoup plus court, de l'ordre de 53.7 ns. Cependant, à basse température, cet état n'est pas énergétiquement accessible dû à la présence d'une barrière d'énergie ΔE_a^\ddagger , qui ne peut être surmontée avec l'énergie thermique disponible. À température ambiante, cette barrière d'énergie peut être surmontée et permet d'accéder l'état ${}^3\text{CT}$ et l'émission de ce dernier peut être observée. Généralement, les états possédant un caractère de transfert de charge peuvent être plus ou moins stabilisés en fonction des solvants utilisés, ce qui pourrait expliquer les disparités entre les spectres d'émission remarqués en changeant de solvant.

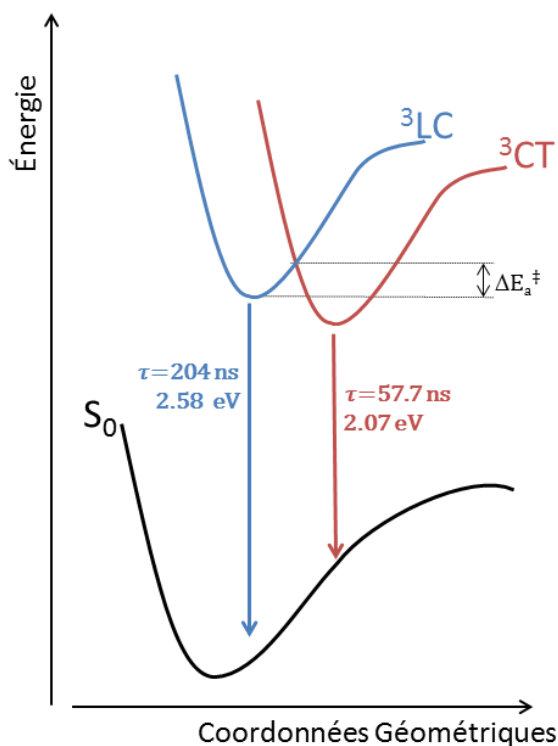


Figure 66. Diagramme d'énergie schématisant les différents états jouant un rôle dans le comportement radiatif du complexe **86**. Les paramètres photophysiques rapportés proviennent des mesures en solution désaérée dans l'ACN à 298 K (**Tableau 20**).

Les données de modélisation moléculaire ont démontré que plusieurs orbitales moléculaires étaient quasi isoénergétiques. De plus, les calculs TDDFT ont confirmé que les états T_1 à T_3 étaient très près énergétiquement les uns des autres supportant l'hypothèse formulée.

Les analyses RMN ^1H , ^{13}C et diverses expériences 2D^{134} , UPLC-HRMS, l'analyse élémentaire ainsi que la diffraction de rayons X sur des monocristaux ont permis d'identifier hors de tout doute la structure moléculaire et de façon plus importante, la pureté du complexe **86**. La présence d'impureté pouvant générer les comportements mesurés a donc été mise de côté. Des spectres d'excitation ont aussi été effectués afin de démontrer que la luminescence observée provenait bien d'une seule et même espèce en solution.

4.9 Conclusion partielle.

Un ligand contenant un cycle thiazinedioxyde a été utilisé pour la première fois afin de former un complexe organométallique d'iridium (III). Le complexe en question, $[(ppy)_2Ir(pythdo)]$, **86**, a été caractérisé photophysiquement, électrochimiquement et des calculs de modélisation moléculaires ont été effectués afin de rationaliser les propriétés optoélectroniques hors du commun de ce complexe. L'utilisation du ligand pythdo a causé un déplacement hypsochromiquement l'émission de **86** comparé au complexe de référence **1**. L'émission de ce complexe à température ambiante provient de deux états radiatifs indépendants soit un état 3LC , plus haut en énergie et un second 3CT d'énergie inférieure. Ce complexe représente un des rares cas d'émission provenant d'états radiatifs indépendants rapportés dans la littérature.

Dans le but d'obtenir une meilleure compréhension du comportement fondamental de ce complexe, plusieurs stratégies pourraient être utilisées. La première est d'investiguer avec plus de profondeur les propriétés expérimentales de ce complexe avec des appareils qui n'étaient pas disponibles lorsque les mesures rapportées ont été effectuées. Notamment, en utilisant un système cryogénique permettant de thermostatier les solutions à l'intérieur du spectrofluorimètre, permettrait d'obtenir plus de données en ce qui concerne la barrière d'énergie ΔE_a^\ddagger . Un système pouvant mesurer des spectres d'émission avec une résolution temporelle pourrait aussi permettre d'observer le profil d'émission changer en fonction du temps. Ceci pourrait aussi permettre d'obtenir de l'information quantitative en ce qui concerne la constante de conversion entre l'état 3LC et 3CT . Une étude de spectroscopie d'absorption transitoire pourrait aussi permettre d'observer les différents états excités.

Finalement, une étude du type structure-propriété pourrait être réalisée sans nécessiter d'appareillages supplémentaires. Au cours de cette thèse, j'ai fait la démonstration que l'introduction de différents paramètres structuraux (groupes électrodonneurs ou électroattracteurs) pouvait influencer énergétiquement les différents états électroniques et ainsi changer la nature des états radiatifs. Il serait donc intéressant de synthétiser et caractériser une famille homologue de complexes à base de ligands pythdo et ainsi influencer les énergies des différents états 3LC et 3CT . Par exemple, il serait possible d'influencer l'énergie des ligands cyclométalliques dans le but de modifier seulement l'énergie de l'état 3CT , en modifiant R_1 ou X (**Figure 67**). La modification du cycle pyridine dans le ligand pythdo pourrait être effectuée en variant R_3 ou R_4 dans le but de modifier l'énergie des deux états, 3LC et 3CT .

Finalement, ces effets pourraient être combinés ou pas au changement de l'hétérocycle du ligand C^N et ainsi utiliser l'expertise que j'ai développée au sein du groupe de recherche du Pr Zysman-Colman en ce qui touche les ligands hétérocycliques à base d'aryl-1,2,3-triazole.

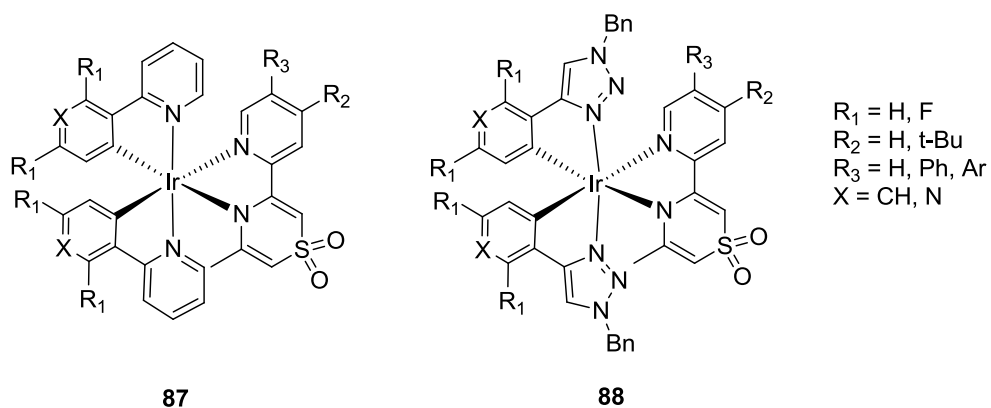


Figure 67. Complexes proposés pour la création d'une librairie de complexes homologues à **86**.

CONCLUSIONS

Lors du premier chapitre de cette thèse, les propriétés d'une famille de sept complexes d'iridium comportant des ligands auxiliaires de nature 5,5'-diaryl-2,2'-bipyridine ont été rationalisées. L'émission de ces complexes a pu être contrôlée en fonction du ligand auxiliaire utilisé, celles-ci variant de 592 à 623 nm. Il a été démontré que la nature de l'état excité et les propriétés optoélectroniques pouvaient être modifiées en changeant la nature des groupes aryles sur les ligands auxiliaires. L'utilisation de ces fonctions aryles, a d'ailleurs causé une augmentation des rendements quantiques de la majorité des luminophores lorsque comparés à d'autres complexes possédant des énergies d'émission similaires. Cette augmentation a été expliquée par la création d'un bouclier stérique autour du complexe défavorisant ainsi les voies de désactivation non-radiative par recombinaison de charge.²³

Lors de l'évaluation du potentiel de certains de ces luminophore à l'intérieur de LEEC, les résultats obtenus ont démontré que ces complexes possédait une stabilité accrue une fois dans le dispositif d'affichage.⁵⁴

Dans le but de découvrir de nouveaux ligands potentiel et de diversifier la recherche effectuée dans le domaine, des ligands aryl-1,2,3-triazole ont été utilisés afin de générer, aux chapitres 2 et 3, une librairie de nouveaux complexes.

Dans le premier cas, une nouvelle procédure de synthèse des aryl-1,2,3-triazoles a été mise au point permettant ainsi de faciliter la synthèse de ces molécules organiques.¹²⁹ Avec certains de ces ligands, des complexes d'iridium ont été synthétisés et caractérisés. Il a été démontré que l'utilisation des atl comme ligands cyclométalliques causait un déplacement hypsochromique de l'énergie d'émission allant jusqu'à 630 nm. En plus d'obtenir des complexes émettant dans le bleu, jusqu'à 498 nm, les atl ont aussi permis d'obtenir des complexes avec une efficacité d'émission allant jusqu'à 80 %. L'utilisation des données de modélisation moléculaire a aussi permis d'expliquer d'un point de vue plus fondamental l'influence de ces ligands sur les orbitales moléculaires responsables des propriétés photophysiques. Les ligands atl possédant des orbitales π^* hautes en énergie, favorisent l'obtention d'état excité de nature 3CT augmentant ainsi la pureté chromatique de l'émission.¹⁴⁹

Dans le second chapitre portant sur les ligands à base d'unité 1,2,3-triazole, des ligands auxiliaires avec une riche densité électronique ont été utilisés. Lorsque comparés à leurs homologues contenant des ligands à base de pyridine, ces nouveaux complexes n'ont pas démontré de déplacement de l'émission vers le bleu comme il était attendu. Cependant, il a été démontré que la nature des états excités était différente, les ligands à base d'aryl-1,2,3-triazole possédant un état excité avec un caractère 3CT beaucoup plus grand que leurs équivalents contenant des unités pyridine qui eux possèdent un caractère plutôt 3LC .

Ces complexes ont été utilisés par un groupe de collaborateur afin d'être utilisé comme luminophore lors d'analyse l'électro-chimiluminescence. Lors de ces analyses, non seulement ces complexes ont démontrés une efficacité de luminescence importante, mais en plus, il a été démontré que la longueur d'onde d'émission pouvait varier en contrôlant l'état d'oxydation du complexe.¹⁷³

Lors du dernier chapitre un second hétérocycle non classique a été utilisé afin de former un lien de coordination entre une unité thiazinedioxide et l'iridium. Le complexe neutre ainsi formé a été caractérisé et il a été démontré qu'à température ambiante, ce complexe émettait via deux états excités radiatifs distincts. Très peu d'exemples de ce type de comportement ont été rapportés dans la littérature et il représente donc une observation importante pour l'avancement des connaissances sur les états excités des complexes d'iridium.¹⁸⁵

Pour conclure, outre la synthèse de nouveaux complexes hétéroleptiques d'iridium (III), il a été démontré au cours de cette thèse qu'une méthode de caractérisation rigoureuse des propriétés optoélectroniques utilisée conjointement avec les résultats de calculs de modélisation moléculaire permet de comprendre le comportement de ce type de luminophores. Cette compréhension est selon moi essentielle afin d'optimiser les propriétés de ces complexes dans le but d'obtenir des candidats intéressants dans le domaine de la chimie des matériaux. Pour chacun des chapitres présentés, des propositions de nouvelles structures de complexes d'iridium (III) ont été effectuées afin d'améliorer les propriétés désirés, mais aussi afin de contribuer à l'avancement des connaissances fondamentales.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143.
- (2) Illustration adaptée de: Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143.
- (3) Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*; Taylor and Francis, Boca Raton FL, 2006.
- (4) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry* Sausalito, CA, 1991.
- (5) Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A. B.; Oxgaard, J.; Goddard, W. A.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9813.
- (6) Costa, R. n. D.; Monti, F.; Accorsi, G.; Barbieri, A.; Bolink, H. J.; Ortí, E.; Armaroli, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7229.
- (7) Costa, R. D.; Orti, E.; Bolink, H. J.; Graber, S.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Schaffner, S.; Constable, E. C. *Chem. Commun.* **2009**, 2029.
- (8) Kunkely, H. *Chem. Commun.* **1998**, 397.
- (9) Van Houten, K. A.; Heath, D. C.; Barringer, C. A.; Rheingold, A. L.; Pilato, R. S. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4647.
- (10) Shan, G.-G.; Li, H.-B.; Cao, H.-T.; Zhu, D.-X.; Su, Z.-M.; Liao, Y. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *713*, 20.
- (11) Arnd Vogler; Kunkely, H. In *Transition Metal and Rare Earth Compounds, Excited States, Transitions, Interactions I*; Yersin, H., Ed. 2001; Vol. 213, p 143.
- (12) Juris, A. B., V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser P.; Von Zelewsky, A.; *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*.
- (13) Ladouceur, S.; Zysman-Colman, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2985.
- (14) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Graber, S.; Schaffner, S.; Neuburger, M.; Housecroft, C. E.; Constable, E. C. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3456.
- (15) Garces, F. O.; Watts, R. J. *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 529.
- (16) Ohsawa, Y.; Sprouse, S.; King, K. A.; DeArmond, M. K.; Hanck, K. W.; Watts, R. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1047.
- (17) Garces, F. O.; King, K. A.; Watts, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3464.
- (18) Lowry, M. S.; Hudson, W. R.; Pascal, R. A.; Bernhard, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14129.
- (19) Plummer, E. A.; Hofstraat, J. W.; De Cola, L. *Dalton Trans.* **2003**, *0*, 2080.
- (20) Ishida, H.; Tobita, S.; Hasegawa, Y.; Katoh, R.; Nozaki, K. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2449.
- (21) Lo, K. K.-W.; Chan, J. S.-W.; Lui, L.-H.; Chung, C.-K. *Organometallics* **2004**, *23*, 3108.
- (22) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*; 3rd ed. New York, 2006.
- (23) Ladouceur, S.; Fortin, D.; Zysman-Colman, E. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5625.
- (24) Wilde, A. P.; Watts, R. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 622.
- (25) Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.
- (26) Zhiwei Liu; Zuqiang Bian, C. H. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *28*, 113.
- (27) Hasan, K.; Zysman-Colman, E. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12560.
- (28) Shinpuku, Y.; Inui, F.; Nakai, M.; Nakabayashi, Y. *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *222*, 203.
- (29) Yuan, Y.-J.; Zhang, J.-Y.; Yu, Z.-T.; Feng, J.-Y.; Luo, W.-J.; Ye, J.-H.; Zou, Z.-G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4123.
- (30) Dragonetti, C.; Valore, A.; Colombo, A.; Righetto, S.; Trifiletti, V. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *388*, 163.
- (31) Ning, Z.; Zhang, Q.; Wu, W.; Tian, H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2705.
- (32) Baranoff, E.; Yum, J.-H.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2661.

- (33) Gärtner, F.; Cozzula, D.; Losse, S.; Boddien, A.; Anilkumar, G.; Junge, H.; Schulz, T.; Marquet, N.; Spannenberg, A.; Gladiali, S.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6998.
- (34) Gärtner, F.; Denurra, S.; Losse, S.; Neubauer, A.; Boddien, A.; Gopinathan, A.; Spannenberg, A.; Junge, H.; Lochbrunner, S.; Blug, M.; Hoch, S.; Busse, J.; Gladiali, S.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3220.
- (35) Tinker, L. L.; McDaniel, N. D.; Curtin, P. N.; Smith, C. K.; Ireland, M. J.; Bernhard, S. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8726.
- (36) Lowry, M. S.; Goldsmith, J. I.; Slinker, J. D.; Rohl, R.; Pascal, R. A.; Malliaras, G. G.; Bernhard, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5712.
- (37) Goldsmith, J. I.; Hudson, W. R.; Lowry, M. S.; Anderson, T. H.; Bernhard, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7502.
- (38) Hung, L. S.; Chen, C. H. *Mat. Sci. Engin.: Reports* **2002**, *39*, 143.
- (39) Schmittel, M.; Lin, H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9139.
- (40) Kim, J. I.; Shin, I.-S.; Kim, H.; Lee, J.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1614.
- (41) Zhao, Q.; Liu, S.; Shi, M.; Li, F.; Jing, H.; Yi, T.; Huang, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 5922.
- (42) Goodall, W.; Williams, J. A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *0*, 2893.
- (43) Ho, M.-L.; Hwang, F.-M.; Chen, P.-N.; Hu, Y.-H.; Cheng, Y.-M.; Chen, K.-S.; Lee, G.-H.; Chi, Y.; Chou, P.-T. *Org. & Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 98.
- (44) You, Y.; Nam, W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7061.
- (45) Slinker, J. D.; Rivnay, J.; Moskowitz, J. S.; Parker, J. B.; Bernhard, S.; Abruna, H. D.; Malliaras, G. G. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2976.
- (46) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8178.
- (47) Slinker, J.; Bernards, D.; Houston, P. L.; Abruna, H. D.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. *Chem. Commun.* **2003**, *0*, 2392.
- (48) Yersin, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1.
- (49) deMello, J. C. *Physical Review B* **2002**, *66*, 235210.
- (50) deMello, J. C.; Tessler, N.; Graham, S. C.; Friend, R. H. *Physical Review B* **1998**, *57*, 12951.
- (51) Smith, D. L. *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 2869.
- (52) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Evans, N.; Klein, C.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Kalyanasundaram, K.; Bolink, H. J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5989.
- (53) Caspar, J. V.; Kober, E. M.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 630.
- (54) Sun, L.; Galan, A.; Ladouceur, S.; Slinker, J. D.; Zysman-Colman, E. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18083.
- (55) Lepeltier, M.; Kwok-Ming Lee, T.; Kam-Wing Lo, K.; Toupet, L.; Le Bozec, H.; Guerschais, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 110.
- (56) Rothe, C.; Chiang, C.-J.; Jankus, V.; Abdullah, K.; Zeng, X.; Jitchati, R.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2038.
- (57) Zeng, X.; Tavasli, M.; Perepichka, I. F.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Chiang, C.-J.; Rothe, C.; Monkman, A. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 933.
- (58) Shavaleev, N. M.; Scopelliti, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *396*, 17.
- (59) Fernández-Sánchez, J. F.; Roth, T.; Cannas, R.; Nazeeruddin, M. K.; Spichiger, S.; Graetzel, M.; Spichiger-Keller, U. E. *Talanta* **2007**, *71*, 242.
- (60) Marin-Suarezdel Toro, M.; Fernandez-Sanchez, J. F.; Baranoff, E.; Nazeeruddin, M. K.; Graetzel, M.; Fernandez-Gutierrez, A. *Talanta* **2010**, *82*, 620.
- (61) Bolink, H. J.; Cappelli, L.; Coronado, E.; Grätzel, M.; Ortí, E.; Costa, R. D.; Viruela, P. M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14786.
- (62) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Berner, D.; Rivier, S.; Zuppiroli, L.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790.
- (63) Wang, X.; Rabbat, P.; O'Shea, P.; Tillyer, R.; Grabowski, E. J. J.; Reider, P. J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4335.

- (64) Parham, W. E.; Piccirilli, R. M. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 257.
- (65) Zysman-Colman, E.; Arias, K.; Siegel, J. S. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 440.
- (66) Negishi, E.-i. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons ed. New York, 2002; Vol. 1.
- (67) Loren, J. C.; Siegel, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 754.
- (68) Constable, E. C.; Neuburger, M.; Rösel, P.; Schneider, G. E.; Zampese, J. A.; Housecroft, C. E.; Monti, F.; Armaroli, N.; Costa, R. D.; Ortí, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 885.
- (69) Hankache, J.; Niemi, M.; Lemmetyinen, H.; Wenger, O. S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6333.
- (70) Wang, C.; deKrafft, K. E.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7211.
- (71) Xu, W.-J.; Liu, S.-J.; Zhao, X.-Y.; Sun, S.; Cheng, S.; Ma, T.-C.; Sun, H.-B.; Zhao, Q.; Huang, W. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7125.
- (72) Cavazzini, M.; Quici, S.; Scalera, C.; Puntoriero, F.; La Ganga, G.; Campagna, S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8578.
- (73) Bastiansen, O.; Samdal, S. *J. Mol. Struct.* **1985**, *128*, 115.
- (74) Johansson, M. P.; Olsen, J. *J. Chem. Theo. Comput.* **2008**, *4*, 1460.
- (75) Sancho-García, J. C.; Cornil, J. *J. Chem. Theo. Comput.* **2005**, *1*, 581.
- (76) Grumadas, A. J.; Poshkus, D. P.; Kiselev, A. V. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 2013.
- (77) King, K. A.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1589.
- (78) Ho, C. L.; Wong, W. Y.; Zhou, G. J.; Yao, B.; Xie, Z.; Wang, L. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2925.
- (79) Lafolet, F.; Welter, S.; Popovic, Z.; Cola, L. D. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2820.
- (80) Glusac, K. D.; Jiang, S.; Schanze, K. S. *Chem. Commun.* **2002**, *0*, 2504.
- (81) Dong, D. C.; Winnik, M. A. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2560.
- (82) Li, J.; Djurovich, P. I.; Alleyne, B. D.; Yousufuddin, M.; Ho, N. N.; Thomas, J. C.; Peters, J. C.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713.
- (83) Nakanishi, K. S., P. H. *Infrared Absorption Spectroscopy*; Holden-Day Inc.: San Francisco, 1977.
- (84) Mak, C. S. K.; Hayer, A.; Pascu, S. I.; Watkins, S. E.; Holmes, A. B.; Kohler, A.; Friend, R. H. *Chem. Commun.* **2005**, *0*, 4708.
- (85) Liu, Y.; Jiang, S.; Glusac, K.; Powell, D. H.; Anderson, D. F.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12412.
- (86) La valeur de rendement quantique originalement rapportée est de 7.07 % et cette valeur a été corrigée par rapport au standard de [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ dont la valeur utilisée dans cet article était de 6.20 % alors que celle utilisée dans le cadre de ces travaux est de 9.5 % tel que rapporté dans: Ishida, H.; Tobita, S.; Hasegawa, Y.; Katoh, R.; Nozaki, K. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2449.
- (87) Parker, S. T.; Slinker, J. D.; Lowry, M. S.; Cox, M. P.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3187.
- (88) Slinker, J. D.; Gorodetsky, A. A.; Lowry, M. S.; Wang, J.; Parker, S.; Rohl, R.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2763.
- (89) Su, H. C.; Fang, F. C.; Hwu, T. Y.; Hsieh, H. H.; Chen, H. F.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; Wong, K. T.; Wu, C. C. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1019.
- (90) Ho, C.-C.; Chen, H.-F.; Ho, Y.-C.; Liao, C.-T.; Su, H.-C.; Wong, K.-T. *PCCP* **2011**, *13*, 17729.
- (91) Dragonetti, C.; Falciola, L.; Mussini, P.; Righetto, S.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Sgamellotti, A.; Ramon, M.; Muccini, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8533.
- (92) Nazeeruddin, M. K.; Wegh, R. T.; Zhou, Z.; Klein, C.; Wang, Q.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9245.
- (93) Lo, K. K.-W.; Chung, C.-K.; Lee, T. K.-M.; Lui, L.-H.; Tsang, K. H.-K.; Zhu, N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6886.
- (94) Calogero, G.; Giuffrida, G.; Serroni, S.; Ricevuto, V.; Campagna, S. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 541.
- (95) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.

- (96) Graber, S.; Doyle, K.; Neuburger, M.; Housecroft, C. E.; Constable, E. C.; Costa, R. n. D.; Ortí, E.; Repetto, D.; Bolink, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14944.
- (97) Rodman, G. S.; Bard, A. J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4699.
- (98) Fletcher, J. T.; Bumgarner, B. J.; Engels, N. D.; Skoglund, D. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 5430.
- (99) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- (100) Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565.
- (101) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
- (102) Brockunier, L. L.; Parmee, E. R.; Ok, H. O.; Candelore, M. R.; Cascieri, M. A.; Colwell Jr, L. F.; Deng, L.; Feeney, W. P.; Forrest, M. J.; Hom, G. J.; MacIntyre, D. E.; Tota, L.; Wyvratt, M. J.; Fisher, M. H.; Weber, A. E. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2111.
- (103) Alvarez, R.; Velazquez, S.; San-Felix, A.; Aquaro, S.; Clercq, E. D.; Perno, C.-F.; Karlsson, A.; Balzarini, J.; Camarasa, M. J. *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 4185.
- (104) S Velázquez, R. A., C Pérez, F Gago, E De Clercq, J Balzarini, M-J Camarasa *Antiviral Chem. Chemother.* **1998**, *9*, 481.
- (105) Genin, M. J.; Allwine, D. A.; Anderson, D. J.; Barbachyn, M. R.; Emmert, D. E.; Garmon, S. A.; Graber, D. R.; Grega, K. C.; Hester, J. B.; Hutchinson, D. K.; Morris, J.; Reischer, R. J.; Ford, C. W.; Zurenko, G. E.; Hamel, J. C.; Schaadt, R. D.; Stapert, D.; Yagi, B. H. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 953.
- (106) Lutz, J.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018.
- (107) Golas, P. L.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1338.
- (108) Thibault, R. J.; Takizawa, K.; Lowenheim, P.; Helms, B.; Mynar, J. L.; Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12084.
- (109) Soriano del Amo, D.; Wang, W.; Jiang, H.; Besanceney, C.; Yan, A. C.; Levy, M.; Liu, Y.; Marlow, F. L.; Wu, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16893.
- (110) Fan, W.-Q. K., A. R. *Comprehensive heterocyclic chemistry II* Oxford, 1996; Vol. 4.
- (111) Chan, T. R.; Hilgraf, R.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2853.
- (112) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
- (113) Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952.
- (114) Kappe, C. O.; Van der Eycken, E. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1280.
- (115) Hein, J. E.; Fokin, V. V. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302.
- (116) Sharghi, H.; Khalifeh, R.; Doroodmand, M. M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 207.
- (117) Molander, G. A.; Ham, J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2767.
- (118) Miao, T.; Wang, L. *Synthesis* **2008**, *2008*, 363.
- (119) Díez-González, S.; Correa, A.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7558.
- (120) Feldman, A. K.; Colasson, B.; Fokin, V. V. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3897.
- (121) Lal, S.; Díez-González, S. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2367.
- (122) Qian, W.; Winterheimer, D.; Allen, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1682.
- (123) Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188.
- (124) Stengel, I.; Mishra, A.; Pootrakulchote, N.; Moon, S.-J.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Bauerle, P. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3726.
- (125) Beltrán, E.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Giménez, R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1404.
- (126) Lőrincz, K.; Kele, P.; Novák, Z. *Synthesis* **2009**, *2009*, 3527.
- (127) Friscourt, F. d. r.; Boons, G.-J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4936.
- (128) Crowley, J. D.; Bandeen, P. H. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 612.
- (129) Ladouceur, S.; Soliman, A. M.; Zysman-Colman, E. *Synthesis* **2011**, *2011*, 3604.
- (130) Appukkuttan, P.; Dehaen, W.; Fokin, V. V.; Van der Eycken, E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4223.
- (131) Mathieu, F., Synthèse de Ligands Triazole Pour des Complexes d'Iridium (III). Rapport de Projet de Fin de Baccalauréat, Université de Sherbrooke, 2009.
- (132) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*; 3rd edition ed.; John Wiley & Sons: Toronto, Canada, 1995.
- (133) Bock, V. D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 51.

- (134) Données mesurées par le groupe du Pr. J. Wisner non-publiées.
- (135) Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*; 3rd edition ed.; John Wiley & Sons: Toronto, Canada, 1999.
- (136) St-Pierre, G.; Ladouceur, S.; Fortin, D.; Zysman-Colman, E. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11726.
- (137) Yeh, S. J.; Wu, M. F.; Chen, C. T.; Song, Y. H.; Chi, Y.; Ho, M. H.; Hsu, S. F.; Chen, C. H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 285.
- (138) Hsing-Yi, C.; Cheng-Han, Y.; Yun, C.; Yi-Ming, C.; Yu-Shan, Y.; Pi-Tai, C.; Hsi-Ying, H.; Chao-Shiuan, L.; Shie-Ming, P.; Gene-Hsiang, L. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 309.
- (139) Yang, C.-H.; Li, S.-W.; Chi, Y.; Cheng, Y.-M.; Yeh, Y.-S.; Chou, P.-T.; Lee, G.-H.; Wang, C.-H.; Shu, C.-F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7770.
- (140) He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Wang, R.; Wei, P.; Wang, L.; Qiu, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2123.
- (141) He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3535.
- (142) Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8723.
- (143) He, L.; Qiao, J.; Duan, L.; Dong, G.; Zhang, D.; Wang, L.; Qiu, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2950.
- (144) van Diemen, J. H.; Haasnoot, J. G.; Hage, R.; Müller, E.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *181*, 245.
- (145) Orselli, E.; Kottas, G. S.; Konradsson, A. E.; Coppo, P.; Fröhlich, R.; De Cola, L.; van Dijken, A.; Büchel, M.; Börner, H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11082.
- (146) Avilov, I.; Minoofar, P.; Cornil, J.; De Cola, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8247.
- (147) Zhang, X.; Xu, Y.; Sun, Y.; Shi, H.; Zhu, X.; Cao, Y. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7347.
- (148) Stagni, S.; Colella, S.; Palazzi, A.; Valenti, G.; Zacchini, S.; Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Albuquerque, R. Q.; De Cola, L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10509.
- (149) Ladouceur, S.; Fortin, D.; Zysman-Colman, E. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11514.
- (150) Orselli, E.; Albuquerque, R. Q.; Fransen, P. M.; Fröhlich, R.; Janssen, H. M.; De Cola, L. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4579.
- (151) Felici, M.; Contreras-Carballada, P.; Vida, Y.; Smits, J. M. M.; Nolte, R. J. M.; De Cola, L.; Williams, R. M.; Feiters, M. C. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13124.
- (152) Mydlak, M.; Bizzarri, C.; Hartmann, D.; Sarfert, W.; Schmid, G.; De Cola, L. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1812.
- (153) Liu, S.; Müller, P.; Takase, M. K.; Swager, T. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7598.
- (154) Beyer, B.; Ulbricht, C.; Escudero, D.; Friebe, C.; Winter, A.; González, L.; Schubert, U. S. *Organometallics* **2009**, *28*, 5478.
- (155) Felici, M.; Contreras-Carballada, P.; Smits, J. M. M.; Nolte, R. J. M.; Williams, R. M.; De Cola, L.; Feiters, M. C. *Molecules* **2010**, *15*, 2039.
- (156) Fernández-Hernández, J. M.; Yang, C.-H.; Beltrán, J. I.; Lemaur, V.; Polo, F.; Fröhlich, R.; Cornil, J.; De Cola, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10543.
- (157) de Barros e Silva Botelho, M.; Fernandez-Hernandez, J. M.; de Queiroz, T. B.; Eckert, H.; De Cola, L.; de Camargo, A. S. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8829.
- (158) Nonoyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1974**, *47*, 767.
- (159) Bolink, H. J.; Coronado, E.; Costa, R. n. D.; Lardiés, N.; Ortí, E. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9149.
- (160) Les valeurs rapportées dans la références suivante sont pour un complexes structuralement très similaire, soit le complexe [(dFppy)₂Ir(dtBubpy)](PF₆). Bolink, H. J.; Coronado, E.; Costa, R. n. D.; Lardiés, N.; Ortí, E. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9149.
- (161) Shan, G.-G.; Li, H.-B.; Mu, Z.-C.; Zhu, D.-X.; Su, Z.-M.; Liao, Y. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *702*, 27.
- (162) Yang, C.-H.; Beltran, J.; Lemaur, V.; Cornil, J. r. m.; Hartmann, D.; Sarfert, W.; Fröhlich, R.; Bizzarri, C.; De Cola, L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9891.
- (163) Di Censo, D.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Klein, C.; Evans, N.; Kalyanasundaram, K.; Bolink, H. J.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 980.

- (164) Su, H.-C.; Wu, C.-C.; Fang, F.-C.; Wong, K.-T. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 261118.
- (165) Les données rapportées dans cet article ont cependant été corrigé afin d'utiliser le même système de référence, soit Fc/Fc⁺ à 0.40 V vs SCE au lieu de Fc/Fc⁺ à 0.46 V vs SCE. Fernández-Hernández, J. M.; Yang, C.-H.; Beltrán, J. I.; Lemaur, V.; Polo, F.; Fröhlich, R.; Cornil, J.; De Cola, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10543.
- (166) Les données rapportées dans cet articles ont cependant été corrigées afin d'utiliser le même système de référence, soit Fc/Fc⁺ à 0.40 V vs SCE au lieu de vs SHE. Beyer, B.; Ulbricht, C.; Escudero, D.; Friebe, C.; Winter, A.; González, L.; Schubert, U. S. *Organometallics* **2009**, *28*, 5478.
- (167) Les données rapportées dans cet article ont cependant été corrigées afin d'utiliser le même système de référence, soit Fc/Fc⁺ à 0.40 V vs SCE au lieu de Fc/Fc⁺ à 0.00 V. Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8723.
- (168) Swanick, K. N.; Ladouceur, S.; Zysman-Colman, E.; Ding, Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3179.
- (169) Baranoff, E.; Bolink, H. J.; Constable, E. C.; Delgado, M.; Haussinger, D.; Housecroft, C. E.; Nazeeruddin, M. K.; Neuburger, M.; Orti, E.; Schneider, G. E.; Tordera, D.; Walliser, R. M.; Zampese, J. A. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1073.
- (170) Lin, H.; Cinar, M. E.; Schmittel, M. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5130.
- (171) Ladouceur, S.; Swanick, K. N.; Gallagher-Duval, S.; Ding, Z.; Zysman-Colman, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, n/a.
- (172) Swanick, K. N.; Ladouceur, S.; Zysman-Colman, E.; Ding, Z. *RSC Advances* **2013**.
- (173) Swanick, K. N.; Ladouceur, S.; Zysman-Colman, E.; Ding, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11079.
- (174) Zhang, D.; Telo, J. P.; Liao, C.; Hightower, S. E.; Clennan, E. L. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 13567.
- (175) Romain, M., Rapport de stage de Master 2, 2011.
- (176) Gallagher-Duval, S., Rapport de Stage, 2011.
- (177) Melhuish, W. H. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229.
- (178) Salem, L.; Rowland, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 92.
- (179) Mudraboyina, B. P.; Wisner, J. A. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14157.
- (180) Li, J.; Wisner, J. A.; Jennings, M. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3267.
- (181) Bolboaca, M. I., T.; Kiefer, W. *Chem. Phys.* **2004**, 84.
- (182) Moonen, N. K., K.; Lennartz, C.; Schildknecht, C.; Nord, S.; Molt, O.; Fuchs, E.; Rudolph, J.; Wagenblast, G., **2008**, Patent number: WO 2008/132085 A1
- (183) Shoda, H.; Takeshita, K. U., N.; Miyazawa, T., **2009**, Patent number: WO 2009/145097 A1
- (184) Wang, H.-B.; Wisner, J. A.; Jennings, M. C. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 50.
- (185) Ladouceur, S.; Donato, L.; Romain, M.; Mudraboyina, B. P.; Johansen, M. B.; Wisner, J. A.; Zysman-Colman, E. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8838.
- (186) Meech, S. R.; Phillips, D. *J. Photochem.* **1983**, *23*, 193.
- (187) Lo, K. K.-W.; Zhang, K. Y.; Leung, S.-K.; Tang, M.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2213.
- (188) Bolink, H. J.; Coronado, E.; Costa, R. D.; Ortí, E.; Sessolo, M.; Graber, S.; Doyle, K.; Neuburger, M.; Housecroft, C. E.; Constable, E. C. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3910.
- (189) He, L.; Ma, D.; Duan, L.; Wei, Y.; Qiao, J.; Zhang, D.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4502.
- (190) Demas, J. N.; Harris, E. W.; McBride, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3547.
- (191) Ruggi, A.; Berenguel Alonso, M.; Reinhoudt, D. N.; Velders, A. H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6726.
- (192) Mak, C. S. K.; Pentlechner, D.; Stich, M.; Wolfbeis, O. S.; Chan, W. K.; Yersin, H. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2173.
- (193) Djurovich, P. I.; Murphy, D.; Thompson, M. E.; Hernandez, B.; Gao, R.; Hunt, P. L.; Selke, M. *Dalton Trans.* **2007**, *0*, 3763.
- (194) Tian, N.; Lenkeit, D.; Pelz, S.; Fischer, L. H.; Escudero, D.; Schiewek, R.; Klink, D.; Schmitz, O. J.; González, L.; Schäferling, M.; Holder, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4875.

- (195) Ruggi, A.; Mauro, M.; Polo, F.; Reinhoudt, D. N.; De Cola, L.; Velders, A. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1025.
- (196) Brulatti, P.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3813.
- (197) Marín-Suárez, M.; Curchod, B. F. E.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Scopelliti, R.; Jung, I.; Di Censo, D.; Grätzel, M.; Fernández-Sánchez, J. F.; Fernández-Gutiérrez, A.; Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2330.
- (198) Huynh, L.; Wang, Z.; Yang, J.; Stoeva, V.; Lough, A.; Manners, I.; Winnik, M. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4765.
- (199) Li, Y.; Liu, Y.; Zhou, M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2582.
- (200) Ho, M.-L.; Chen, Y.-A.; Chen, T.-C.; Chang, P.-J.; Yu, Y.-P.; Cheng, K.-Y.; Shih, C.-H.; Lee, G.-H.; Sheu, H.-S. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2592.
- (201) DeRosa, M. C.; Mosher, P. J.; Yap, G. P. A.; Focsaneanu, K. S.; Crutchley, R. J.; Evans, C. E. *B. Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4864.
- (202) Xie, Z.; Ma, L.; deKrafft, K. E.; Jin, A.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 922.
- (203) Di Marco, G.; Lanza, M.; Pieruccini, M.; Campagna, S. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 576.
- (204) Yoshihara, T.; Yamaguchi, Y.; Hosaka, M.; Takeuchi, T.; Tobita, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4148.
- (205) Medina-Castillo, A. L.; Fernandez-Sanchez, J. F.; Klein, C.; Nazeeruddin, M. K.; Segura-Carretero, A.; Fernandez-Gutierrez, A.; Graetzel, M.; Spichiger-Keller, U. E. *Analyst* **2007**, *132*, 929.
- (206) Zhang, S.; Hosaka, M.; Yoshihara, T.; Negishi, K.; Iida, Y.; Tobita, S.; Takeuchi, T. *Cancer Research* **2010**, *70*, 4490.
- (207) Perrin, D. D. A., W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*; 3rd ed. ed.; Pergamon Press: New York, 1988.
- (208) Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- (209) Giumanini, A. G.; Chiavari, G.; Musiani, M. M.; Rossi, P. *Synthesis* **1980**, *1980*, 743.
- (210) Tilley, J. W.; Zawoiski, S. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 386.
- (211) Duggeli, M.; Goujon-Ginglinger, C.; Ducotterd, S. R.; Mauron, D.; Bonte, C.; Zelewsky, A. v.; Stoekli-Evans, H.; Neels, A. *Org. & Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1894.
- (212) Frank, W.; Wasgindt, M.; Pautzsch, T.; Klemm, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 980.
- (213) Flack, H. D.; Blanc, E.; Schwarzenbach, D. *J. Appl. Cryst.* **1992**, *25*, 455.
- (214) Gabe, E. J.; Le Page, Y.; Charland, J.-P.; Lee, F. L.; White, P. S. *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 384.
- (215) Sheldrick, G. M., *SHELXS-97*, University of Göttingen, Germany, Sheldrick, G.M., 1997,
- (216) Crosby, G. A.; Demas, J. N. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
- (217) Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 03, revision C.02*, Wallingford, CT, Gaussian Inc., 2004,
- (218) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, *136*, B864.
- (219) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- (220) ACS *The Challenge of d and f Electrons* Washington, D.C, 1989.
- (221) Parr, R. G. Y., W. *Density-functional theory of atoms and molecules*; Oxford Univ. Press Oxford, 1989.

- (222) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (223) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- (224) Lee, C. Y., W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (225) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 359.
- (226) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 861.
- (227) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 880.
- (228) Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797.
- (229) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.
- (230) Pietro, W. J.; Francl, M. M.; Hehre, W. J.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039.
- (231) Cundari, T. R.; Stevens, W. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.
- (232) Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. J. *Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
- (233) Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
- (234) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218.
- (235) Bauernschmitt, R. A., R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *256*, 454.
- (236) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- (237) O'Boyle, N. M., *GaussSum 2.0*, Dublin Ireland, Dublin City University, 2006, Available at <http://gausssum.sf.net>.
- (238) Lehmann, U.; Schlüter, A. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 3483.
- (239) Tour, J. M.; Rawlett, A. M.; Kozaki, M.; Yao, Y.; Jagessar, R. C.; Dirk, S. M.; Price, D. W.; Reed, M. A.; Zhou, C.-W.; Chen, J.; Wang, W.; Campbell, I. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118.
- (240) Che, C.-M.; Yu, W.-Y.; Chan, P.-M.; Cheng, W.-C.; Peng, S.-M.; Lau, K.-C.; Li, W.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11380.
- (241) Rahaim, R. J.; Shaw, J. T. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2912.
- (242) Niamnont, N.; Siripornnoppakhun, W.; Rashatasakhon, P.; Sukwattanasinitt, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2768.
- (243) Sakai, N.; Annaka, K.; Konakahara, T. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1527.
- (244) Spencer, J.; Rathnam, R. P.; Patel, H.; Anjum, N. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10195.
- (245) Yamane, Y.; Liu, X.; Hamasaki, A.; Ishida, T.; Haruta, M.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5162.
- (246) Cahiez, G.; Duplais, C.; Buendia, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6731.
- (247) Sakai, N.; Komatsu, R.; Uchida, N.; Ikeda, R.; Konakahara, T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1300.
- (248) Bunten, K. A.; Kakkar, A. K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2885.
- (249) Grosshenny, V.; Romero, F. M.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491.
- (250) Erdélyi, M.; Gogoll, A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4165.
- (251) Dong, Y.-B.; Yang, L.; Cheung, K.-K.; Mayr, A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 55.
- (252) Schwab, P. F. H.; Fleischer, F.; Michl, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 443.
- (253) Gottardo, C.; Kraft, T. M.; Hossain, M. S.; Zawada, P. V.; Muchall, H. M. *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 410.
- (254) Hon, Y.-S.; Chang, F.-J.; Lu, L.; Lin, W.-C. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5233.
- (255) Liu, P.; Chen, Y.; Deng, J.; Tu, Y. *Synthesis* **2001**, *2001*, 2078.
- (256) Kröhnke, F. *Synthesis* **1976**, 1.
- (257) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; J.M., M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Peterson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malik, A.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A., *Gaussian 98 (Revision A.6)*, Pittsburgh, PA, Gaussian Inc., 1998,

(258) Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M. A.; Windus, T. L. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223.

ANNEXE 1 : DONNÉES SUPPLÉMENTAIRES RELATIVES AU CHAPITRE 1

Experimental section

General. Commercial chemicals were used as supplied with the exception of NBS, which was recrystallized from hot water.²⁰⁷ All reactions were performed using standard Schlenck techniques under inert (N₂) atmosphere. Flash²⁰⁸ column chromatography was performed using silica gel (Silia-P from Silicycle, 60 Å, 40-63µm). Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed with aluminum backings (250 µm with indicator F-254). Compounds were visualized under UV light. GC-MS samples were separated either on an Agilent HP1-MS 25 m x 0.20 mm ID x 0.33 µm film thickness column or a Shimadzu HP5-MS 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm film thickness column. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance (at 300 MHz and 75 MHz, respectively) spectrometer. The following abbreviations have been used for multiplicity assignments: “s” for singlet, “d” for doublet, “t” for triplet, “m” for multiplet, and “br” for broad. Deuterated chloroform (CDCl₃) was used as the solvent of record except where noted below. Melting points (Mp's) were recorded using open end capillaries on a Meltemp melting point apparatus and are corrected. MALDI-TOF HRMS analysis was conducted at the Université de Montréal High Resolution Mass Spectrometry Facility. Bromoarenes were prepared according to the literature.^{65,209} 2-Bromo-5-iodopyridine ⁴^{63,64} and the [(ppy)₂Ir-µ-Cl]₂ dimer¹⁵⁸ **9** were obtained following standard literature protocols.

Synthesis. The following is a representative example for the synthesis 2-bromo-5-arylpyridines (**7**):

2-bromo-5-phenylpyridine (**7a**):

The desired bromoarene (**6a**) (746 mg, 4.75 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in 2.0 mL of THF and was cooled to -78°C. *n*-Buthyllithium (*n*-BuLi) (3.75 mL, 5.25 mmol, 1.11 equiv., 1.4 M in hexane) was added over a 30 min period. The lithiate was then warmed to -40 °C and stirred for 15 min before being cooled to -78 °C. A solution of ZnCl₂ (475 mg, 3.48 mmol, 0.73 equiv.), pre-dried under vacuum, was separately prepared in 3.5 mL THF. This solution was then added to the lithiate over a 5 min period

at -78 °C. The reaction mixture was left to warm to RT upon which it was added to a solution of 2-bromo-5-iodopyridine, **4** (1.33g, 4.67 mmol, 0.98 equiv.) and Pd(PPh₃)₄ (88 mg, 0.08 mmol, 1.60 mol%) in 5 mL THF. The final reaction mixture was degassed and heated to reflux for 22 h. The brown solution was then cooled to RT and the 2/3 of the THF was evaporated under reduced pressure and its volume replaced by DCM. The solution was then treated with a mixture of saturated sodium bicarbonate and EDTA solutions (1/1) (3 x 70 mL). All the aqueous phases were combined and extracted with DCM until no more products were visible by TLC. The organic phases were combined, dried over magnesium sulfate and concentrated to obtain the crude product as a yellow solid (1.39 g). Purification on a silica gel column (5% EtOAc/hexanes) resulted in the title compound (**7a**) as a white solid (799 mg, 72 %). R_f: 0.43 (10% EtOAc/hexanes). Mp: 72-74°C (lit.²¹⁰: 78-79°C). ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.59 (d, J = 2.58 Hz, 1H), 7.74 (dd, J₁= 8.24 Hz, J₂= 2.61 Hz, 1H), 7.60-7.38 (m, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 154.3, 148.4, 136.9, 136.0, 129.2, 128.5, 128.0, 127.0. GC-MS: (13.0 min), [M⁺]: 233. HRMS: found 232.9844; calcd (C₁₁H₈BrN) 232.9840.

2-bromo-5-(4-methoxyphenyl)pyridine (7b):

The crude product was obtained as a beige solid (2.43 g), and was purified on a silica gel column (10% EtOAc/hexanes), to obtain the compound (**7b**) as a beige solid (1.87 g, 86 %). R_f: 0.35 (10% EtOAc/hexanes). Mp: 149-151 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.55 (d, J = 2.52 Hz, 1H), 7.69 (dd, J₁= 8.25 Hz, J₂= 2.64 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 8.88 Hz, 2H), 7.01 (d, J = 8.87 Hz, 3H), 3.86(s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 160.0, 148.0, 140.1, 136.5, 135.6, 128.1, 127.9, 114.6, 110.1, 55.4. GC-MS: (17.3 min), [M⁺]: 263.

HRMS: found 262.9937; calcd (C₁₂H₁₀BrNO) 262.9946. Spectral analysis matches those reported in the literature.²¹¹

4-(6-bromopyridin-3-yl)-N,N-dimethylaniline (7c) :

A yellow orange solid was obtained as the crude product (1.69 g) and was purified on a silica gel column (5% to 15% EtOAc/hexanes with 2% NEt₃). The title compound (**7c**) was obtained as a yellowish solid (953 mg, 67 %). R_f: 0.37 (5:10:85 NEt₃/EtOAc/Hexanes). Mp: 166°C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.54 (d, J = 2.58 Hz, 1H), 7.68 (dd, J₁= 8.27 Hz, J₂= 2.68 Hz, 1H), 7.51-7.37 (m, 3H), 6.80 (d, J = 8.86 Hz, 2H), 3.01 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 150.6, 147.6, 139.1, 135.8, 127.8, 123.7, 112.7, 40.3. GC-MS: (21.9 min), [M⁺]: 276. HRMS: found 276.0257; calcd (C₁₃H₁₃BrN₂) 276.0262.

2-bromo-5-(2,6-dimethylphenyl)pyridine (7d):

A red-brown solid as the crude product was (2.60 g) and was purified on a silica gel column (5% EtOAc/hexanes). The title compound (**7d**) was obtained as a yellow oil was obtained (1.36 g, 68). R_f: 0.40 (5% EtOAc/hexanes). ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.20 (d, J = 2.49 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 8.18 Hz, 1H), 7.38 (dd, J₁= 8.06 Hz, J₂= 2.46 Hz, 1H), 7.26-7.19 (m, 1H) 7.14 (s, 1H), 7.12 (s, 1H), 2.03 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 150.4, 139.4, 136.3, 136.2, 135.8, 128.2, 127.9, 127.7, 20.9. GC-MS: (18.2 min), [M⁺]: 261. HRMS: found 261.0145; calcd (C₁₃H₁₂BrN) 261.0153.

2-bromo-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)pyridine (7e):

A dark yellow oil was obtained as the crude product (**7e**) and was purified on a silica gel column (5% EtOAc/hexanes) followed by a recrystallization in boiling hexanes. The title compound was obtained as a white solid (3.72 g, 60%). R_f : 0.36 (10% EtOAc/hexanes). Mp: 75-77 °C (lit⁶⁷ Mp.: 78-80°C). ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, J = 2.39 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 8.09 Hz, 1H), 7.35 (dd, J_1 = 8.07, J_2 = 2.44, 1H), 6.68 (s, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.01 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 159.1, 151.1, 140.0, 137.7, 135.7, 128.9, 127.8, 113.0, 110.1, 55.1, 21.1. GC-MS: (17.6 min), [M⁺]: 291. HRMS: found 291.0264; calcd (C₁₄H₁₄BrNO) 291.0259.

4-(6-bromopyridin-3-yl)-N,N,3,5-tetramethylaniline (7f):

A brownish semi-solid was obtained as the crude product (3.02g) and was purified on a silica gel column (5% EtOAc/hexanes) to obtain a white crystalline solid (1.06 g, 49%). R_f : 0.25 (10 % Et₂O/hexanes). Mp: 168-169 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.19 (d, J = 2.29 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 8,15 Hz, 1H), 7.37 (dd, J_1 = 8.13, J_2 = 2.37 Hz, 1H), 6.51 (s, 2H), 2.97 (s, 6H), 2.01 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 151.3, 150.2, 140.3, 140.0, 136.9, 136.2, 127.6, 111.6, 110.1, 40.4, 21.4. GC-MS: (23.7 min), [M⁺]: 304. HRMS: found 304.0580; calcd (C₁₅H₁₇BrN₂) 304.0575.

2-bromo-5-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)pyridine (7g):

A brown semi-solid was obtained as the crude product (2.52 g, 126%) and was purified on a silica gel column (5% EtOAc/hexanes) to obtain a white solid (1.09 g, 54%). R_f : 0.46 (5% EtOAc/hexanes). Mp: 119-120°C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.16 (d, J = 2.37 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 8.06 Hz, 1H), 7.34 (dd, J_1 = 8.02 Hz, J_2 = 2.45 Hz, 1H), 2.31 (s,

3H), 2.26 (s, 6H), 1.93 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 150.9, 140.1, 139.9, 137.9, 135.3, 134.3, 132.8, 131.7, 127.7, 18.5, 16.9, 16.6. GC-MS: (21.8 min), $[\text{M}^+]$: 303. HRMS: found 303.0619; calcd ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrN}$) 303.0623.

The following is a representative example for the synthesis of 5,5'-diaryl-2,2'-bipyridine (**8**):

5,5'-diphenyl-2,2'-bipyridine (8a):

A solution of the desired 2-bromo-5-phenylpyridine (**7a**) (498 mg, 2.13 mmol, 1.00 equiv.) in 5 mL THF and was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Slow addition of *n*-BuLi (1.70 mL, 2.38 mmol, 1.11 equiv. 1.4 M in hexane) proceeded over a 30 min period. The brown lithiate was then stirred for 15 min at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ and then cooled back to $-78\text{ }^\circ\text{C}$. A solution of ZnCl_2 (2.15 mmol, 1.01 equiv.), pre-dried under vacuum, was prepared in 2 mL THF and then slowly added to the reaction mixture. Following addition, the reaction mixture was allowed to warm to RT. The zincate was then added to a solution of **7a** (527 mg, 2.25 mmol, 1.05 equiv.) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (125 mg, 0.11 mmol, 5 mol%) in 5 mL THF. The reaction mixture was rigorously degassed and heated to reflux for 22 h. A white solid precipitated in the reaction mixture. The suspension was cooled to RT and then to $0\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. The solid was filtered off and washed with cold THF. The resulting solid was dissolved in DCM and the organic solution was treated with a mixture of saturated solution of NaHCO_3 and EDTA (1/1) (2 x 50 mL). The organic layers were combined, dried over MgSO_4 and concentrated to obtain a yellowish solid (282 mg, 43%). *R*_f: 0.52 (2% NEt_3/DCM). Mp: 190-193 $^\circ\text{C}$ (lit²¹² Mp.: 206 $^\circ\text{C}$). ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 8.95 (d, *J* = 2.18 Hz, 2H), 8.52 (d, *J* = 8.25 Hz, 2H), 8.05 (dd, *J*₁ = 8.31 Hz, *J*₂ = 2.27 Hz, 2H), 7.72 - 7.64 (m, 4H), 7.52 (t, *J* = 7.40 Hz, 4H), 7.44 (d, *J* = 7.24 Hz, 2H). ^{13}C NMR

(CDCl₃): δ (ppm) = 154.6, 147.7, 137.6, 136.4, 135.2, 129.1, 128.2, 127.1, 120.9.
HRMS: found 308.1308; calcd (C₂₂H₁₆N₂) 308.1313. Spectral analysis matches those reported in the literature.²¹²

5,5'-bis(4-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridine (8b):

A white solid precipitated during the reaction. The suspension was cooled to RT and then to 0 °C for 2 h. The solid was filtered off and washed with cold THF. The resulting solid was suspended in DCM and the organic solution was treated with a mixture of saturated solution of NaHCO₃ and EDTA (1/1) (2 x 50 mL). The organic layers were combined, azeotroped with toluene and concentrated to obtain a white solid (565 mg, 52 %). R_f: 0.16 (10% EtOAc/Hexanes). Mp: 254 °C. Due to the poor solubility of **8b**, it was characterized by NMR as its hydrochloric salt. ¹H NMR (CD₃OD): δ (ppm) = 9.02 (s, 2H), 8.56 (s, 4H), 7.77 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.08 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 3.83 (s, 6H). ¹³C NMR (CD₃OD): δ (ppm) = 162.8, 146.0, 144.5, 140.6, 129.7, 127.9, 124.5, 116.1, 56.0. HRMS: found 368.1515; calcd (C₂₄H₂₀N₂O₂) 368.1525.

5,5'-bis(N,N-dimethylaniline)-2,2'-bipyridine (8c):

During heating, an orange solid precipitated from the reaction mixture. The suspension was cooled to RT and then to 0 °C for 2 h. The solid was filtered off and washed with cold THF. The resulting solid was suspended in DCM and the organic solution was treated with a mixture of saturated solution of NaHCO₃ and EDTA (1/1) (2 x 50 mL). The organic layers were combined, azeotroped with toluene and concentrated to obtain an orange solid (768 mg, 70%). R_f: 0.45 (2% NEt₃/DCM). Mp: >350 (dec) °C. Due to the

poor solubility of **8c**, it was characterized by NMR as its hydrochloric salt. NMR (D₂O): δ (ppm) = 9.02 (s, 2H), 8.56-8.47 (m, 4H), 7.94 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.74 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 3.26 (s, 12H). ¹³C NMR (D₂O): δ (ppm) = 147.4, 145.7, 144.5, 142.3, 139.1, 137.6, 130.9, 125.3, 122.9. HRMS: found 394.2151; calcd (C₂₆H₂₆N₄) 394.2157.

5,5'-bis(2,6-dimethylphenyl)-2,2'-bipyridine (8d):

The clear brownish solution was left to cool to RT and 2/3 of the THF was evaporated under reduced pressure. DCM was added to replace the lost solvent volume followed by the addition of a saturated solution of NaHCO₃ and EDTA (1/1) (2 x 50 mL). The combined aqueous phases were extracted with DCM until no more products were observed by TLC. All the organic layers were combined, dried with MgSO₄ and concentrated to obtain a brown semi-solid (868 mg). The crude product was purified on a silica gel column (5% EtOAc/hexanes) to obtain the desired product as a white solid (238 mg, 34%). R_f: 0.64 (2% NEt₃/DCM). Mp: 246-250 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.54 (s, 2 H), 8.53 (d, J = 4.24 Hz, 2H), 7.68 (dd, J₁ = 8.27 Hz, J₂ = 1.97 Hz, 2H), 7.25-7.13 (m, 6H), 2.10 (s, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 154.6, 149.6, 137.9, 136.7, 127.9, 127.6, 120.7. HRMS: found 364.1927; calcd (C₂₆H₂₄N₂) 364.1939.

5,5'-bis(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-2,2'-bipyridine (8e):

The clear solution was allowed to cool to RT and 2/3 of the THF was evaporated under reduced pressure. DCM was added to replace the lost solvent volume. Hexanes were then added to the solution to precipitate the zinc salt of the title compound (**8e**) as a white solid. The suspension was cooled to 0 °C for 2 h, filtered and the resulting solid washed

with cold hexanes. The solid was dissolved in DCM and was treated with a mixture of saturated solution of NaHCO₃ and EDTA (1/1) (2 x 50 mL). The aqueous layers were extracted with DCM until no products were observed by TLC. All the organic phases were combined, dried on MgSO₄ and concentrated to obtain a yellowish solid (674 mg, 65 %). *Rf*: 0.12 (10% EtOAc/hexanes). *Mp*: 246-248°C (lit⁶⁷ *Mp*.: 257-258°C). ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.51 (s, 2 H), 8.48 (s, 2H), 7.66 (dd, J₁ = 8.02 Hz, J₂ = 2.29 Hz, 2H), 6.72 (s, 4H), 3.84 (s, 6H), 2.08 (s, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 158.9, 154.4, 150.1, 138.4, 137.8, 136.6, 120.6, 112.9, 110.1, 55.2, 21.2. HRMS: found 424.6160; calcd (C₂₈H₂₈N₂O₂) 424.2151.

4,4'-(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl)bis(N,N,3,5-tetramethylaniline) (8f):

The clear brown solution was allowed to cool to RT and 2/3 of the THF was evaporated under reduced pressure. DCM was added to replace the lost solvent volume followed by the addition of a mixture of saturated solution of NaHCO₃ and EDTA (1/1) (2 x 50 mL). The aqueous layers were extracted with DCM and all the organic phases were combined, dried over MgSO₄ and concentrated to yield a brownish semi-solid (758 mg). The crude product was purified on a silica gel column (2:5:93 NEt₃/EtOAc/hexanes) to obtain a white solid (534 mg, 73%). *Rf*: 0.40 (1:2:10 Et₃N/EtOAc/hexanes). *Mp*: 260°C (dec.). ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.53 (d, J = 1.95 Hz, 2H), 8.47 (d, J = 8.25 Hz, 2H), 7.66 (dd, J₁ = 8.15 Hz, J₂ = 2.17 Hz, 2H), 6.56 (s, 4H), 2.99 (s, 12H), 2.09 (s, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 154.2, 150.4, 150.1, 138.7, 137.2, 137.0, 136.2, 120.4, 111.7, 40.5, 21.4. HRMS: found 450.2793; calcd (C₃₀H₃₄N₄) 450.2783.

5,5'-bis(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)-2,2'-bipyridine (8g):

During heating, a white solid precipitated in the reaction mixture. The reaction mixture was allowed to cool to RT and then cooled to 0 °C for 2 h. The solid was filtered off and washed with cold THF. The zinc complex of the title compound (**8g**) was dissolved in DCM and treated with a mixture of saturated solutions of NaHCO₃ and EDTA (1/1) (2 x 50 mL). All aqueous aliquot were extracted with DCM, until no more products were observed by TLC. The DCM layers were combined, dried over MgSO₄ and concentrated to obtain the desired product as a white solid (290 mg, 39%). R_f: 0.59 (2% Et₃N/DCM). Mp: 300 °C (dec.). ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.51 (d, J = 5.49, 2H), 8.50 (s, 2H), 7.63 (dd, J₁ = 8.25 Hz, J₂ = 1.96 Hz, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.29 (s, 12H), 2.00 (s, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 154.3, 150.0, 138.7, 138.3, 135.7, 135.0, 132.7, 131.9, 120.5, 18.5, 16.9, 16.6. HRMS: found 448.2881; calcd (C₃₂H₃₆N₂) 448.2878.

The following is a representative example for the synthesis of [(ppy)₂Ir(bpy*)]PF₆ complexes (**10**):

Complex 10a:

Dimer **7** (160 mg, 0.15 mmol, 0.45 equiv.) was dissolved in 5 mL ethylene glycol in the presence of bipyridine **8a** (102 mg, 0.33 mmol, 1.00 equiv.). The suspension was degassed and heated to 150 °C for 20 h. The solution was cooled to RT, transferred to a separatory funnel and washed with water (3 x 50 mL). The solution was then washed with ether (3 x 50 mL) to remove unreacted **8a** and then heated to 70 °C to remove any residual organic solvent. The aqueous solution was cooled to 0 °C and a solution of NH₄PF₆ (10 mL, 10 % w/w in H₂O) was slowly added under gentle stirring. The first

drop caused the precipitation of an orange solid. The suspension was conserved for 2 h at 0 °C, filtered and the resulting solid was washed with cold water. The solid was recrystallized in ACN with Et₂O as the co-solvent to obtain the desired complex (**10a**) as an orange crystalline solid (167 mg, 69%). Mp: 242 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.81 (d, J = 8.55 Hz, 2H), 8.36 (dd, J₁ = 8.44 Hz, J₂ = 2.12 Hz, 2H), 8.14 (d, J = 1.99 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 8.05 Hz, 2H), 7.68-7.85 (m, 4H), 7.62 (d, J = 5.11, 2H), 7.36-7.46 (m, 6H), 7.28-7.35 (m, 4H), 7.01-7.12 (m, 4H), 6.95 (td, J₁ = 7.48 Hz, J₂ = 1.28 Hz, 2H), 6.37 (d, J = 7.24, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 167.7, 154.0, 150.2, 148.6, 147.8, 143.5, 140.2, 138.2, 137.3, 134.4, 131.8, 130.9, 129.7, 129.5, 128.6, 126.8, 125.3, 124.8, 123.5, 122.8, 119.7. HRMS: [M-PF₆]⁺ found 809.22493; calcd (C₄₄H₃₂IrN₄) 809.22562.

Complex 10b:

Orange solid. Yield: (397 mg, 89%). Mp: >340 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.69 (d, J = 8.60 Hz, 2H), 8.29 (dd, J₁ = 8.61 Hz, J₂ = 2.16 Hz, 2H), 8.08 (d, J = 2.08 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 7.99 Hz, 2H), 7.83-7.69 (m, 4H), 7.62 (d, J = 5.71 Hz, 2H), 7.27 (s, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.16-7.01 (m, 4H), 7.01-6.86 (m, 6H), 6.37 (d, J = 7.13 Hz, 2H), 3.83 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 167.8, 152.2, 151.2, 151.0, 148.6, 146.5, 143.6, 139.6, 138.0, 134.9, 131.8, 130.8, 127.4, 124.7, 124.5, 123.3, 122.5, 121.0, 119.6, 112.5, 40.1. HRMS: [M-PF₆]⁺ found 869.24519; calcd (C₄₆H₃₆IrN₄O₂) 869.24675.

Complex 10c:

Red solid. Yield: (384 mg, 80%). Mp: >340 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.55 (d, J = 8.63 Hz, 2H), 8.22 (d, J = 8.55 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 1.98 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 8.05

Hz, 2H), 7.86-7.68 (m, 4H), 7.62 (d, J = 5.54 Hz, 2H), 7.20 (d, J = 8.73 Hz, 4H), 7.12-6.89 (m, 6H), 6.66 (d, J = 8.81 Hz, 4H), 6.37 (d, J = 7.50, 2H), 2.99 (s, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 167.8, 152.2, 151.1, 151.0, 148.6, 146.5, 143.6, 139.6, 137.9, 134.9, 131.8, 130.8, 127.4, 124.7, 124.6, 123.2, 122.5, 121.1, 119.5, 112.5, 40.1. HRMS: $[\text{M-PF}_6]^+$ found 895.30866; calcd ($\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{IrN}_6$) 895.31002.

Complex 10d:

The solution was cooled to RT, transferred to a separatory funnel and washed with water (3 x 50 mL) and then washed with ether (3 x 75 mL). The aqueous layer was extracted with DCM (3 x 50 mL) and the organic solution was concentrated to obtain the chloride complex as a yellow brownish solid. This complex was dissolved in a minimum amount of methanol, cooled to 0 °C and a solution of NH_4PF_6 (20 mL, 10% w/w in H_2O) was slowly added under stirring. The resulting suspension was re-cooled to 0 °C for 2 h, filtered, washed with cold water and the yellow solid was dried under vacuum (170 mg, 70%). Mp: >340 °C. ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 8.78 (d, J = 8.36 Hz, 2H), 7.96 (dd, J_1 = 8.32 Hz, J_2 = 1.89 Hz, 2H), 7.90 (d, J = 8.05 Hz, 2H), 7.78 (t, J = 6.52 Hz, 4H), 7.71 (d, J = 5.74 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 7.52, 2H), 7.20-6.98 (m, 8H), 6.95 (t, J = 7.73 Hz, 2H), 6.83 (t, J = 7.79 Hz, 2H), 6.28 (d, J = 7.27 Hz, 2H), 2.09 (s, 6H), 1.67-1.56 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 167.7, 154.2, 150.4, 149.9, 148.7, 143.1, 141.0, 140.6, 138.0, 135.8, 135.6, 134.9, 131.7, 130.9, 128.7, 128.2, 128.1, 125.3, 124.7, 123.4, 122.8, 119.3, 21.0, 20.2. HRMS: $[\text{M-PF}_6]^+$ found 865.28689; calcd ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{IrN}_4$) 865.28822.

Complex 10e:

The solution was allowed to cool to RT, transferred with water (3 x 50 mL) into a separatory funnel and washed with ether (3 x 75 mL). The aqueous layer was heated at 70 °C to allow the residual organic solvent to evaporate. A small portion of MeOH was added to the aqueous layer to help solubilize the chloride complex. The solution was cooled to 0 °C and a solution of NH₄PF₆ (20 mL, 10% w/w in H₂O) was slowly added. The solution was left at 0 °C for 2 h and then the MeOH was evaporated causing precipitation of an orange solid. The suspension was filtered and the resulting solid was washed with water and dried under vacuum (241 mg, 81%). Mp: >340 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.72 (d, J = 8.36 Hz, 2H), 7.91 (t, J = 8.36 Hz, 4H), 7.72-7.83 (m, 4H), 7.69 (d, J = 5.83, 2H), 7.63 (d, J = 7.61, 2H), 7.07 (t, J = 6.12, 2H), 6.95 (t, J = 7.27, 2H), 6.83 (t, J = 7.04, 2H), 6.58 (m, 4H), 6.28 (d, J = 7.25, 2H), 3.77 (s, 6H), 2.07 (s, 6H), 1.77 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 168.0, 159.7, 154.2, 151.2, 150.3, 149.0, 143.4, 141.6, 140.7, 138.3, 137.6, 132.0, 131.1, 127.7, 125.3, 124.9, 123.6, 123.0, 119.6, 113.8, 55.4, 21.6, 20.8. HRMS: found 925.30880; calcd (C₅₀H₄₄IrN₄O₂) 925.30935.

Complex 10f:

The reaction mixture was allowed to cool to RT and was transferred to a separatory funnel and washed with water (3 x 50 mL). The solution was then washed with ether (3 x 75 mL), which caused the precipitation into the organic layer. This solid was filtered and washed with cold water. The chloride complex was dissolved in a minimum amount of MeOH and a solution of NH₄PF₆ (20 mL, 10 % w/w in H₂O) was slowly added under

stirring. The resulting suspension was cooled to 0 °C for 2 h, filtered, washed with cold water and the orange solid was dried under vacuum (210 mg, 99%). Mp: >340 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.67 (d, J = 8.36 Hz, 2H), 7.88-8.01 (m, 4H), 7.71-7.85 (m, 4H), 7.68 (d, J = 5.56, 2H), 7.63 (d, J = 7.63, 2H), 7.06 (t, J = 6.62, 2H), 6.94 (t, J = 7.43, 2H), 6.82 (t, J = 7.31, 2H), 6.41 (s, 4H), 6.27 (d, J = 7.47, 2H), 2.94 (s, 12H), 1.64 (s, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 167.8, 153.4, 151.3, 150.2, 150.0, 148.6, 143.2, 141.5, 140.9, 138.0, 136.7, 131.7, 130.8, 124.7, 124.5, 123.3, 122.7, 119.3, 112.1, 63.7, 40.5. HRMS: found 951.37207; calcd (C₅₂H₅₀IrN₆) 951.37262.

Complex 10g:

The solution was cooled to RT and was transferred to a separatory funnel with water (3 x 50 mL) and was extracted with DCM until no more products were detectable by TLC. The solution was concentrated and then redissolved in a minimum amount of MeOH. A solution of NH₄PF₆ (20 mL, 10% w/w in H₂O) was slowly added under stirring and the resulting suspension was cooled to 0 °C for 2 h. The brownish solid was filtered, washed with water and dried under vacuum (296 mg, 95%). Mp: >340 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.74 (d, J = 8.32 Hz, 2H), 7.96-7.84 (m, 4H), 7.84-7.70 (m, 6H), 7.62 (d, J = 7.33 Hz, 2H), 7.13-7.03 (m, 2H), 6.92 (dt, J₁ = 7.63, J₂ = 0.93 Hz, 2H), 6.79 (dt, J₁ = 7.54, J₂ = 1.25 Hz, 2H), 6.26 (d, J = 7.52 Hz, 2H), 2.24 (s, 6H), 2.20 (s, 6H), 2.14 (s, 6H), 1.98 (s, 6H), 1.44 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 168.0, 154.2, 151.1, 150.2, 149.0, 143.4, 142.9, 141.7, 138.2, 136.2, 133.4, 133.3, 133.3, 132.0, 131.4, 131.3, 131.1, 125.3, 124.9, 123.6, 122.9, 119.5, 19.0, 18.1, 17.2, 16.9, 16.9. HRMS: found 949.38157; calcd (C₅₄H₅₂IrN₄) 949.38212.

X-Ray Crystallography. The crystals were grown by vapor diffusion of tert-butylmethyl ether on a chlorobenzene solution. One single crystal of 0.40 X 0.50 X 1.00 mm³ for **8a** and of 0.30 X 0.45 X 0.60 mm³ for **10g** was each mounted using a glass fiber on the goniometer. Data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 automatic diffractometer at the Université de Sherbrooke using omega scans at 198(2) K. The DIFRAC²¹³ program was used for centering, indexing, and data collection. One standard reflection was measured every 100 reflections, no intensity decay was observed during data collection. The data were corrected for absorption by empirical methods based on psi scans and reduced with the NRCVAX²¹⁴ programs. They were solved using SHELXS-97²¹⁵ and refined by full-matrix least squares on F2 with SHELXL-97²¹⁵. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were placed at idealized calculated geometric position and refined isotropically using a riding model. A molecule of chlorobenzene in each of **10a** and **10g** was disordered on two geometric sites, and was refined with partial occupations. Dichloromethane molecules in **10g** were also disordered and partially evaporated. Their occupations were also refined. Only the major component is shown for clarity. A summary of the refinement parameters and the resulting factors for **10a** and **10g** are given in **Figure A-1**

Tableau A- 1 Crystallographic Data for complexes **10a** (sl0225pr) and **10g** (sl0237pr).

Identification code	s10225pr		s10237pr	
Empirical formula	C50 H37 Cl F6 Ir N4 P		C116.76 H108.92 Cl5.69 F12 Ir2 N8 P2	
Formula weight	1066.46		2500.32	
Temperature	198(2) K		198(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic		Triclinic	
Space group	Pbca		P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.762(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.	a = 12.355(5) Å	$\alpha = 101.47(4)^\circ$.
	b = 25.444(10) Å	$\beta = 90^\circ$.	b = 15.554(6) Å	$\beta = 108.32(4)^\circ$.
	c = 31.929(13) Å	$\gamma = 90^\circ$.	c = 15.806(9) Å	$\gamma = 95.42(4)^\circ$.
Volume	8743(6) Å ³		2785(2) Å ³	
Z		8		1
Density (calculated)	1.620 Mg/m ³		1.499 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.218 mm ⁻¹		2.631 mm ⁻¹	
F(000)		4224		1261
Crystal size	1.00 x 0.50 x 0.40 mm ³		0.60 x 0.45 x 0.30 mm ³	
Theta range for data collection	1.28 to 25.03°.		1.36 to 25.62°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 30, 0 ≤ l ≤ 37		-14 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected		7677		10271
Independent reflections	7677 [R(int) = 0.0000]		10271 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 25.03°		99.50%		98.70%
Absorption correction	Psi-Scan		Psi-Scan	
Max. and min. transmission	0.3592 and 0.1411		0.5058 and 0.3013	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ₂		Full-matrix least-squares on F ₂	
Data / restraints / parameters	7677 / 20 / 526		10271 / 8 / 629	
Goodness-of-fit on F2	0.942		1.002	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0637, wR2 = 0.1305		R1 = 0.0749, wR2 = 0.1784	
R indices (all data)	R1 = 0.1800, wR2 = 0.1585		R1 = 0.1324, wR2 = 0.2054	
Largest diff. peak and hole	3.171 and -1.233 e.Å ⁻³		2.233 and -1.629 e.Å ⁻³	

Photophysical characterization. Absorption spectra were recorded at room temperature and at 77 K in a 1.0 cm capped quartz cuvette and an NMR tube, respectively using a Varian Cary 300 spectrophotometer. All samples were prepared in spectroscopic grade 2-methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) or HPLC grade acetonitrile (ACN) in a MBraun Glovebox under an inert argon atmosphere with concentrations on the order of 25 μM. Molar absorptivity determination was verified by linear least squares fit of values obtained from three independent solutions at varying concentrations with absorptions ranging from (0.01-2.6). Optically dilute²¹⁶ emission spectra were obtained by exciting at the longest wavelength absorption maxima using a double monochromator Fluorolog 2 instrument from Spex. A solution of [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ in acetonitrile (ACN) ($\Phi_r = 9.5$)²⁰ was used as the external reference. The equation $\Phi_s = \Phi_r(A_r/A_s)(I_s/I_r)(n_s/n_r)^2$ was used to calculate the relative quantum yield of the sample, where Φ_r is the absolute quantum yield of the reference, n is the refractive index of the solvent, A is the absorbance at the excitation wavelength, and I is the integrated area under the corrected emission curve. The subscripts s and r refer to the sample and reference, respectively. Our methodology for quantum yield determination was validated using [(ppy)₂Ir(bpy)]PF₆ in ACN as a secondary, external standard ($\lambda_{em} = 599$ nm, $\Phi_s = 6.2\%$; $\lambda_{em} = 588$ nm, $\Phi_r = 9.0\%$).²¹

The excited-state lifetimes were excited at the same wavelength as that for emission spectra acquisition and the emission decays were measured on a TimeMaster Model TM-3/2003 apparatus from PTI. The source was nitrogen laser with high-resolution dye laser (FWHM ~ 1400 ps) and the luminescence lifetimes were obtained from deconvolution or distribution lifetimes analysis. The uncertainties were about 50-100 ps.

Electrochemistry. Cyclic voltammetry were performed on a Princeton Applied Research potentiostat/galvanostat model 263A. Solutions for cyclic voltammetry were prepared in ACN and degassed with ACN-saturated argon bubbling for ca. 10 min prior to scanning. Tetra(n-butyl)ammoniumhexafluorophosphate (TBAPF₆; 0.1 M in ACN) was used as the supporting electrolyte. An Ag/Ag⁺ electrode (silver wire in a solution of 0.1 M AgNO₃ in ACN) was used as the pseudoreference electrode; a Pt wire was used for the working electrode and a glassy-carbon electrode was used as the counter electrode. The redox potentials are reported relative to a saturated calomel (SCE) electrode with a ferrocenium/ferrocene (Fc⁺/Fc) redox couple as an internal reference (0.40 V vs SCE).

Computational Methodology. All calculations were performed with the Gaussian 03²¹⁷ suite at the Université de Sherbrooke on the Mammouth MP super computer supported by le Réseau Québécois de Calculs de Haute Performances (RQCHP). Ground-state and excited-state geometries (both singlet and triplet) for all complexes and redundant dihedral potential energy surface scans were each evaluated using DFT methods,²¹⁸⁻²²¹ employing the B3LYP²²²⁻²²⁴ method; excited-state triplet geometries were calculated using the unrestricted B3LYP method (UB3LYP). The 3-21G*²²⁵⁻²³⁰ basis set was used for C, H, N and O while relativistic SBKJC and VDZ effective core potentials^{134,229,231-233} were used for Iridium. No symmetry constraint was imposed within the calculation protocol. For each complex, time-dependent DFT (TD-DFT)²³⁴⁻²³⁶ calculations were performed on the optimized ground-state geometry, calculating the energy and oscillator strength for at least the 50 lowest singlet-singlet excitations. The energy difference between the triplet state (T₁) and the ground state (S₀) was determined at the optimized triplet state geometry. GaussSum 2.0 was employed to predict absorption spectra.²³⁷ Electronic transitions were assumed to exhibit a Gaussian distribution with a full-width at half-maximum (fwhm) for each peak set to 0.124 eV.

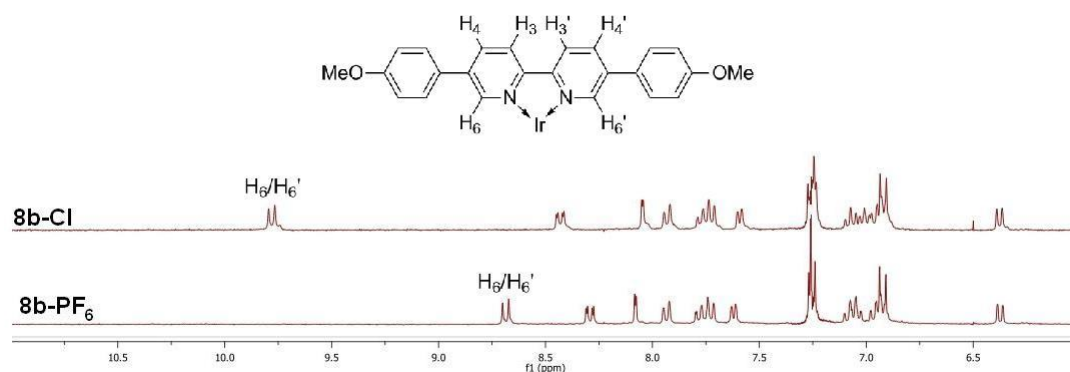


Figure A-1. ^1H NMR spectra of complex **8b** with chloride (**10b-Cl**) and hexafluorophosphate (**10b-PF₆**) as the counterion.

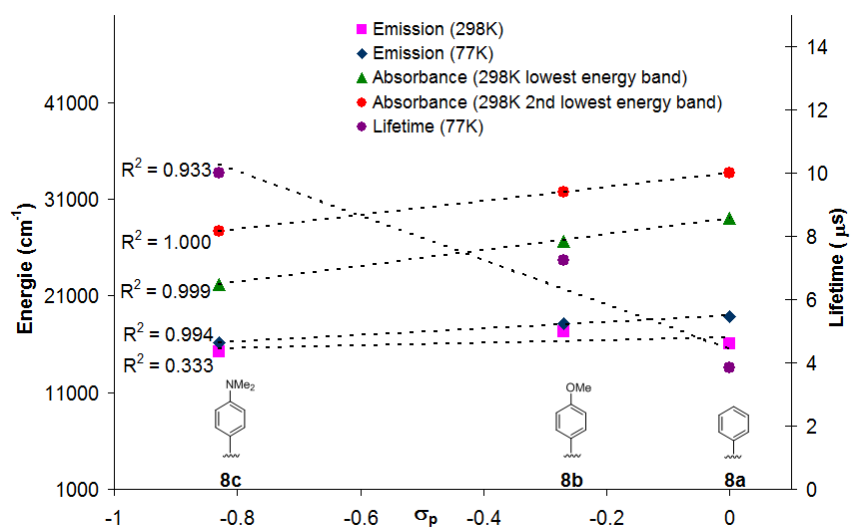


Figure A-2. Hammett plots of emission spectra at 77 K (◆) and 298 K (■), the lifetime at 77 K (●) and absorption spectra of the lowest (▲) and second lowest (●) energy bands for **10a-c**.

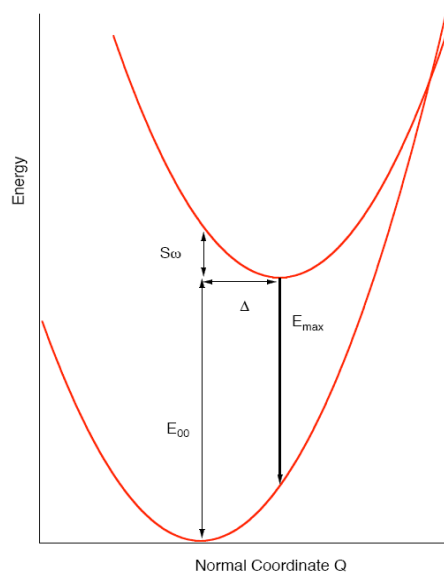


Figure A-3. Determination of vibrational mode properties by modelisation of the absorption spectra at 77K.

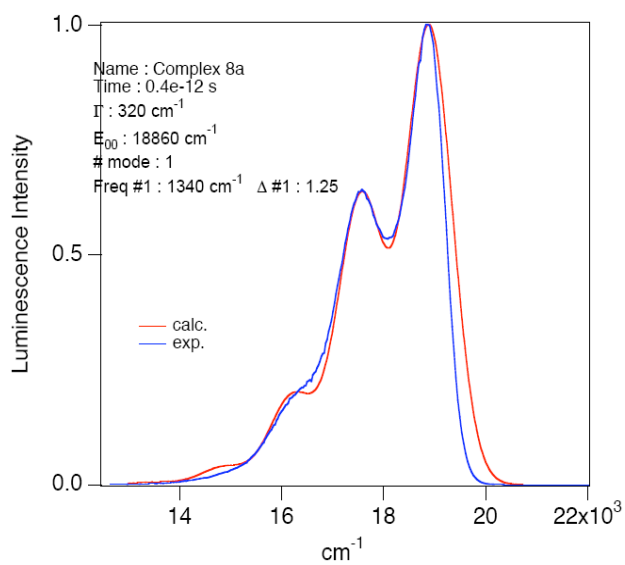


Figure A- 4. Comparison between experimental (blue) and simulated (red) absorption spectrum of complex **10a** at 77 K

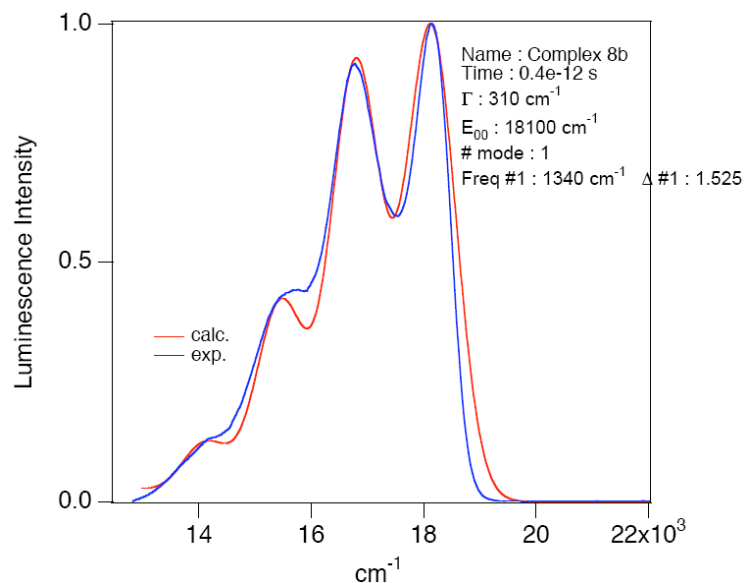


Figure A-5. Comparison between experimental (blue) and simulated (red) absorption spectrum of complex **10b** at 77 K.

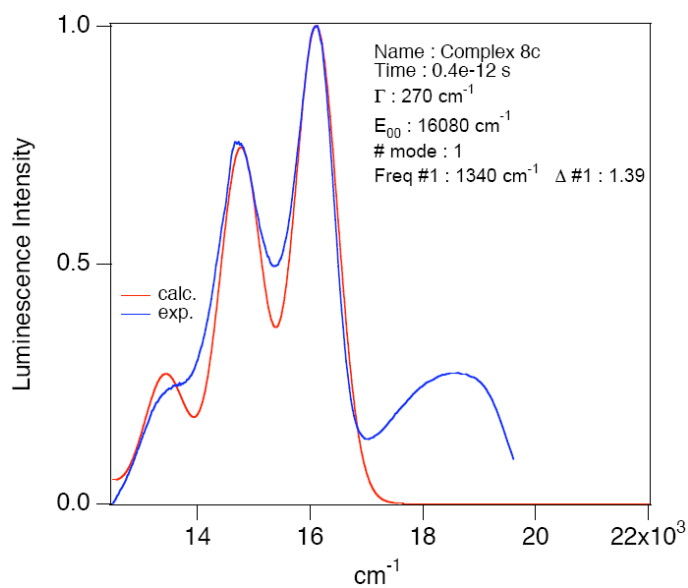


Figure A-6. Comparison between experimental (blue) and simulated (red) absorption spectrum of complex **10c** at 77 K.

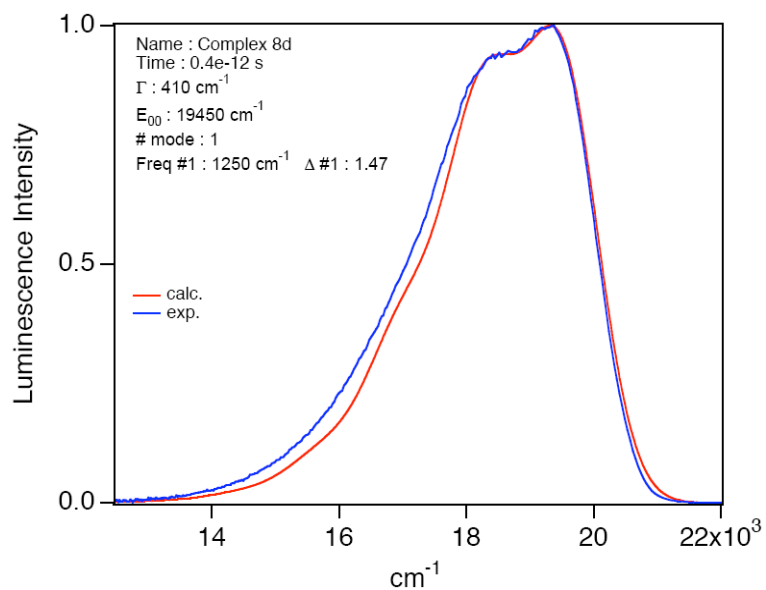


Figure A-7. Comparison between experimental (blue) and simulated (red) absorption spectrum of complex **10d** at 77 K.

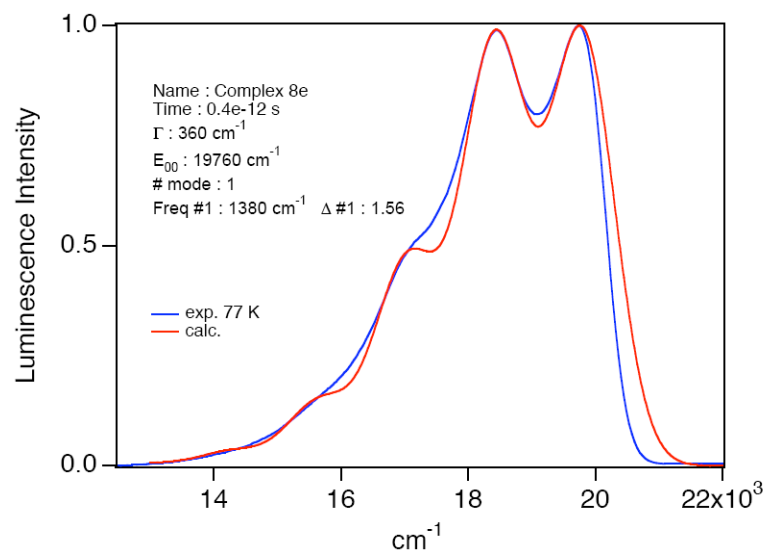


Figure A-8. Comparison between experimental (blue) and simulated (red) absorption spectrum of complex **10e** at 77 K.

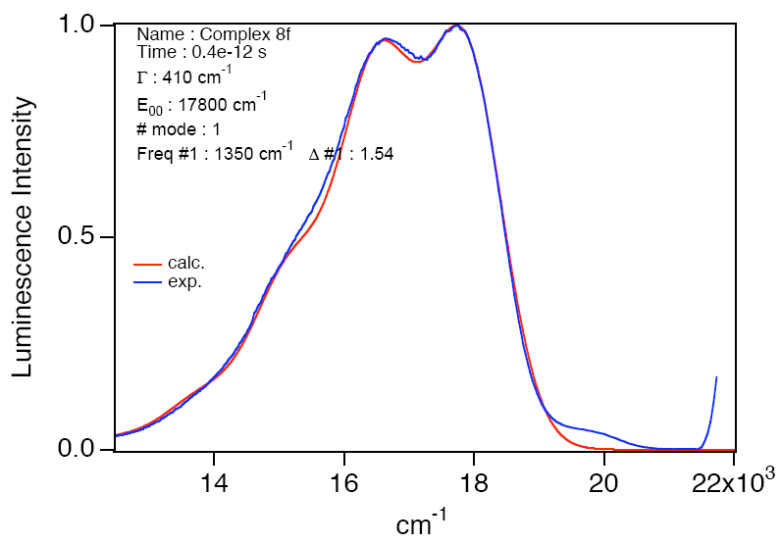


Figure A-9. Comparison between experimental (blue) and simulated (red) absorption spectrum of complex **10f** at 77 K.

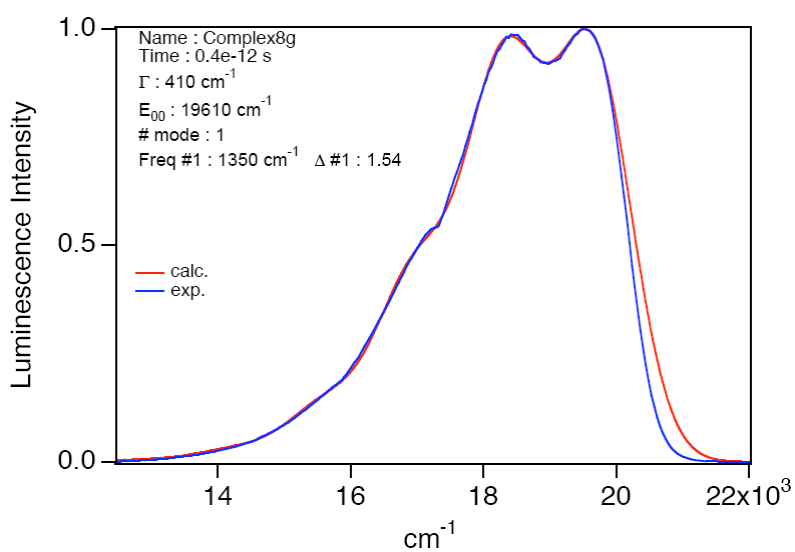


Figure A-10. Comparison between experimental (blue) and simulated (red) absorption spectrum of complex **10g** at 77 K.

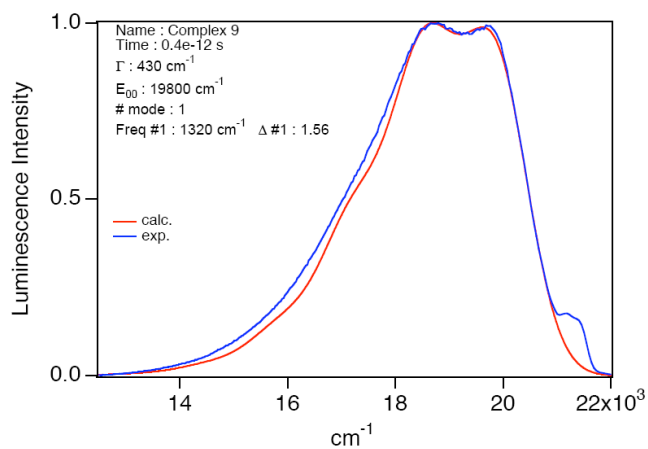


Figure A- 11. Comparison between experimental (blue) and simulated (red) absorption spectrum of complex **1** at 77 K.

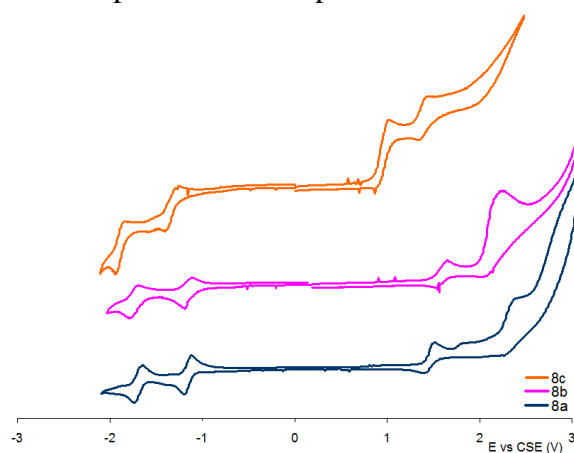


Figure A-12. Cyclic voltammetry of complexes **10a-c**.

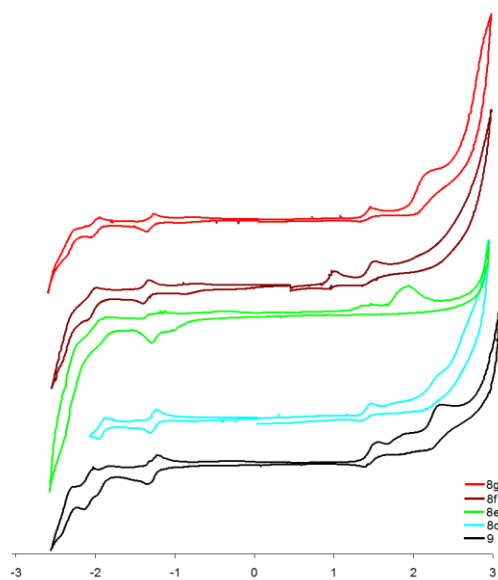
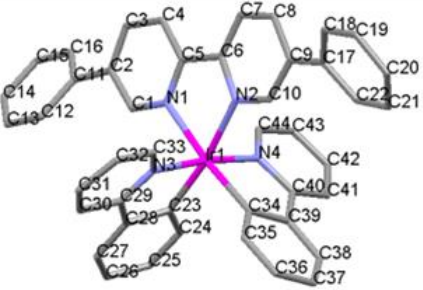


Figure A- 13. Cyclic voltammetry of complexes **10d-g, 1**.

Tableau A- 2 Structural comparison of modelised sigulet and triplet conformations **1** and **10a-g**.



Parameters ^a		Complexes																							
		9			10a			10b			10c			10d			10e			10f			10g		
		S0	T1	Δ^b	S0	T1	Δ^b	S0	T1	Δ^b	S0	T1	Δ^b	S0	T1	Δ^b	S0	T1	Δ^b	S0	T1	Δ^b	S0	T1	Δ^b
D1 (Å)	N1-Ir	2.17	2.15	0.55	2.17	2.15	0.69	2.16	2.15	0.78	2.17	2.15	0.63	2.16	2.15	0.52	2.16	2.15	0.80	2.16	2.15	0.64	2.16	2.15	0.72
D2 (Å)	N2-Ir	2.16	2.16	0.35	2.17	2.15	0.69	2.16	2.15	0.79	2.17	2.15	0.63	2.16	2.15	0.51	2.16	2.15	0.79	2.16	2.15	0.64	2.17	2.15	0.67
D3 (Å)	C23-Ir	2.04	2.02	1.00	2.04	2.03	0.59	2.04	2.04	0.05	2.04	2.04	0.11	2.04	2.02	0.92	2.04	2.03	0.27	2.04	2.04	0.14	2.04	2.02	0.77
D4 (Å)	C34-Ir	2.04	2.02	0.91	2.04	2.03	0.59	2.04	2.04	0.03	2.04	2.04	0.11	2.04	2.02	0.92	2.04	2.04	0.22	2.04	2.04	0.14	2.04	2.02	0.73
D5 (Å)	N3-Ir	2.08	2.07	0.31	2.07	2.07	0.26	2.07	2.07	0.17	2.07	2.07	0.13	2.07	2.07	0.14	2.07	2.07	0.23	2.07	2.07	0.19	2.07	2.07	0.16
D6 (Å)	N4-Ir	2.07	2.07	0.09	2.07	2.07	0.25	2.07	2.07	0.21	2.07	2.07	0.13	2.07	2.07	0.15	2.07	2.07	0.24	2.07	2.07	0.19	2.07	2.07	0.27
D7 (Å)	C2-C11	-	-	-	1.48	1.47	0.53	1.47	1.45	1.35	1.47	1.45	1.18	1.49	1.49	0.04	1.49	1.48	0.91	1.48	1.47	0.88	1.50	1.50	0.16
D8 (Å)	C9-C17	-	-	-	1.48	1.47	0.53	1.47	1.45	1.33	1.47	1.45	1.18	1.49	1.49	0.04	1.49	1.48	0.91	1.48	1.47	0.88	1.50	1.49	0.24
D9 (Å)	C28-C29	1.46	1.46	0.39	1.46	1.46	0.20	1.46	1.46	0.06	1.46	1.46	0.05	1.46	1.46	0.36	1.46	1.46	0.09	1.46	1.46	0.06	1.46	1.46	0.32
D10 (Å)	C39-C40	1.46	1.46	0.34	1.46	1.46	0.20	1.46	1.46	0.06	1.46	1.46	0.05	1.46	1.46	0.36	1.46	1.46	0.09	1.46	1.46	0.06	1.46	1.46	0.32
D11 (Å)	C5-C6	1.48	1.42	4.00	1.47	1.41	4.21	1.47	1.40	4.72	1.46	1.40	4.30	1.47	1.42	3.91	1.47	1.41	4.62	1.47	1.41	4.25	1.47	1.41	4.06
D12 (Å)	C15-C16	-	-	-	1.39	1.39	0.08	1.39	1.39	0.39	1.38	1.38	0.34	1.40	1.40	0.03	1.40	1.40	0.28	1.39	1.39	0.36	1.41	1.41	0.09
D13 (Å)	C3-C4	1.39	1.37	1.50	1.39	1.37	1.61	1.39	1.36	1.79	1.39	1.36	1.59	1.39	1.37	1.48	1.39	1.37	1.79	1.39	1.37	1.61	1.39	1.37	1.53
D14 (Å)	C24-C25	1.40	1.39	0.35	1.40	1.39	0.24	1.40	1.40	0.06	1.40	1.40	0.02	1.40	1.39	0.31	1.40	1.40	0.13	1.40	1.40	0.02	1.40	1.39	0.29
D15 (Å)	C32-C33	1.39	1.39	0.23	1.39	1.39	0.11	1.39	1.39	0.02	1.39	1.39	0.02	1.39	1.39	0.20	1.39	1.39	0.05	1.39	1.39	0.03	1.39	1.39	0.17
A1 (°)	C16-C11-C2-C3	-	-	-	36.7	30.9	15.8	32.9	18.8	42.9	28.3	16.2	43.0	98.0	96.6	1.4	75.3	54.5	27.6	58.1	50.5	13.2	93.6	76.2	18.6
A2 (°)	C18-C17-C9-C8	-	-	-	36.7	30.9	15.8	32.8	19.4	40.9	28.3	16.2	43.0	98.0	96.7	1.4	75.3	54.4	27.8	58.1	50.5	13.1	91.8	71.9	21.6
A3 (°)	N1-C5-C6-N2	2.70	2.46	9.21	1.49	0.95	36.5	1.25	0.37	70.3	1.48	0.59	59.9	4.86	2.73	43.9	4.70	-0.06	101	0.41	0.13	68.6	3.02	2.09	30.7
A4 (°)	N3-C29-C28-C23	-1.34	0.89	166	-1.29	-0.18	86.4	-1.36	-1.18	13.5	-1.09	-1.09	0.08	-1.24	0.93	175	-1.48	-1.09	26.0	-1.52	-1.21	20.1	-1.24	0.60	148
A5 (°)	N4-C40-C39-C34	-1.41	0.82	158	-1.30	-0.18	86.0	-1.35	-1.22	9.26	-1.10	-1.09	0.43	-1.24	0.92	174	-1.48	-1.22	17.4	-1.52	-1.21	20.2	-1.26	0.61	148

^a Measurements in **blue** refer to those obtained linked to the bpy ligand while those in **green** are obtained linked to the ppy ligand. ^b Variation between S0 and T1 in %.

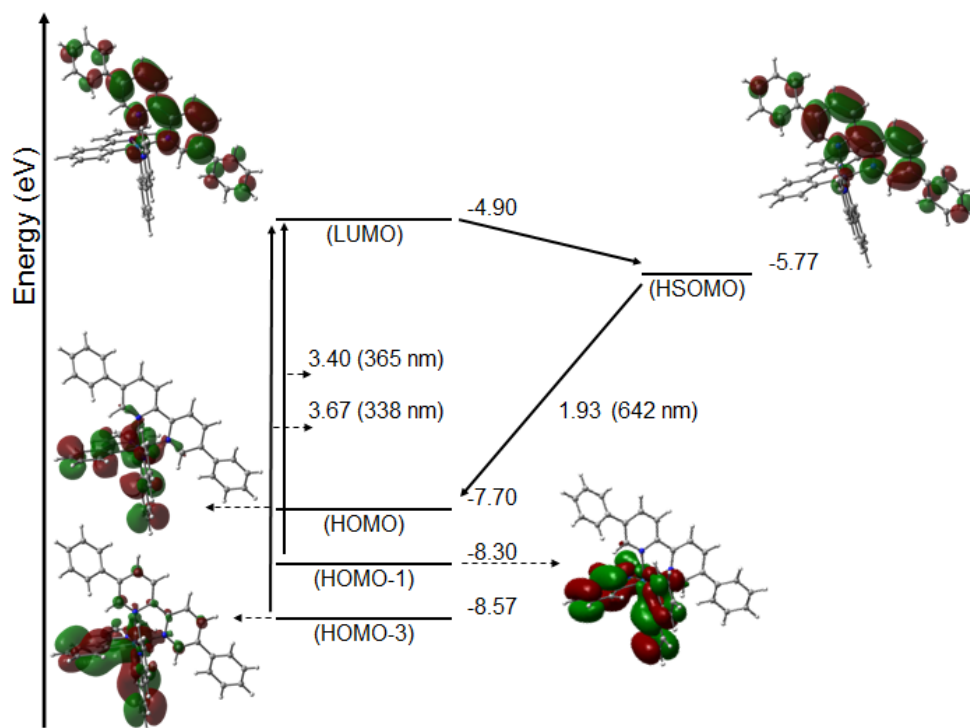


Figure A-14. State diagram and calculated molecular orbitals of major electronic transition for complex **10a**.

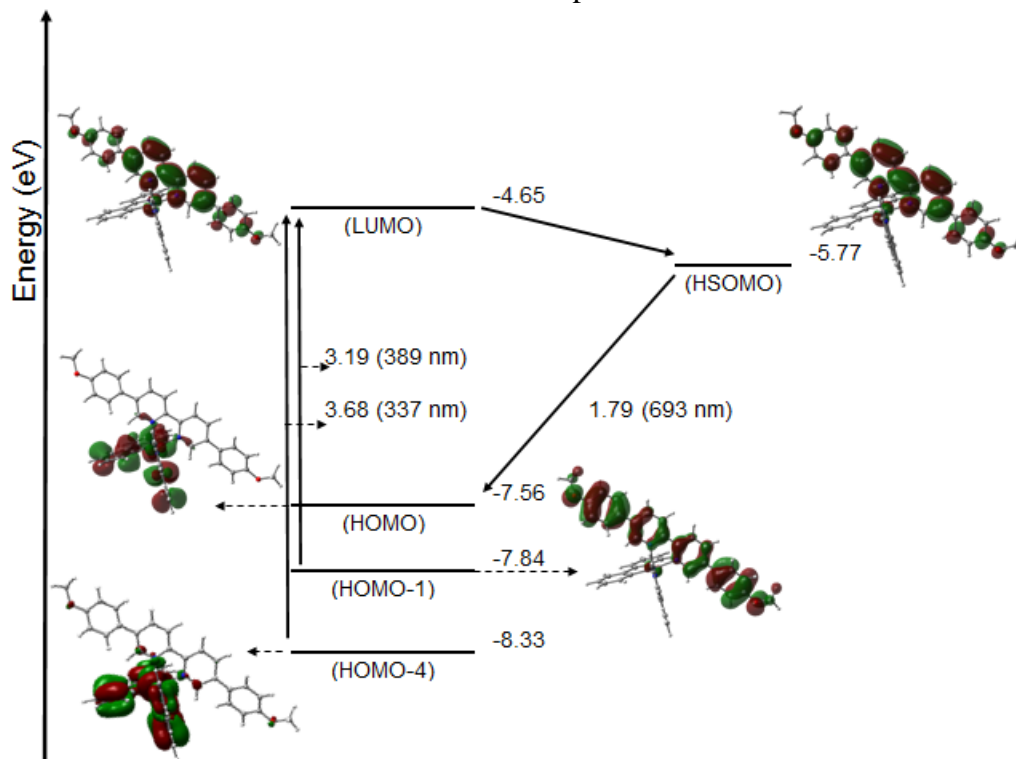


Figure A-15. State diagram and calculated molecular orbitals of major electronic transition for complex **10b**.

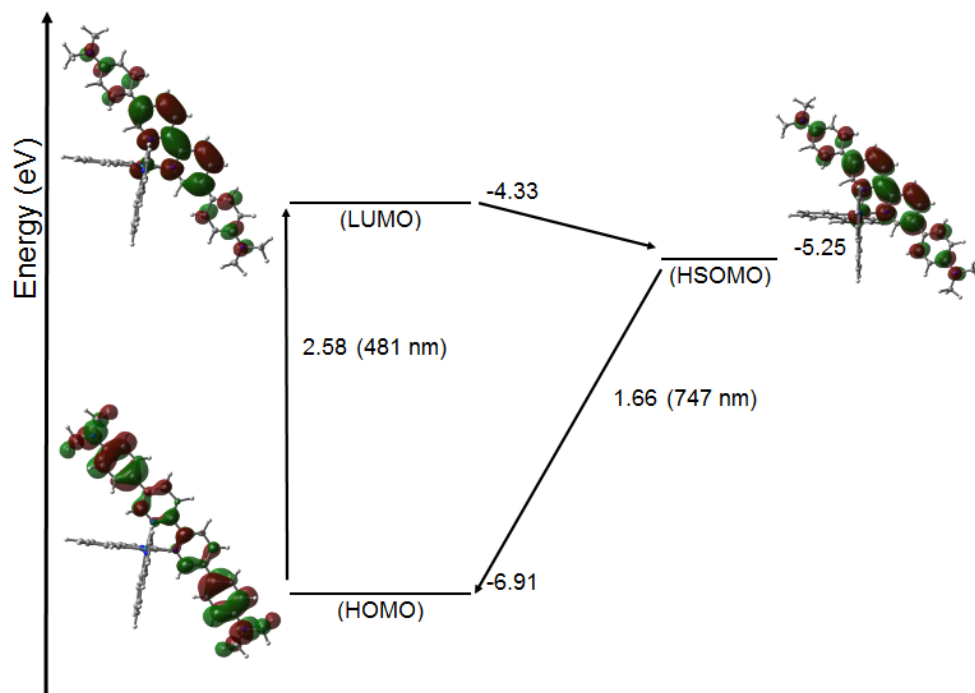


Figure A-16. State diagram and calculated molecular orbitals of major electronic transition for complex **10c**.

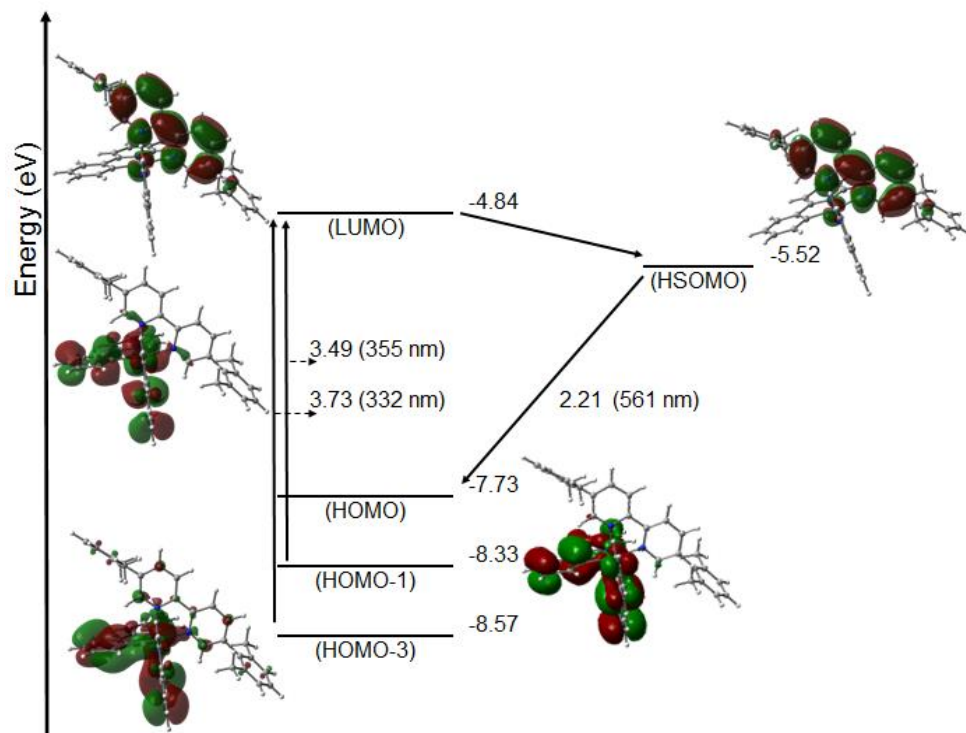


Figure A-17. State diagram and calculated molecular orbitals of major electronic transition for complex **10d**.

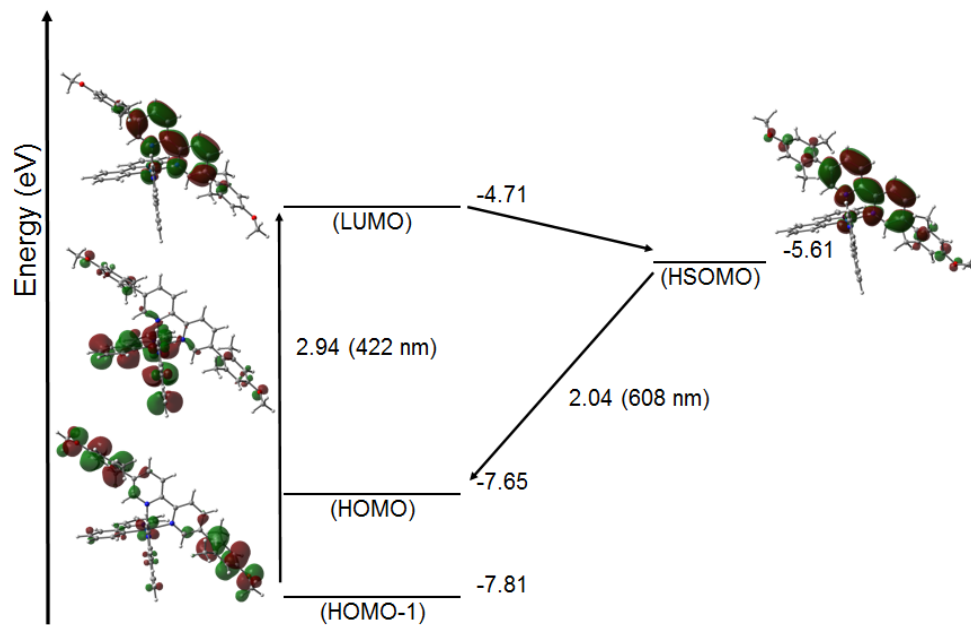


Figure A- 18. State diagram and calculated molecular orbitals of major electronic transition for complex **10e**.

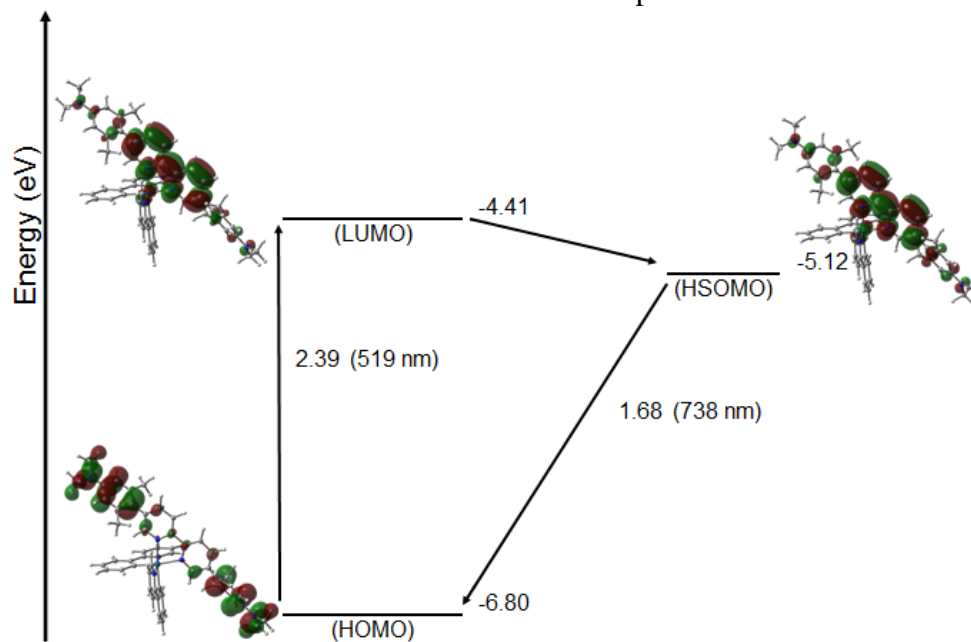


Figure A-19. State diagram and calculated molecular orbitals of major electronic transition for complex **10f**.

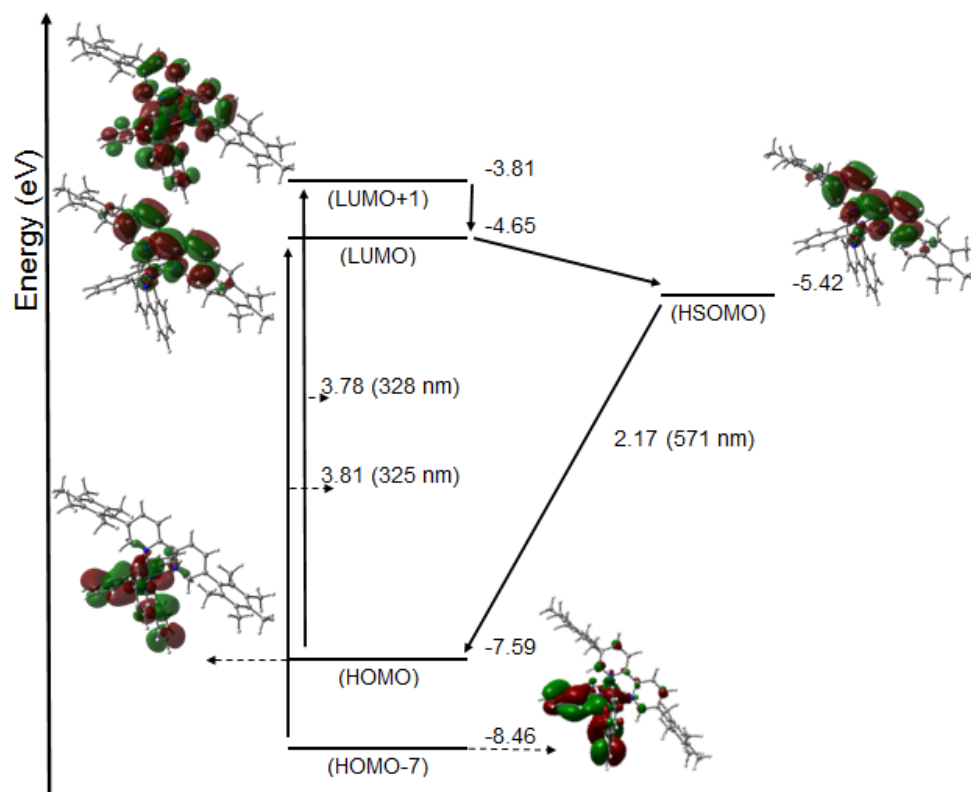


Figure A-20. State diagram and calculated molecular orbitals of major electronic transition for complex **10g**.

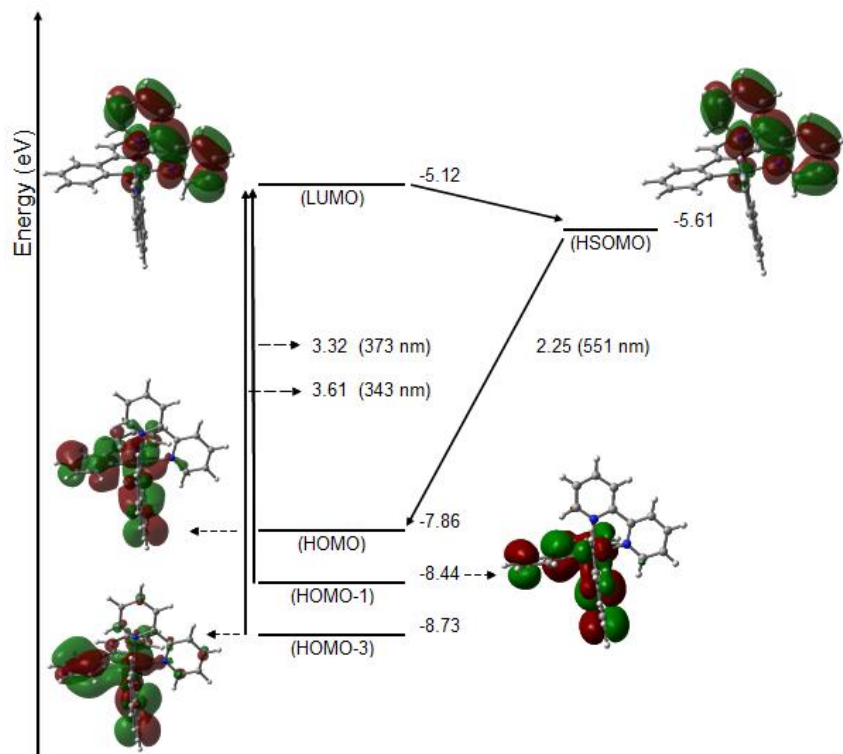


Figure A- 21. State diagram and calculated molecular orbitals of major electronic transition for complex **1**.

Tableau A- 3 Distribution of molecular orbitals over the complexes **10a-g** and **1^a**

Complexes		8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	9
LUMO+4	Ir	0.8	0.9	0.9	1.0	0.9	0.8	0.8	4.5
	BPY (Py)	86.4	90.6	90.5	74.6	89.9	94.0	91.7	5.8
	BPY (Aryls)	5.6	6.3	6.1	2.2	2.8	2.9	2.2	-
	BPY (Total)	92.0	96.9	96.6	76.8	92.8	96.9	93.9	5.8
	PPY	7.2	2.2	2.4	22.1	6.4	2.3	5.3	89.7
LUMO+3	Ir	5.4	5.3	4.4	5.1	5.4	3.2	5.4	4.5
	BPY (Py)	8.2	2.5	73.8	23.9	6.8	77.8	5.6	3.9
	BPY (Aryls)	0.4	0.1	6.9	1.6	0.9	4.1	0.2	-
	BPY (Total)	8.6	2.6	80.7	25.4	7.7	81.9	5.8	3.9
	PPY	86.0	92.2	14.9	69.5	86.9	14.9	88.7	91.6
LUMO+2	Ir	5.0	5.2	5.2	4.9	4.4	5.2	5.1	1.7
	BPY (Py)	10.8	57.3	1.9	8.7	78.6	2.0	60.6	94.1
	BPY (Aryls)	0.5	4.7	0.1	0.8	3.9	0.2	2.2	-
	BPY (Total)	11.3	62.1	2.0	9.6	82.5	2.1	62.7	94.1
	PPY	83.7	32.7	92.8	85.5	13.2	92.7	32.2	4.2
LUMO+1	Ir	3.4	3.0	3.8	3.2	3.6	3.9	3.1	3.6
	BPY (Py)	75.2	29.9	3.6	79.7	8.4	3.7	31.0	89.5
	BPY (Aryls)	6.9	3.1	0.4	3.8	0.6	0.4	1.3	-
	BPY (Total)	82.1	33.0	4.0	83.5	9.0	4.0	32.2	89.5
	PPY	14.4	64.0	92.2	13.3	87.4	92.1	64.6	6.9
LUMO	Ir	3.0	2.9	2.7	3.5	3.4	3.1	3.4	3.8
	BPY (Py)	83.1	81.6	79.0	86.6	86.2	83.6	87.8	93.9
	BPY (Aryls)	11.8	13.4	16.1	7.6	8.0	10.9	6.3	-
	BPY (Total)	94.9	95.0	95.1	94.1	94.2	94.5	94.1	93.9
	PPY	2.0	2.1	2.2	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
HOMO	Ir	44.5	44.8	0.2	44.3	42.0	0.2	44.5	43.7
	BPY (Py)	4.9	4.9	13.0	4.9	4.8	9.0	4.8	5.0
	BPY (Aryls)	0.1	0.2	86.7	0.3	6.4	90.6	0.5	-
	BPY (Total)	5.0	5.1	99.7	5.1	11.1	99.7	5.2	5.0
	PPY	50.5	50.1	0.1	50.6	46.9	0.2	50.2	51.3
HOMO-1	Ir	9.5	1.4	0.2	8.6	2.6	0.2	0.1	8.6
	BPY (Py)	2.5	19.7	11.4	2.5	10.5	9.4	0.1	2.4
	BPY (Aryls)	0.1	78.4	88.2	0.1	83.1	90.3	99.8	-
	BPY (Total)	2.6	98.2	99.6	2.6	93.6	99.7	99.8	2.4
	PPY	88.0	0.5	0.1	88.8	3.8	0.1	0.0	89.0
HOMO-2	Ir	48.1	0.5	45.8	44.4	0.2	45.2	0.1	40.5
	BPY (Py)	6.0	12.1	4.9	3.6	9.4	4.9	0.1	3.1
	BPY (Aryls)	2.3	86.8	0.1	0.4	90.1	0.4	99.8	-
	BPY (Total)	8.3	98.9	5.0	4.0	99.6	5.3	99.9	3.1
	PPY	43.6	0.6	49.1	51.6	0.3	49.6	0.0	56.4
HOMO-3	Ir	36.2	10.7	14.0	33.6	9.7	14.0	4.1	28.3
	BPY (Py)	6.5	2.7	2.7	6.4	2.5	2.7	7.0	5.6
	BPY (Aryls)	0.2	0.6	0.1	2.5	0.1	0.1	37.7	-
	BPY (Total)	6.7	3.3	2.8	8.9	2.6	2.8	44.7	5.6
	PPY	57.1	86.0	83.2	57.5	87.7	83.2	51.2	66.1
HOMO-4	Ir	15.4	48.8	56.4	0.1	48.2	53.5	5.2	44.9
	BPY (Py)	16.5	3.4	4.5	0.1	4.1	4.7	6.7	3.6
	BPY (Aryls)	18.6	1.5	0.8	99.2	0.2	2.3	52.2	-
	BPY (Total)	35.1	4.9	5.3	99.3	4.3	7.0	58.9	3.6
	PPY	49.6	46.3	38.2	0.6	47.5	39.5	36.0	51.5

^a Values represent the percent contribution (%) of the total molecular orbital contribution for molecular orbitals (MOs) localized on the iridium center (Ir), the bipyridine moiety of

the bpy* ligand (BPY (Py)), the aryls moieties of the bpy* ligand (BPY (Aryls)), the total contribution to the bpy* ligand (BPY(Total)) and the two phenylpyridine ligands (PPY).

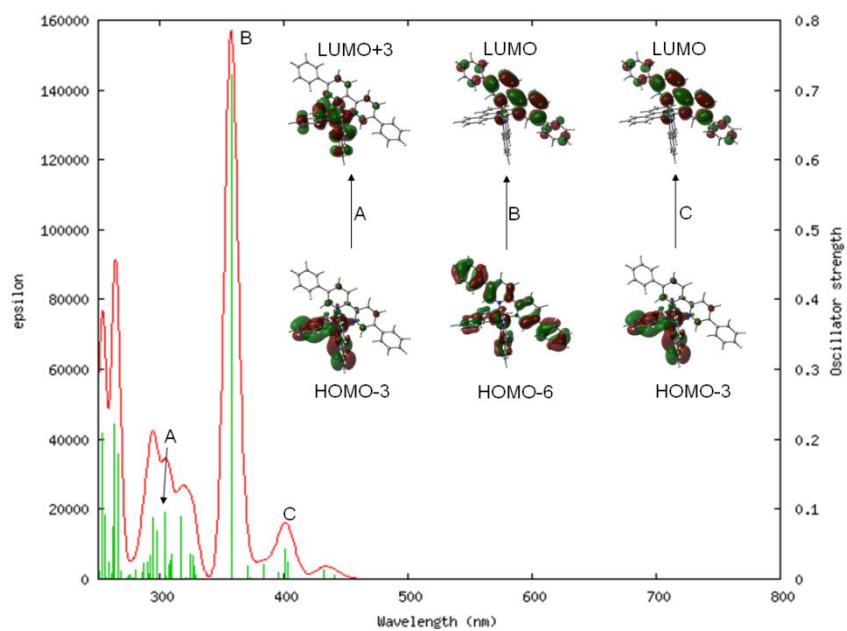


Figure A- 22. Calculated absorption spectra of complex **10a**.

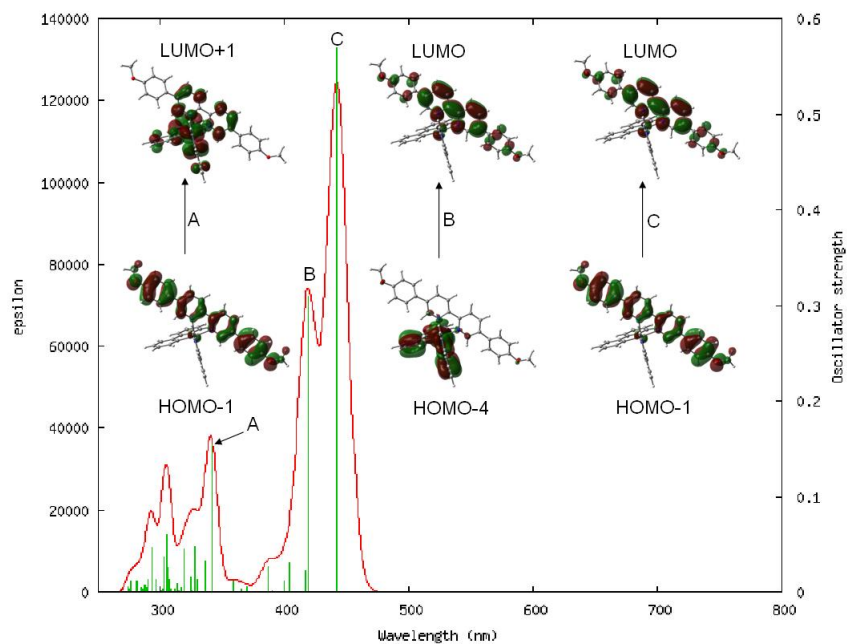


Figure A- 23. Calculated absorption spectra of complex **10b**.

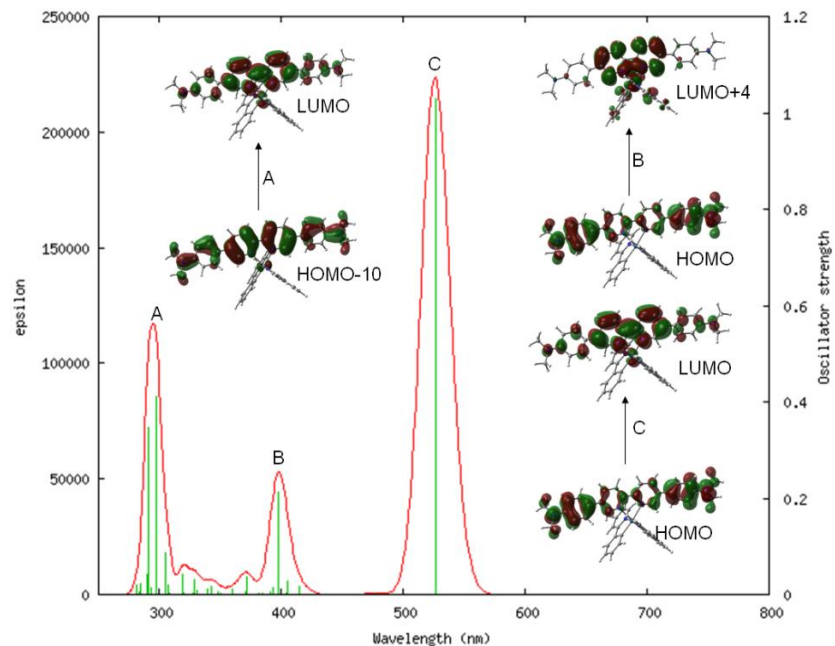


Figure A- 24. Calculated absorption spectra of complex 10c.

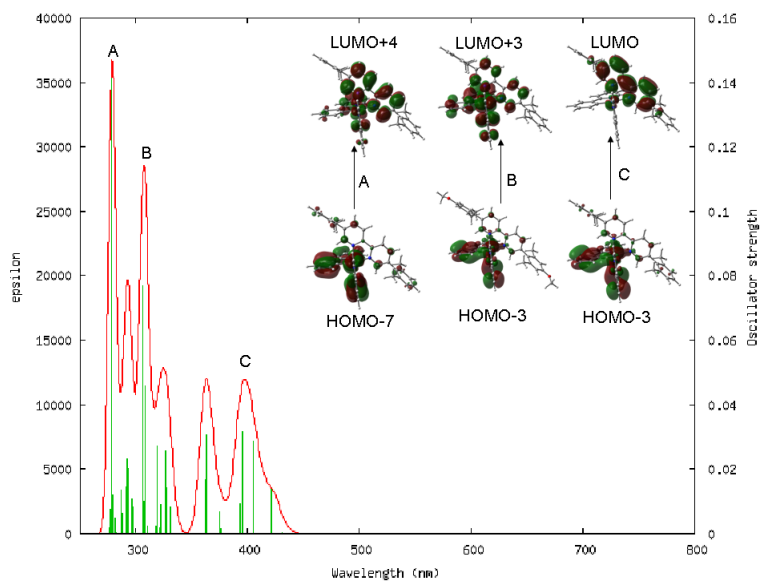


Figure A- 25. Calculated absorption spectra of complex 10d.

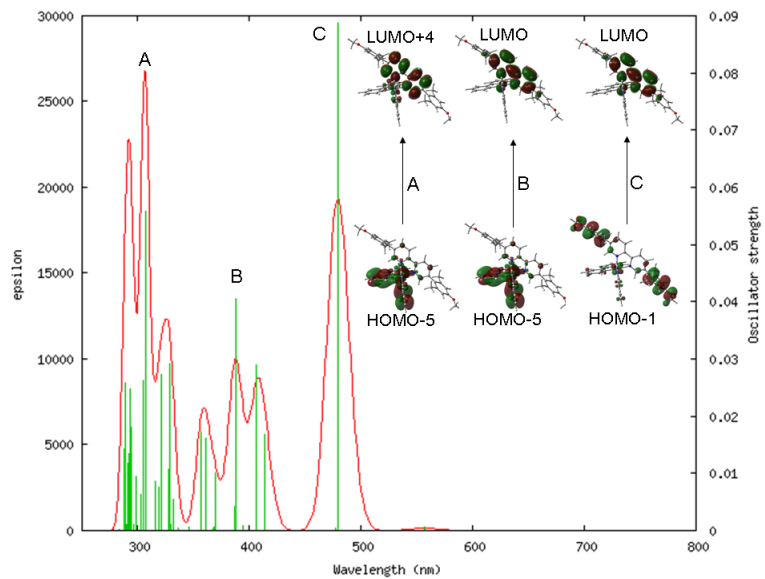


Figure A- 26. Calculated absorption spectra of complex **10e**.

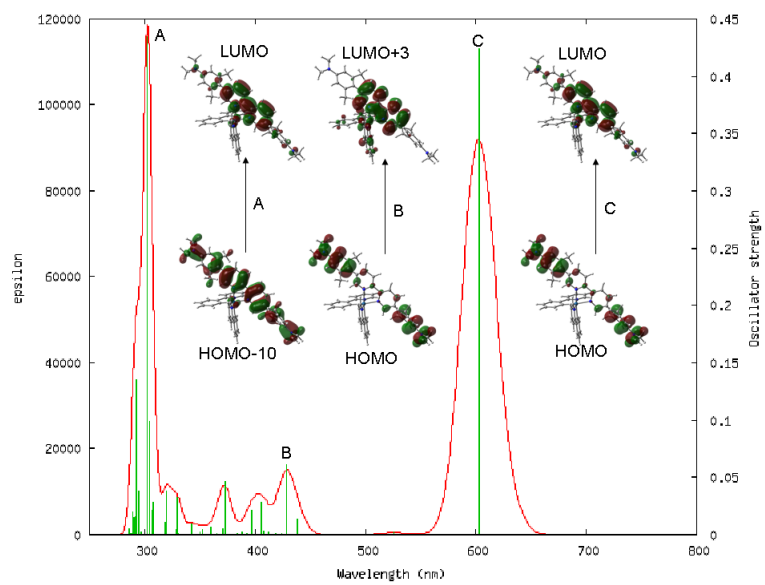


Figure A- 27. Calculated absorption spectra of complex **10f**.

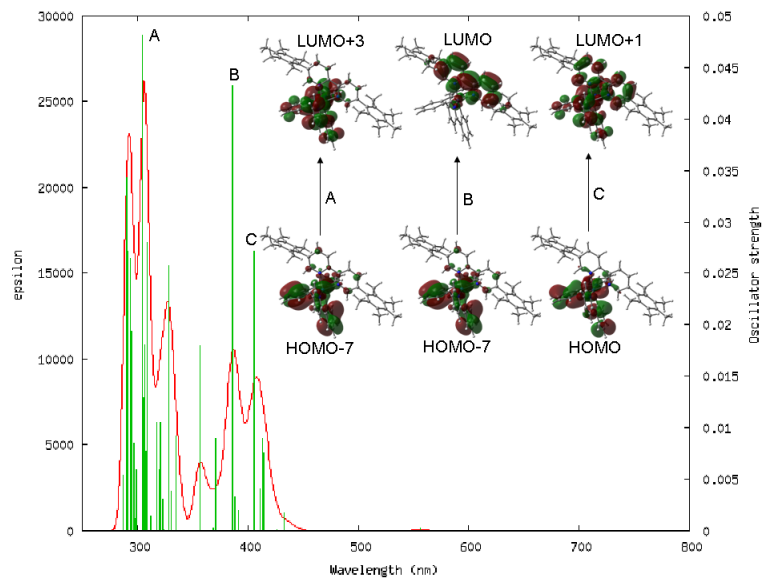


Figure S 28. Calculated absorption spectra of complex **10g**.

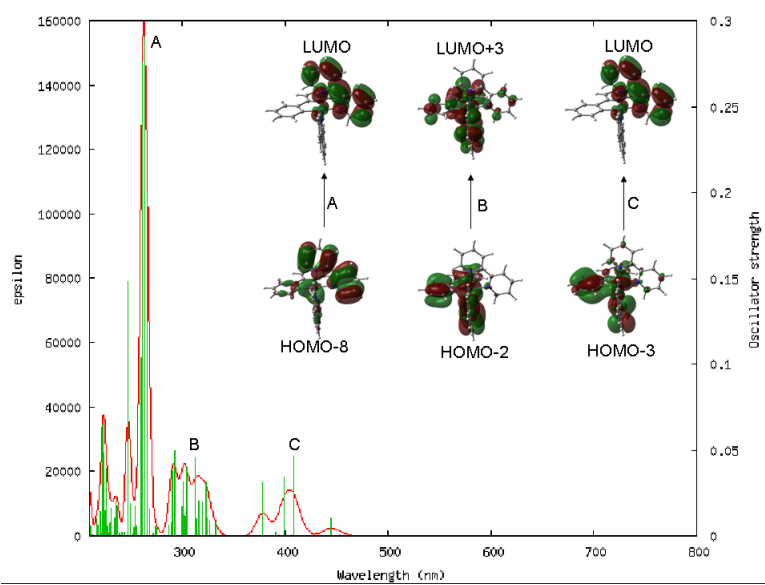


Figure S 29. Calculated absorption spectra of complex **1**.

Tableau A- 4 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions for **10a**.

No	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Major contributions	Minor contributions
1	17156.3	582.9	0.0004	HOMO->LUMO (98%)	
2	22685.3	440.8	0.0063	H-2->LUMO (86%)	H-6->LUMO (6%), H-4->LUMO (6%)
3	23179.7	431.4	0.013	H-1->LUMO (97%)	
4	24843.7	402.5	0.025	HOMO->L+1 (39%), HOMO->L+2 (56%)	
5	24942.1	400.9	0.043	H-3->LUMO (84%)	H-5->LUMO (7%)
6	25273.6	395.7	0.0086	HOMO->L+1 (58%), HOMO->L+2 (-38%)	
7	25745.4	388.4	0.0008	HOMO->L+3 (93%)	
8	26078.5	383.5	0.0198	H-6->LUMO (11%), H-4->LUMO (77%), H-2->LUMO (-10%)	
9	26802.0	373.1	0.0012	HOMO->L+4 (91%)	H-5->LUMO (-4%), H-3->LUMO (3%)
10	27023.8	370.0	0.0178	H-5->LUMO (84%)	H-3->LUMO (-7%), HOMO->L+4 (5%)
11	27997.3	357.2	0.7211	H-6->LUMO (75%), H-4->LUMO (-12%)	
12	30392.8	329.0	0.0049	HOMO->L+5 (82%)	H-2->L+1 (-4%), H-2->L+2 (-8%)
13	30547.7	327.4	0.018	H-1->L+1 (58%), H-1->L+2 (25%)	H-7->LUMO (-2%), H-5->L+1 (2%), H-5->L+2 (2%), H-3->L+1 (4%)
14	30659.8	326.2	0.0342	H-2->L+1 (28%), H-2->L+2 (37%), HOMO->L+5 (14%)	H-5->L+3 (3%), H-3->L+3 (6%), H-1->L+3 (2%)
15	30728.3	325.4	0.0004	HOMO->L+6 (90%)	
16	30806.6	324.6	0.0015	H-7->LUMO (83%)	H-10->LUMO (2%), H-9->LUMO (-2%)
17	30852.5	324.1	0.0357	H-2->L+1 (53%), H-2->L+2 (-18%), H-1->L+3 (-13%)	H-4->L+1 (3%), H-3->L+3 (-2%)
18	31076.0	321.8	0.0001	H-2->L+3 (13%), H-1->L+1 (-32%), H-1->L+2 (41%)	H-5->L+2 (5%), H-3->L+2 (4%)
19	31106.6	321.5	0.002	H-8->LUMO (97%)	
20	31118.7	321.4	0.002	H-9->LUMO (95%)	H-7->LUMO (2%)
21	31540.5	317.1	0.0887	H-2->L+2 (-15%), H-1->L+3 (66%)	H-5->L+3 (4%), H-2->L+1 (3%)
22	31616.3	316.3	0.005	H-3->L+2 (21%), H-2->L+3 (38%), H-1->L+2 (-21%)	H-6->L+3 (3%), H-4->L+3 (3%), H-3->L+1 (2%), H-2->L+4 (-4%)
23	32318.9	309.4	0.0363	H-3->L+1 (67%)	H-5->L+1 (7%), H-3->L+2 (3%), H-2->L+3 (-6%), H-2->L+4 (2%), H-1->L+1 (-4%), HOMO->L+7 (2%)
24	32443.9	308.2	0.0268	H-1->L+4 (85%)	H-5->L+4 (2%), H-4->L+1 (-2%), H-3->L+4 (5%)

25	32531.0	307.4	0.0205	H-2->L+4 (63%), HOMO->L+7 (-13%)	H-6->L+4 (3%), H-4->L+4 (3%), H-3->L+2 (7%)
26	32831.0	304.6	0.0046	HOMO->L+7 (82%)	H-2->L+4 (9%)
27	32968.9	303.3	0.0949	H-3->L+3 (73%)	H-5->L+3 (6%), H-2->L+2 (-7%), H-1->L+3 (-6%)
28	33403.7	299.4	0.0001	H-10->LUMO (-15%), H-3->L+2 (39%), H-2->L+3 (-13%)	H-5->L+2 (2%), H-3->L+1 (-8%), H-2->L+4 (-4%), H-1->L+5 (-2%)
29	33677.1	296.9	0.0695	H-4->L+1 (78%)	H-2->L+1 (-5%), H-1->L+4 (4%)
30	33683.6	296.9	0.0072	H-10->LUMO (75%)	H-3->L+1 (-4%), H-3->L+2 (4%), H-2->L+3 (-3%), H-2->L+4 (-5%)
31	34047.3	293.7	0.0868	H-5->L+4 (11%), H-3->L+4 (70%)	H-13->LUMO (2%), H-4->L+1 (3%), H-1->L+4 (-7%)
32	34286.9	291.7	0.0336	H-4->L+2 (63%)	H-6->L+2 (6%), H-4->L+1 (-3%), H-2->L+2 (-6%), H-2->L+5 (-5%), H-1->L+6 (-8%)
33	34413.5	290.6	0.0072	H-5->L+1 (31%), H-5->L+2 (26%), H-1->L+5 (-10%)	H-4->L+3 (-2%), H-3->L+1 (-2%), H-3->L+2 (-9%), H-2->L+3 (2%), H-2->L+6 (-5%)
34	34551.4	289.4	0.024	H-5->L+1 (13%), H-4->L+3 (54%)	H-6->L+3 (7%), H-5->L+2 (2%), H-2->L+3 (-7%), H-2->L+6 (2%), H-1->L+5 (8%)
35	34894.2	286.6	0.0223	H-11->LUMO (60%), H-6->L+1 (27%)	H-12->LUMO (-3%), H-5->L+3 (3%)
36	34918.4	286.4	0.0213	H-5->L+1 (-31%), H-5->L+2 (38%)	H-4->L+3 (4%), H-4->L+4 (-9%), H-3->L+1 (3%), H-2->L+3 (-3%), H-1->L+5 (-4%)
37	34991.0	285.8	0.0028	H-5->L+3 (57%), H-3->L+3 (-10%), H-2->L+5 (12%)	H-6->L+1 (-3%), H-4->L+2 (2%), H-1->L+6 (6%)
38	35083.7	285.0	0.0102	H-11->LUMO (-29%), H-6->L+1 (55%)	H-12->LUMO (5%)
39	35635.4	280.6	0.0127	H-4->L+4 (73%)	H-7->L+1 (3%), H-5->L+1 (-8%), H-4->L+3 (3%), H-2->L+4 (-5%)
40	35909.7	278.5	0.0002	H-12->LUMO (43%), H-6->L+2 (-35%)	H-11->LUMO (4%), H-4->L+2 (9%)
41	35966.1	278.0	0.0022	H-12->LUMO (43%), H-6->L+2 (39%)	H-11->LUMO (4%), H-4->L+2 (-7%)
42	36201.6	276.2	0.0063	H-6->L+4 (18%), H-2->L+6 (-27%), H-1->L+5 (28%)	H-7->L+1 (-4%), H-6->L+3 (8%), H-5->L+5 (2%), H-4->L+3 (-5%)

43	36231.5	276.0	0.0008	H-2->L+5 (54%), H-1->L+6 (-32%)	H-6->L+5 (3%), H-5->L+6 (-2%), H-4->L+5 (3%)
44	36319.4	275.3	0.0012	H-6->L+3 (10%), H-6->L+4 (37%), H-2->L+6 (20%), H-1->L+5 (-14%)	H-7->L+1 (-8%)
45	36439.6	274.4	0.0059	H-5->L+4 (73%), H-3->L+4 (-15%)	H-12->LUMO (3%), H-5->L+3 (3%)
46	36590.4	273.3	0.001	H-6->L+3 (50%), H-6->L+4 (-18%), H-4->L+3 (-17%)	H-7->L+1 (3%), H-2->L+6 (5%)
47	37239.7	268.5	0.0117	H-3->L+5 (52%), H-2->L+6 (-11%), H-1->L+5 (-19%)	H-6->L+3 (4%), H-5->L+2 (-4%), H-4->L+6 (-2%)
48	37534.9	266.4	0.1783	H-3->L+6 (-35%), H-1->L+6 (36%)	H-6->L+2 (3%), H-5->L+3 (-6%), H-4->L+5 (3%), H-2->L+5 (7%)
49	37972.8	263.3	0.2218	H-3->L+6 (51%)	H-6->L+2 (3%), H-5->L+3 (-6%), H-5->L+6 (7%), H-4->L+2 (2%), H-4->L+5 (2%), H-2->L+5 (5%), H-1->L+6 (5%), HOMO->L+11 (-5%)
50	38105.9	262.4	0.0027	H-1->L+7 (94%)	

Tableau A- 5 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions for **10b**.

No	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Major contributions	Minor contributions
1	17954.8	556.9531317	0.0005	HOMO->LUMO (98%)	
2	22623.2	442.0240887	0.5696	H-4->LUMO (17%), H-1->LUMO (72%)	H-6->LUMO (3%)
3	23886.3	418.6504698	0.3095	H-4->LUMO (69%), H-1->LUMO (-18%)	H-6->LUMO (8%)
4	23972.6	417.1433169	0.0219	H-3->LUMO (86%)	H-5->LUMO (2%), H-2->LUMO (-9%)
5	24786.4	403.4471271	0.0305	HOMO->L+1 (77%), HOMO->L+2 (-18%)	
6	25035.6	399.4308526	0.0114	H-5->LUMO (-12%), H-3->LUMO (12%), H-2->LUMO (65%)	HOMO->L+3 (2%)
7	25666.4	389.6151613	0.0017	HOMO->L+3 (76%)	H-5->LUMO (-9%), H-2->LUMO (-8%)
8	25849.4	386.8555544	0.027	H-5->LUMO (64%), HOMO->L+3 (15%)	H-7->LUMO (3%), H-2->LUMO (9%), HOMO->L+4 (2%)
9	25876.1	386.4576293	0.005	HOMO->L+1 (19%), HOMO->L+2 (77%)	
10	27063.3	369.5038941	0.0049	H-6->LUMO (86%), H-4->LUMO (-12%)	
11	27406.1	364.8822409	0.0027	HOMO->L+4 (96%)	
12	27902.1	358.3954924	0.0106	H-7->LUMO (89%)	H-5->LUMO (-7%)
13	29322.5	341.0351716	0.1533	H-1->L+1 (64%), H-1->L+2 (24%)	H-4->L+1 (4%), H-2->L+4 (-3%)
14	29772.5	335.8798706	0.0324	H-1->L+1 (-20%), H-1->L+2 (60%)	H-4->L+1 (-6%), H-4->L+2 (6%)
15	30370.2	329.2700288	0.0131	HOMO->L+5 (91%)	
16	30373.4	329.235054	0.0038	H-3->L+1 (-11%), H-1->L+3 (59%)	H-5->L+1 (-3%), H-4->L+3 (9%), HOMO->L+6 (6%)
17	30580.7	327.0033935	0.0469	H-3->L+1 (-11%), H-2->L+1 (-10%), H-2->L+2 (-16%), H-1->L+4 (44%)	H-5->L+1 (-2%), H-1->L+3 (-3%), HOMO->L+6 (-6%)
18	30601.7	326.7793064	0.0004	H-3->L+1 (14%), HOMO->L+6 (53%)	H-7->L+1 (3%), H-5->L+1 (3%), H-3->L+2 (-3%), H-2->L+1 (-6%), H-2->L+2 (-2%), H-1->L+4 (9%)
19	30748.5	325.2192551	0.0017	H-3->L+1 (36%), H-1->L+3 (24%), HOMO->L+6 (-28%)	H-3->L+2 (-2%)
20	30815.4	324.5127379	0.0158	H-4->L+1 (38%), H-4->L+2 (-11%), H-3->L+3 (-14%), H-1->L+1 (-10%)	H-7->L+3 (-4%), H-6->L+1 (3%), H-5->L+3 (-9%), H-1->L+2 (6%)
21	31355.0	318.9281971	0.0443	H-4->L+1 (28%), H-3->L+3 (54%)	H-7->L+3 (2%), H-6->L+1 (3%), H-4->L+2 (2%)
22	31557.5	316.8822181	0.0048	H-4->L+3 (24%), H-3->L+1 (15%), H-3->L+2 (35%)	H-7->L+2 (3%), H-5->L+1 (-4%), H-5->L+2 (8%), H-1->L+3 (-6%)
23	31788.9	314.5747257	0.0007	H-5->L+1 (18%), H-4->L+3 (-17%), H-3->L+2 (44%)	H-6->L+3 (-4%), H-5->L+2 (-2%), H-4->L+2 (4%), H-1->L+3 (3%)
24	31849.4	313.9772504	0.0084	H-4->L+2 (59%), H-3->L+3 (-11%)	H-6->L+2 (8%), H-4->L+1 (7%), H-3->L+2 (-2%)

25	32110.0	311.4298476	0.0024	H-2->L+1 (73%), H-1->L+4 (16%)	H-3->L+1 (2%)
26	32410.8	308.5390619	0.0022	H-2->L+2 (69%), H-1->L+4 (16%)	H-9->LUMO (4%), H-2->L+1 (-3%)
27	32514.9	307.5517492	0.0132	H-8->LUMO (95%)	
28	32584.2	306.8970436	0.0001	H-9->LUMO (85%)	H-5->L+1 (-4%), H-2->L+2 (-2%), H-1->L+4 (-2%)
29	32672.9	306.0636813	0.0258	H-5->L+1 (49%), H-4->L+3 (17%)	H-9->LUMO (6%), H-7->L+1 (3%), H-4->L+4 (-3%), H-3->L+1 (-2%)
30	32855.2	304.3656233	0.0599	H-5->L+3 (43%), H-3->L+3 (-10%), H-2->L+3 (-32%)	H-7->L+3 (2%), H-4->L+1 (3%), H-3->L+4 (3%)
31	32983.5	303.182219	0.0357	H-5->L+3 (21%), H-3->L+4 (11%), H-2->L+3 (59%)	
32	33022.2	302.8267711	0.0095	H-5->L+3 (-10%), H-3->L+4 (59%), H-2->L+4 (-10%)	H-7->L+4 (3%), H-6->L+1 (2%), H-5->L+4 (7%), H-2->L+3 (-3%)
33	33206.9	301.1423979	0.0026	H-5->L+2 (31%), H-4->L+4 (44%)	H-7->L+2 (4%), H-6->L+4 (6%), H-3->L+2 (-2%), H-1->L+4 (-2%), HOMO->L+7 (2%)
34	33307.7	300.2308617	0.0015	H-2->L+4 (79%)	H-3->L+4 (8%), H-1->L+2 (3%)
35	33737.6	296.4052132	0.0124	H-5->L+2 (-28%), H-4->L+4 (32%), HOMO->L+7 (-12%)	H-11->LUMO (-6%), H-7->L+1 (2%), H-4->L+3 (4%), H-3->L+5 (-3%)
36	33860.2	295.3320232	0.0002	HOMO->L+7 (83%)	H-11->LUMO (-3%), H-5->L+2 (-8%)
37	34119.1	293.090957	0.0468	H-6->L+1 (63%)	H-4->L+1 (-4%), H-4->L+5 (-8%), H-3->L+6 (8%), H-1->L+5 (-4%)
38	34184.4	292.5308181	0.0134	H-11->LUMO (84%)	H-7->L+1 (2%)
39	34490.1	289.9381148	0.0119	H-7->L+1 (36%), H-3->L+5 (-12%)	H-11->LUMO (-3%), H-7->L+2 (-6%), H-6->L+3 (7%), H-5->L+1 (-4%), H-5->L+2 (6%), H-4->L+3 (-3%), H-4->L+4 (-3%), H-4->L+6 (7%), H-1->L+6 (4%)
40	34525.6	289.6400893	0.0068	H-5->L+4 (67%), H-3->L+4 (-15%)	H-10->LUMO (6%), H-7->L+4 (8%)
41	34691.8	288.2528984	0.0038	H-7->L+1 (-22%), H-6->L+3 (54%)	H-7->L+2 (3%), H-5->L+1 (2%), H-4->L+3 (-9%), H-3->L+5 (-3%)
42	34720.0	288.0185301	0.0076	H-1->L+5 (71%)	H-7->L+3 (-8%), H-6->L+1 (5%), H-5->L+3 (3%), H-4->L+5 (4%)

43	34836.9	287.0516222	0.0067	H-6->L+2 (75%)	H-10->LUMO (-2%), H-7->L+3 (2%), H-6->L+1 (4%), H-4->L+2 (-9%)
44	35083.7	285.0322696	0.0021	H-1->L+6 (82%)	H-7->L+3 (-3%), H-3->L+5 (4%)
45	35109.6	284.8227352	0.0041	H-7->L+3 (52%), H-1->L+5 (14%)	H-5->L+3 (-6%), H-4->L+5 (-6%), H-3->L+6 (9%), H-1->L+6 (4%)
46	35517.7	281.5499515	0.0106	H-7->L+1 (14%), H-7->L+2 (63%)	H-6->L+4 (-6%), H-5->L+2 (-4%), H-3->L+5 (5%)
47	35664.5	280.3911001	0.0109	H-12->LUMO (85%)	H-13->LUMO (6%), H-10->LUMO (5%)
48	36292.0	275.5430186	0.0105	H-4->L+5 (51%), H-3->L+6 (31%)	H-7->L+6 (2%), H-6->L+5 (4%), H-5->L+6 (2%), H-1->L+5 (-4%)
49	36330.7	275.2493931	0.0034	H-4->L+6 (47%), H-3->L+5 (33%)	H-7->L+2 (-2%), H-7->L+5 (2%), H-6->L+6 (2%), H-1->L+6 (-6%)
50	36549.3	273.6033027	0.0051	H-6->L+4 (82%)	H-7->L+2 (3%), H-4->L+4 (-9%)

Tableau A- 6 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions for **10c**

No	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Major contributions	Minor contributions
1	19008.2	526.1	1.0292	HOMO->LUMO (88%)	
2	19376.8	516.1	0.0005	H-2->LUMO (98%)	
3	21004.4	476.1	0.0019	H-1->LUMO (88%)	
4	24108.9	414.8	0.0163	HOMO->L+1 (98%)	
5	24670.3	405.3	0.0285	H-2->L+1 (88%)	H-4->LUMO (5%)
6	24736.4	404.3	0.0017	H-4->LUMO (78%)	H-6->LUMO (6%), H-2->L+1 (-6%), HOMO->L+3 (-6%)
7	24826.7	402.8	0	HOMO->L+2 (96%)	H-1->L+1 (-3%)
8	25148.5	397.6	0.2129	HOMO->L+3 (84%)	H-4->LUMO (7%), H-1->L+4 (-4%)
9	25445.4	393.0	0.0134	H-3->LUMO (60%), H-2->L+2 (-30%)	H-5->LUMO (4%)
10	25588.9	390.8	0.005	H-3->LUMO (27%), H-2->L+2 (63%)	HOMO->L+4 (3%)
11	26011.6	384.4	0.0026	H-1->L+1 (72%), HOMO->L+4 (11%)	H-3->LUMO (-3%), H-1->L+3 (-9%), HOMO->L+2 (2%)
12	26214.0	381.5	0.0037	H-1->L+1 (-24%), H-1->L+3 (-31%), HOMO->L+4 (35%)	H-3->LUMO (-3%)
13	26777.0	373.5	0.0006	H-1->L+2 (99%)	
14	26940.7	371.2	0.0365	H-5->LUMO (74%), H-1->L+3 (12%)	H-7->LUMO (3%), H-3->LUMO (-5%)
15	27023.8	370.0	0.0047	H-2->L+3 (97%)	
16	27782.8	359.9	0.0117	H-1->L+3 (43%), HOMO->L+4 (45%)	H-5->LUMO (-9%)
17	28530.4	350.5	0.0028	H-1->L+4 (77%), HOMO->L+5 (13%)	H-6->LUMO (4%), HOMO->L+3 (5%)
18	28658.7	348.9	0.0012	H-6->LUMO (87%)	H-4->LUMO (-7%), H-1->L+4 (-4%)
19	28699.8	348.4	0.0055	H-2->L+4 (96%)	
20	29197.5	342.5	0.0155	H-1->L+4 (-13%), HOMO->L+5 (85%)	
21	29344.3	340.8	0	HOMO->L+6 (98%)	
22	29482.2	339.2	0.0117	H-7->LUMO (91%)	H-5->LUMO (-4%)
23	30207.3	331.0	0.0071	H-4->L+1 (57%), H-2->L+5 (22%)	H-6->L+1 (5%), H-5->L+2 (6%), H-3->L+2 (6%)
24	30411.3	328.8	0.0294	H-4->L+1 (-14%), H-2->L+5 (73%)	H-7->L+2 (-2%), H-5->L+2 (-5%), H-3->L+2 (-2%)

25	30463.0	328.3	0.0036	H-5->L+1 (11%), H-3->L+1 (31%), H-2->L+6 (47%)	H-7->L+1 (5%), H-4->L+2 (2%)
26	30520.2	327.7	0.0016	H-4->L+2 (-18%), H-3->L+1 (-29%), H-2->L+6 (44%)	H-5->L+1 (-4%)
27	31017.9	322.4	0.0008	H-1->L+5 (98%)	
28	31250.2	320.0	0.0021	H-1->L+6 (97%)	
29	31309.0	319.4	0.0412	H-4->L+1 (-13%), H-3->L+2 (68%)	H-7->L+2 (4%), H-5->L+2 (4%), H-1->L+6 (2%)
30	31391.3	318.6	0.0111	H-5->L+1 (17%), H-4->L+2 (43%), H-3->L+1 (-28%)	H-6->L+2 (3%)
31	32468.1	308.0	0.0019	H-4->L+3 (81%)	H-10->LUMO (5%), H-8->LUMO (2%), H-6->L+3 (5%), H-5->L+2 (-3%)
32	32536.6	307.3	0.0192	H-5->L+1 (49%), H-4->L+2 (-15%)	H-5->L+3 (-4%), H-3->L+1 (-2%), H-3->L+3 (-8%), H-2->L+6 (-2%), HOMO->L+7 (6%)
33	32744.7	305.4	0.0078	H-8->LUMO (92%)	
34	32749.6	305.3	0.0001	H-9->LUMO (94%)	
35	32773.8	305.1	0.001	H-3->L+3 (74%)	H-7->L+1 (2%), H-6->L+2 (-3%), H-5->L+1 (4%), H-5->L+3 (4%), H-4->L+2 (-3%)
36	32810.1	304.8	0.087	H-5->L+2 (71%), H-3->L+2 (-12%)	H-4->L+1 (-5%)
37	33603.7	297.6	0.4119	H-10->LUMO (55%), H-1->L+7 (23%)	H-6->L+1 (-2%), H-5->L+4 (-4%), H-4->L+3 (-4%), H-3->L+4 (-5%)
38	33627.1	297.4	0.0036	HOMO->L+7 (75%)	H-5->L+1 (-3%), H-4->L+4 (4%), H-3->L+3 (2%)
39	34136.8	292.9	0.015	H-6->L+1 (-34%), H-3->L+4 (36%)	H-5->L+4 (8%), H-4->L+5 (-4%), H-3->L+6 (-5%), H-1->L+7 (3%)
40	34194.1	292.4	0.0007	H-5->L+3 (55%), H-4->L+4 (28%)	H-7->L+3 (3%), H-3->L+3 (-7%), H-2->L+7 (2%)
41	34386.1	290.8	0.3474	H-6->L+1 (30%), H-3->L+4 (23%), H-1->L+7 (20%)	H-5->L+4 (7%), H-4->L+5 (4%), H-3->L+6 (6%)
42	34500.6	289.8	0.0424	H-7->L+1 (-12%), H-6->L+2 (11%), H-5->L+3 (-15%), H-4->L+4 (26%), H-3->L+5 (-10%)	H-5->L+5 (-3%), H-4->L+6 (-8%), H-3->L+3 (3%), HOMO->L+7 (-5%)

43	34728.9	287.9	0.0006	H-7->L+1 (53%), H-4->L+4 (15%)	H-11->LUMO (-5%), H-6->L+2 (3%), H-5->L+1 (-5%), H-5->L+3 (-5%), H-4->L+6 (3%), H-3->L+1 (-2%), H-3->L+5 (3%)
44	34852.3	286.9	0.001	H-6->L+2 (55%)	H-11->LUMO (5%), H-7->L+1 (6%), H-5->L+3 (6%), H-4->L+2 (-8%), H-4->L+4 (-9%), H-3->L+5 (-4%)
45	35099.9	284.9	0.0232	H-7->L+2 (64%), H-4->L+5 (-13%)	H-6->L+1 (6%), H-5->L+2 (-6%), H-3->L+6 (-4%)
46	35120.0	284.7	0.001	H-2->L+7 (95%)	
47	35279.7	283.4	0.0044	H-11->LUMO (84%)	H-5->L+3 (-3%), H-4->L+4 (5%)
48	35519.3	281.5	0.0193	H-5->L+4 (-28%), H-3->L+4 (29%), H-1-H-10->LUMO (6%), H-7->L+4 (-3%), H->L+7 (-19%)	H-6->L+3 (5%)
49	35980.6	277.9	0.0009	H-4->L+5 (44%), H-3->L+6 (-30%)	H-7->L+2 (2%), H-6->L+3 (-5%), H-6->L+5 (3%), H-5->L+4 (-4%), H-5->L+6 (-5%)
50	36023.4	277.6	0	H-4->L+6 (55%), H-3->L+5 (-34%)	H-7->L+5 (-2%), H-6->L+6 (2%), H-5->L+5 (-4%)

Tableau A- 7 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions for **10d**.

No	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Major contributions	Minor contributions
1	17540.3	570.1	0.0001	HOMO->LUMO (98%)	
2	23204.7	430.9	0.0003	H-6->LUMO (17%), H-2->LUMO (80%)	
3	23726.6	421.5	0.0138	H-1->LUMO (97%)	
4	24694.4	404.9	0.0287	HOMO->L+1 (-10%), HOMO->L+2 (84%)	
5	25323.6	394.9	0.0318	H-3->LUMO (63%), HOMO->L+3 (-19%)	H-7->LUMO (6%), HOMO->L+4 (8%)
6	25402.6	393.7	0.0025	HOMO->L+1 (88%), HOMO->L+2 (10%)	
7	25426.8	393.3	0.0093	H-3->LUMO (19%), HOMO->L+3 (74%)	
8	26602.0	375.9	0.0006	H-6->LUMO (53%), H-4->LUMO (-33%), H-2->LUMO (-13%)	
9	26623.7	375.6	0.0015	H-5->LUMO (73%), HOMO->L+4 (22%)	H-3->LUMO (-3%)
10	26635.0	375.4	0.0014	H-6->LUMO (27%), H-4->LUMO (66%)	H-2->LUMO (-5%)
11	26653.6	375.2	0.0068	H-5->LUMO (-25%), HOMO->L+4 (67%)	H-3->LUMO (-3%)
12	27511.8	363.5	0.0069	H-8->LUMO (96%)	
13	27556.9	362.9	0.0307	H-9->LUMO (98%)	
14	27590.8	362.4	0.0168	H-7->LUMO (87%)	H-3->LUMO (-8%)
15	30196.8	331.2	0.0081	HOMO->L+5 (91%)	H-6->L+2 (2%), H-2->L+2 (3%)
16	30454.9	328.4	0	HOMO->L+6 (92%)	
17	30559.8	327.2	0.014	H-1->L+1 (-23%), H-1->L+2 (56%)	H-7->L+2 (5%), H-3->L+1 (-2%), H-3->L+2 (2%), H-2->L+3 (-4%)
18	30588.0	326.9	0.0257	H-2->L+2 (54%), H-1->L+3 (-11%)	H-7->L+3 (-5%), H-6->L+2 (8%), H-3->L+3 (-8%), H-2->L+1 (-4%), HOMO->L+5 (-5%)
19	31083.2	321.7	0.0091	H-2->L+1 (52%), H-1->L+3 (-32%)	H-6->L+1 (8%), H-1->L+4 (3%)
20	31096.9	321.6	0.002	H-1->L+1 (67%), H-1->L+2 (15%)	H-7->L+2 (3%), H-3->L+2 (3%), H-2->L+3 (-8%)
21	31347.8	319.0	0.0272	H-2->L+1 (28%), H-2->L+2 (16%), H-1->L+3 (39%)	H-6->L+1 (3%), H-6->L+2 (5%)
22	31444.5	318.0	0.0021	H-3->L+2 (-25%), H-2->L+3 (32%), H-1->L+2 (18%)	H-6->L+3 (6%), H-2->L+4 (-6%), H-1->L+1 (2%)
23	32190.6	310.6	0.0024	H-1->L+4 (80%)	H-7->L+4 (3%), H-3->L+3 (4%), H-3->L+4 (5%), H-1->L+3 (3%)
24	32422.1	308.4	0.0458	H-3->L+1 (49%), H-3->L+2 (-10%), H-2->L+4 (22%)	H-7->L+1 (4%), H-6->L+4 (2%), H-2->L+3 (-3%), H-1->L+1 (-3%)

25	32537.4	307.3	0.0102	H-3->L+1 (-19%), H-2->L+4 (54%)	H-7->L+1 (-5%), H-6->L+4 (8%), H-2->L+3 (7%)
26	32658.4	306.2	0.0768	H-3->L+3 (66%)	H-7->L+3 (5%), H-3->L+4 (-4%), H-2->L+2 (8%), H-1->L+3 (-6%)
27	33182.7	301.4	0	H-3->L+1 (15%), H-3->L+2 (40%), H-2->L+3 (20%)	H-2->L+4 (3%)
28	33380.3	299.6	0.0005	H-5->L+4 (16%), H-4->L+1 (67%)	H-5->L+3 (8%), H-4->L+2 (4%), H-3->L+4 (-3%)
29	33396.4	299.4	0	H-5->L+1 (68%), H-4->L+4 (17%)	H-5->L+2 (4%), H-4->L+3 (8%)
30	33598.9	297.6	0.0082	H-7->L+4 (10%), H-3->L+4 (62%), H-1->L+4 (-10%)	H-10->LUMO (7%), H-4->L+1 (2%)
31	33788.4	296.0	0.0108	H-6->L+1 (58%), H-6->L+2 (-10%)	H-10->LUMO (5%), H-9->L+1 (-4%), H-8->L+4 (2%), H-2->L+1 (-7%), H-2->L+5 (-3%), H-1->L+6 (-3%)
32	34085.2	293.4	0.0201	H-9->L+1 (-20%), H-6->L+2 (42%)	H-8->L+3 (3%), H-8->L+4 (7%), H-6->L+1 (3%), H-2->L+2 (-7%), H-2->L+5 (3%), H-1->L+6 (6%)
33	34133.6	293.0	0.0002	H-11->LUMO (56%), H-8->L+1 (-24%)	H-9->L+3 (3%), H-9->L+4 (7%), H-6->L+3 (-2%)
34	34157.0	292.8	0.018	H-11->LUMO (31%), H-9->L+4 (-10%), H-8->L+1 (37%)	H-9->L+3 (-4%), H-8->L+2 (3%), H-7->L+1 (-2%), H-6->L+3 (3%), H-1->L+5 (2%)
35	34254.6	291.9	0.023	H-7->L+2 (11%), H-6->L+3 (30%), H-1->L+5 (18%)	H-11->LUMO (-3%), H-8->L+1 (-4%), H-6->L+4 (-3%), H-3->L+2 (-3%), H-3->L+5 (2%), H-2->L+3 (-8%), H-2->L+6 (7%)
36	34321.5	291.4	0.0146	H-9->L+1 (40%), H-8->L+4 (-10%), H-6->L+1 (15%), H-6->L+2 (13%)	H-9->L+2 (3%), H-8->L+3 (-5%), H-2->L+1 (-4%), H-2->L+2 (-3%)
37	34385.3	290.8	0.0005	H-7->L+1 (-12%), H-7->L+2 (36%), H-6->L+3 (-26%)	H-11->LUMO (-4%), H-8->L+2 (2%), H-3->L+2 (-7%), H-2->L+3 (4%)
38	34735.3	287.9	0.0063	H-7->L+3 (56%), H-3->L+3 (-10%), H-2->L+5 (11%)	H-7->L+4 (-4%), H-1->L+6 (7%)
39	34957.1	286.1	0.0135	H-7->L+1 (61%), H-7->L+2 (14%)	H-6->L+4 (9%), H-3->L+1 (-5%), H-1->L+5 (2%)
40	35107.1	284.8	0.0001	H-5->L+3 (16%), H-4->L+2 (72%)	H-4->L+1 (-9%)
41	35110.4	284.8	0.0001	H-5->L+1 (-10%), H-5->L+2 (71%), H-4->L+3 (17%)	
42	35484.6	281.8	0.0003	H-12->LUMO (87%)	H-13->LUMO (-9%)

43	35587.0	281.0	0.0047	H-6->L+4 (68%), H-2->L+4 (-11%)	H-7->L+1 (-6%), H-6->L+3 (7%), H-3->L+1 (3%)
44	35884.7	278.7	0.0118	H-5->L+3 (56%), H-4->L+2 (-19%)	H-7->L+4 (-3%), H-5->L+4 (7%), H-4->L+1 (-8%)
45	35886.3	278.7	0.0003	H-5->L+2 (-21%), H-4->L+3 (62%)	H-5->L+1 (-8%), H-4->L+4 (6%)
46	35908.9	278.5	0.1414	H-10->LUMO (17%), H-7->L+4 (32%), H-3->L+4 (-18%)	H-7->L+3 (5%), H-6->L+1 (-6%), H-5->L+3 (5%), H-3->L+3 (-3%)
47	36091.1	277.1	0.0026	H-2->L+6 (45%), H-1->L+5 (-44%)	H-6->L+6 (4%)
48	36103.2	277.0	0.0073	H-2->L+5 (48%), H-1->L+6 (-36%)	H-7->L+4 (2%), H-7->L+6 (-2%), H-6->L+5 (6%)
49	36204.1	276.2	0.0001	H-5->L+1 (-12%), H-4->L+3 (-10%), H-4->L+4 (73%)	
50	36207.3	276.2	0.0019	H-5->L+3 (-10%), H-5->L+4 (73%), H-4->L+1 (-12%)	

Tableau A- 8 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions for **10e**

No	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Major contributions	Minor contributions
1	17954.8	557.0	0.0006	HOMO->LUMO (96%)	
2	20872.2	479.1	0.0887	H-1->LUMO (96%)	
3	20952.0	477.3	0.0004	H-2->LUMO (98%)	
4	23559.6	424.5	0.0001	H-8->LUMO (14%), H-4->LUMO (83%)	
5	24201.6	413.2	0.0167	H-3->LUMO (96%)	
6	24635.6	405.9	0.0289	HOMO->L+1 (88%)	H-1->L+1 (3%), HOMO->L+2 (4%)
7	25395.3	393.8	0.0008	HOMO->L+3 (88%)	H-5->LUMO (-3%), H-1->L+3 (3%)
8	25815.6	387.4	0.0405	H-5->LUMO (79%)	H-9->LUMO (6%), HOMO->L+3 (3%), HOMO->L+4 (5%)
9	25843.0	387.0	0.0043	HOMO->L+2 (93%)	HOMO->L+1 (-4%)
10	27078.6	369.3	0.01	HOMO->L+4 (88%)	H-5->LUMO (-5%), H-2->L+2 (4%)
11	27108.5	368.9	0.0006	H-8->LUMO (35%), H-6->LUMO (55%)	H-4->LUMO (-9%)
12	27189.1	367.8	0	H-7->LUMO (99%)	
13	27246.4	367.0	0.0005	H-8->LUMO (49%), H-6->LUMO (-44%)	H-4->LUMO (-6%)
14	27732.8	360.6	0.0161	H-2->L+4 (-21%), H-1->L+2 (68%)	H-2->L+3 (-3%), H-1->L+1 (-6%)
15	27775.5	360.0	0.0001	H-2->L+2 (63%), H-1->L+4 (-24%)	H-2->L+1 (-6%), H-1->L+3 (-3%), HOMO->L+4 (-2%)
16	28065.9	356.3	0.0172	H-9->LUMO (88%)	H-5->LUMO (-8%)
17	28889.4	346.1	0.0001	H-2->L+3 (-11%), H-1->L+1 (81%)	H-1->L+2 (4%), HOMO->L+1 (-3%)
18	28953.1	345.4	0.0007	H-2->L+1 (81%), H-1->L+3 (-15%)	H-2->L+2 (4%)
19	29746.7	336.2	0.0005	H-2->L+1 (11%), H-1->L+3 (78%)	H-2->L+2 (7%), HOMO->L+3 (-3%)
20	29796.7	335.6	0.0002	H-2->L+3 (84%)	H-1->L+1 (7%), H-1->L+2 (7%)
21	30168.6	331.5	0.0055	HOMO->L+5 (85%)	H-8->L+1 (2%), H-4->L+1 (6%), H-1->L+5 (2%)
22	30367.8	329.3	0.0007	H-2->L+2 (20%), H-1->L+4 (72%)	HOMO->L+4 (-2%), HOMO->L+6 (3%)
23	30374.2	329.2	0.0011	H-2->L+4 (77%), H-1->L+2 (18%)	
24	30396.8	329.0	0.0001	HOMO->L+6 (87%)	H-1->L+4 (-2%), H-1->L+6 (3%)

25	30478.3	328.1	0.0292	H-4->L+1 (54%)	H-9->L+3 (-5%), H-8->L+1 (6%), H-5->L+3 (-9%), H-4->L+2 (4%), H-3->L+3 (-9%), HOMO->L+5 (-8%)
26	30539.6	327.4	0.0107	H-3->L+1 (74%)	H-9->L+1 (7%), H-5->L+1 (6%), H-4->L+3 (-8%)
27	31189.7	320.6	0.0272	H-4->L+1 (17%), H-3->L+3 (67%)	H-9->L+3 (3%), H-8->L+1 (2%), H-4->L+2 (-4%)
28	31335.7	319.1	0.0076	H-5->L+1 (-18%), H-4->L+3 (44%), H-3->L+1 (16%)	H-8->L+3 (5%), H-5->L+2 (-5%), H-3->L+2 (-5%)
29	31638.1	316.1	0.0087	H-8->L+2 (10%), H-4->L+2 (75%)	H-10->LUMO (-3%), H-3->L+3 (7%)
30	31645.4	316.0	0.0009	H-3->L+2 (85%)	H-5->L+1 (-7%)
31	32561.6	307.1	0.036	H-5->L+1 (49%), H-4->L+3 (13%), H-4->L+4 (-15%)	H-9->L+1 (3%), H-8->L+4 (-2%), H-5->L+2 (-3%), HOMO->L+6 (-2%)
32	32622.1	306.5	0.0559	H-5->L+3 (53%), H-3->L+4 (26%)	H-9->L+3 (3%), H-4->L+1 (5%), H-3->L+3 (-3%)
33	32762.5	305.2	0.0262	H-5->L+3 (-22%), H-3->L+4 (54%)	H-9->L+4 (3%), H-5->L+4 (8%), H-4->L+1 (-3%), H-3->L+3 (3%)
34	33001.2	303.0	0.0063	H-5->L+2 (-24%), H-4->L+4 (54%)	H-9->L+2 (-5%), H-8->L+4 (6%), H-5->L+1 (3%), H-3->L+2 (3%)
35	33477.9	298.7	0.0094	H-5->L+2 (52%), H-4->L+4 (16%)	H-11->LUMO (-3%), H-5->L+1 (2%), H-4->L+3 (8%)
36	33737.6	296.4	0.0011	H-2->L+6 (-14%), H-1->L+5 (75%)	H-8->L+1 (5%), HOMO->L+5 (-3%)
37	33806.2	295.8	0	H-2->L+5 (71%), H-1->L+6 (-24%)	
38	33939.2	294.6	0.018	H-8->L+1 (36%), H-5->L+4 (-11%)	H-10->LUMO (8%), H-9->L+4 (-3%), H-7->L+4 (2%), H-6->L+1 (5%), H-6->L+2 (-8%), H-4->L+1 (-4%), H-4->L+5 (4%), H-3->L+6 (6%), H-1->L+5 (-5%)
39	34061.8	293.6	0.0022	H-7->L+2 (43%), H-6->L+2 (-17%), H-6->L+4 (-14%)	H-8->L+1 (-6%), H-7->L+1 (-4%), H-7->L+4 (5%), H-6->L+3 (-2%)
40	34062.6	293.6	0.004	H-8->L+1 (11%), H-7->L+2 (24%), H-7->L+4 (-10%), H-6->L+2 (30%)	H-7->L+1 (-2%), H-6->L+4 (-7%), H-5->L+4 (3%)
41	34105.4	293.2	0.0248	H-6->L+2 (-12%), H-5->L+4 (42%), H-3->L+4 (-12%)	H-10->LUMO (-6%), H-9->L+4 (7%), H-8->L+1 (6%), H-7->L+4 (5%), H-6->L+1 (3%)
42	34240.9	292.0	0.0134	H-11->LUMO (10%), H-2->L+5 (22%), H-1->L+6 (41%)	H-9->L+1 (9%), H-8->L+3 (4%), H-4->L+6 (2%), H-3->L+5 (4%), HOMO->L+6 (-2%)

43	34271.5	291.8	0.0102	H-11->LUMO (65%), H-1->L+6 (-20%)	H-9->L+1 (4%), H-2->L+5 (-3%)
44	34310.3	291.5	0.0007	H-2->L+6 (85%), H-1->L+5 (14%)	
45	34353.8	291.1	0.0117	H-11->LUMO (-15%), H-9->L+1 (12%), H-8->L+3 (22%), H-3->L+5 (13%), H-1-> L+6 (-12%)	H-4->L+3 (-6%), H-4->L+6 (6%)
46	34459.5	290.2	0.001	H-9->L+1 (42%), H-8->L+3 (-36%)	H-11->LUMO (-3%), H-5->L+1 (-5%), H- 4->L+3 (6%)
47	34632.9	288.7	0.0257	H-8->L+2 (65%), H-4->L+2 (-11%)	H-10->LUMO (-4%), H-9->L+3 (-8%), H- 5->L+4 (-5%)
48	34814.4	287.2	0.0142	H-9->L+3 (55%), H-4->L+5 (11%)	H-8->L+1 (-2%), H-8->L+2 (6%), H-5-> L+3 (-8%), H-3->L+6 (8%)
49	35237.8	283.8	0	H-7->L+3 (-14%), H-6->L+1 (77%)	H-8->L+1 (-4%), H-6->L+2 (4%)
50	35238.6	283.8	0.0002	H-7->L+1 (80%), H-6->L+3 (-14%)	H-7->L+2 (4%)

Tableau A- 9 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions for **10f**.

No	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Major contributions	Minor contributions
1	16598.2	602.5	0.4238	HOMO->LUMO (93%)	
2	17465.3	572.6	0.0005	H-1->LUMO (93%)	
3	19046.1	525.0	0.0022	H-2->LUMO (98%)	
4	22798.2	438.6	0.0139	HOMO->L+1 (96%)	
5	23312.0	429.0	0.0002	H-1->L+1 (54%), HOMO->L+2 (45%)	
6	23349.1	428.3	0.061	H-1->L+4 (-12%), HOMO->L+3 (82%)	H-1->L+2 (2%)
7	23599.9	423.7	0.0013	H-1->L+1 (-19%), H-1->L+3 (38%), HOMO->L+2 (26%), HOMO->L+4 (-15%)	
8	23877.4	418.8	0.001	H-1->L+1 (26%), H-1->L+3 (31%), HOMO->L+2 (-28%), HOMO->L+4 (-12%)	
9	24265.4	412.1	0.0019	H-1->L+2 (95%)	HOMO->L+1 (-2%)
10	24521.8	407.8	0.0035	H-4->LUMO (86%)	H-8->LUMO (8%)
11	24632.3	406.0	0.0281	H-2->L+1 (93%)	
12	25198.5	396.8	0.021	H-3->LUMO (79%)	H-7->LUMO (3%), H-2->L+2 (-8%), H-1->L+3 (-2%), HOMO->L+4 (-4%)
13	25490.5	392.3	0.0015	H-2->L+2 (85%)	H-3->LUMO (8%)
14	25757.5	388.2	0.0021	H-1->L+3 (26%), HOMO->L+4 (64%)	H-3->LUMO (8%)
15	26041.4	384.0	0.0008	H-1->L+4 (84%), HOMO->L+3 (13%)	
16	26840.7	372.6	0.0465	H-7->LUMO (55%), H-5->LUMO (28%)	H-9->LUMO (3%), H-3->LUMO (-3%), H-2->L+4 (-3%)
17	26984.3	370.6	0.0051	H-2->L+3 (97%)	
18	27398.8	365.0	0.0014	H-6->LUMO (96%)	H-4->LUMO (-3%)
19	27418.2	364.7	0.0004	H-7->LUMO (-30%), H-5->LUMO (68%)	
20	27769.1	360.1	0.0059	HOMO->L+5 (95%)	H-1->L+4 (-2%), H-1->L+6 (2%)
21	27973.1	357.5	0	HOMO->L+6 (90%)	H-1->L+5 (9%)
22	28419.9	351.9	0.0043	H-2->L+4 (82%), H-1->L+5 (12%)	
23	28440.1	351.6	0	H-8->LUMO (90%)	H-4->LUMO (-8%)
24	28514.3	350.7	0.0021	H-2->L+4 (-13%), H-1->L+5 (77%)	HOMO->L+6 (-8%)

25	28718.4	348.2	0.0003	H-1->L+6 (97%)	HOMO->L+5 (-3%)
26	29207.2	342.4	0.0099	H-9->LUMO (91%)	H-7->LUMO (-5%)
27	30200.0	331.1	0.0006	H-4->L+1 (32%), H-2->L+5 (53%)	H-8->L+1 (4%), H-3->L+2 (4%)
28	30363.0	329.3	0.0324	H-4->L+1 (-34%), H-2->L+5 (42%)	H-9->L+2 (-3%), H-7->L+2 (-7%), H-3->L+2 (-7%)
29	30380.7	329.2	0.0013	H-2->L+6 (81%)	H-9->L+1 (-3%), H-7->L+1 (-3%), H-3->L+1 (-8%)
30	30480.7	328.1	0.0041	H-4->L+2 (17%), H-3->L+1 (56%), H-2->L+6 (10%)	H-9->L+1 (4%), H-7->L+1 (6%)
31	31246.9	320.0	0.0381	H-4->L+1 (-16%), H-3->L+2 (69%)	H-9->L+2 (3%), H-7->L+2 (2%)
32	31389.7	318.6	0.0104	H-7->L+1 (14%), H-4->L+2 (45%), H-3->L+1 (-24%)	H-8->L+2 (4%), H-5->L+1 (4%)
33	32443.1	308.2	0.0284	H-10->LUMO (19%), H-4->L+3 (68%)	H-8->L+3 (5%)
34	32590.7	306.8	0.0209	H-7->L+1 (35%), H-5->L+1 (12%), H-4->L+2 (-13%), H-3->L+3 (-17%)	H-7->L+3 (-3%), HOMO->L+7 (3%)
35	32737.5	305.5	0	H-3->L+3 (67%)	H-9->L+1 (3%), H-8->L+2 (-3%), H-7->L+1 (7%), H-4->L+2 (-4%), H-4->L+4 (-2%)
36	32789.9	305.0	0.0981	H-7->L+2 (57%), H-5->L+2 (18%)	H-4->L+1 (-6%), H-3->L+2 (-9%)
37	33098.8	302.1	0.4347	H-10->LUMO (45%), H-4->L+3 (-16%), H-1->L+7 (-24%)	H-8->L+1 (-2%), H-3->L+4 (2%)
38	33663.4	297.1	0.0025	HOMO->L+7 (81%)	H-11->LUMO (-6%), H-4->L+4 (-2%)
39	33926.3	294.8	0.0381	H-7->L+4 (10%), H-3->L+4 (56%), H-1->L+7 (12%)	H-9->L+4 (3%), H-8->L+1 (9%), H-5->L+4 (2%)
40	34161.8	292.7	0.1353	H-8->L+1 (40%), H-6->L+1 (14%), H-1->L+7 (-14%)	H-7->L+4 (-2%), H-4->L+1 (-5%), H-4->L+5 (5%), H-3->L+4 (-3%), H-3->L+6 (-8%)
41	34191.7	292.5	0.0082	H-7->L+3 (-27%), H-4->L+4 (45%)	H-9->L+1 (2%), H-9->L+3 (-4%), H-8->L+4 (3%), H-5->L+3 (-8%), H-3->L+3 (4%)
42	34311.9	291.4	0.0154	H-5->L+1 (-24%), H-5->L+3 (29%)	H-9->L+1 (9%), H-8->L+2 (-2%), H-7->L+1 (5%), H-7->L+3 (4%), H-6->L+4 (-3%), H-4->L+4 (5%), H-4->L+6 (-4%), H-3->L+3 (-4%), H-3->L+5 (5%)

43	34418.3	290.5	0.0026	H-12->LUMO (11%), H-11->LUMO (-20%), H-7->L+3 (11%), H-5->L+1 (25%), H-4->L+4 (13%)	H-9->L+1 (-6%), H-8->L+2 (-3%), H-5->L+3 (3%)
44	34461.9	290.2	0.0149	H-8->L+1 (-10%), H-6->L+1 (36%), H-6->L+3 (-35%), H-5->L+4 (10%)	
45	34546.6	289.5	0.0195	H-9->L+1 (-10%), H-8->L+2 (13%), H-7->L+3 (-15%), H-5->L+3 (19%)	H-7->L+1 (3%), H-6->L+4 (-9%), H-4->L+2 (-2%), H-4->L+6 (6%), H-3->L+3 (3%), H-3->L+5 (-9%)
46	34622.4	288.8	0.0046	H-12->LUMO (-13%), H-11->LUMO (26%), H-5->L+1 (13%), H-5->L+3 (17%)	H-8->L+2 (-8%), H-7->L+1 (-3%), H-6->L+4 (-4%), H-4->L+4 (3%), HOMO->L+7 (4%)
47	34645.0	288.6	0.0007	H-6->L+1 (37%), H-6->L+3 (35%)	H-8->L+1 (-3%), H-7->L+2 (-3%), H-5->L+2 (9%), H-5->L+4 (-7%)
48	34716.8	288.0	0.0002	H-9->L+1 (41%), H-8->L+2 (25%), H-6->L+2 (12%)	H-7->L+1 (-8%), H-5->L+1 (5%), H-4->L+2 (-5%)
49	34887.8	286.6	0.0014	H-11->LUMO (10%), H-8->L+2 (12%), H-7->L+3 (23%), H-4->L+4 (17%)	H-12->LUMO (-5%), H-9->L+1 (-3%), H-7->L+1 (4%), H-6->L+4 (4%), H-5->L+1 (-2%), H-4->L+2 (-4%), H-3->L+5 (-3%), HOMO->L+7 (3%)
50	34908.7	286.5	0.0048	H-9->L+2 (46%), H-5->L+2 (-15%)	H-10->LUMO (2%), H-8->L+1 (7%), H-4->L+5 (-6%), H-3->L+4 (-4%), H-1->L+7 (8%)

Tableau A- 10 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions for **10g**

No	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Major contributions	Minor contributions
1	17975.0	556.3	0.0002	HOMO->LUMO (98%)	
2	23071.6	433.4	0.0017	H-1->LUMO (94%)	H-2->LUMO (4%)
3	23087.8	433.1	0.0008	H-2->LUMO (94%)	H-1->LUMO (-4%)
4	23477.3	425.9	0.0001	H-8->LUMO (14%), H-6->LUMO (74%)	H-5->LUMO (8%)
5	24120.2	414.6	0.0076	H-3->LUMO (96%)	
6	24174.2	413.7	0.009	H-4->LUMO (95%)	
7	24329.9	411.0	0.0041	H-5->LUMO (90%)	H-6->LUMO (-8%)
8	24670.3	405.3	0.0272	HOMO->L+1 (74%), HOMO->L+2 (-21%)	
9	25514.7	391.9	0.002	HOMO->L+3 (88%)	H-7->LUMO (5%)
10	25775.2	388.0	0.0033	HOMO->L+1 (23%), HOMO->L+2 (75%)	
11	25870.4	386.5	0.0432	H-7->LUMO (75%)	H-9->LUMO (6%), HOMO->L+3 (-6%), HOMO->L+4 (6%)
12	26979.4	370.7	0.009	HOMO->L+4 (92%)	H-7->LUMO (-6%)
13	27112.5	368.8	0.0002	H-8->LUMO (83%), H-6->LUMO (-15%)	
14	28016.7	356.9	0.0179	H-9->LUMO (87%)	H-7->LUMO (-9%)
15	29846.8	335.0	0.0092	H-1->L+1 (31%), H-1->L+2 (43%), H-1->L+4 (-21%)	
16	29865.3	334.8	0.006	H-2->L+1 (29%), H-2->L+2 (46%), H-2->L+4 (21%)	
17	30204.9	331.1	0.0038	HOMO->L+5 (84%)	H-8->L+1 (-2%), H-6->L+1 (-7%)
18	30463.0	328.3	0.0003	HOMO->L+6 (92%)	H-6->L+3 (2%)
19	30480.7	328.1	0.0257	H-6->L+1 (27%), H-6->L+2 (-10%), H-4->L+1 (3%), H-7->L+3 (5%), H-4->L+3 (->L+1 (-11%), H-3->L+1 (12%)	H-9->L+1 (2%), H-9->L+3 (3%), H-8->L+1 (3%), H-7->L+3 (5%), H-4->L+3 (-2%), H-3->L+2 (-2%), HOMO->L+5 (8%)
20	30494.4	327.9	0.0193	H-6->L+1 (-15%), H-4->L+1 (-19%), H-3->L+1 (25%)	H-9->L+1 (4%), H-7->L+1 (3%), H-7->L+3 (-3%), H-6->L+2 (5%), H-6->L+3 (3%), H-4->L+2 (2%), H-3->L+2 (-4%), HOMO->L+5 (-4%)
21	30887.2	323.8	0.0001	H-5->L+4 (22%), H-4->L+1 (13%), H-4->L+2 (24%), H-3->L+1 (15%), H-3->L+2 (19%)	
22	30920.3	323.4	0.003	H-5->L+1 (24%), H-5->L+2 (40%), H-4->L+4 (14%)	H-3->L+3 (-4%), H-3->L+4 (8%)
23	31124.3	321.3	0.0061	H-2->L+1 (20%), H-1->L+1 (23%), H-1->L+2 (-12%)	H-6->L+1 (3%), H-4->L+3 (7%), H-3->L+3 (-9%), H-2->L+2 (-9%), H-2->L+3 (5%), H-1->L+3 (-7%)
24	31142.1	321.1	0.0006	H-2->L+1 (31%), H-2->L+2 (-14%), H-1->L+1 (-25%), H-1->L+2 (13%)	H-2->L+3 (6%), H-1->L+3 (5%)

25	31201.8	320.5	0.0105	H-6->L+1 (-18%), H-4->L+3 (-19%), H-3->L+3 (22%)	H-8->L+1 (-2%), H-6->L+2 (-4%), H-5->L+2 (2%), H-2->L+1 (8%), H-2->L+2 (-3%), H-1->L+1 (8%), H-1->L+2 (-4%)
26	31308.2	319.4	0.006	H-7->L+2 (-10%), H-6->L+3 (36%), H-3->L+1 (-12%)	H-9->L+2 (-3%), H-8->L+3 (4%), H-7->L+1 (8%), H-4->L+1 (5%), H-4->L+2 (7%), H-3->L+2 (-4%)
27	31509.9	317.4	0.0003	H-7->L+1 (11%), H-4->L+2 (-26%), H-3->L+2 (43%)	H-8->L+3 (2%), H-6->L+3 (6%), H-4->L+1 (-2%)
28	31531.7	317.1	0.0105	H-6->L+2 (54%), H-3->L+3 (11%)	H-10->LUMO (-3%), H-8->L+2 (9%), H-6->L+1 (9%), H-4->L+3 (-5%)
29	32047.0	312.0	0.0014	H-1->L+2 (-10%), H-1->L+3 (82%)	H-1->L+1 (4%)
30	32080.9	311.7	0.0007	H-2->L+3 (84%)	H-2->L+1 (-4%), H-2->L+2 (9%)
31	32385.8	308.8	0.0027	H-3->L+4 (10%), H-2->L+4 (-16%), H-1->L+4 (41%)	H-7->L+4 (2%), H-4->L+4 (-8%), H-2->L+2 (4%), H-1->L+1 (3%), H-1->L+2 (8%)
32	32398.7	308.7	0.028	H-7->L+1 (-20%), H-6->L+4 (12%), H-2->L+4 (20%)	H-6->L+3 (6%), H-5->L+3 (3%), H-4->L+1 (5%), H-4->L+2 (-4%), H-3->L+1 (8%), H-3->L+2 (-2%), H-2->L+2 (-4%), H-1->L+4 (3%)
33	32424.5	308.4	0.0072	H-2->L+4 (30%), H-1->L+4 (23%)	H-7->L+1 (9%), H-6->L+3 (-3%), H-5->L+3 (-2%), H-4->L+1 (-3%), H-4->L+2 (4%), H-3->L+1 (-6%), H-2->L+2 (-6%), H-1->L+2 (5%)
34	32536.6	307.3	0.0077	H-7->L+3 (-10%), H-4->L+4 (-23%), H-3->L+4 (30%)	H-9->L+4 (2%), H-7->L+4 (4%), H-5->L+1 (2%), H-2->L+2 (-2%), H-2->L+4 (9%), H-1->L+4 (-8%)
35	32614.1	306.6	0.0181	H-7->L+3 (-18%), H-5->L+1 (33%), H-5->L+2 (-13%), H-3->L+3 (13%)	H-4->L+3 (4%), H-4->L+4 (4%), H-3->L+4 (-6%)
36	32674.6	306.0	0.0129	H-7->L+1 (15%), H-6->L+4 (-15%), H-4->L+1 (29%), H-3->L+1 (11%)	H-5->L+3 (5%), H-4->L+2 (-9%), H-3->L+2 (-6%)
37	32816.5	304.7	0.0481	H-7->L+3 (41%), H-5->L+1 (24%), H-5->L+2 (-11%)	H-9->L+3 (3%), H-6->L+1 (-7%), H-6->L+2 (3%), H-4->L+4 (-2%)
38	32831.0	304.6	0.0028	H-7->L+1 (15%), H-7->L+2 (16%), H-6->L+4 (38%)	H-9->L+1 (3%), H-9->L+2 (4%), H-8->L+4 (5%), H-6->L+3 (-2%), H-5->L+4 (4%), H-3->L+2 (-5%)
39	33475.5	298.7	0.006	H-7->L+2 (53%), H-6->L+4 (-14%)	H-6->L+3 (9%)
40	33538.4	298.2	0.0012	H-5->L+2 (10%), H-4->L+3 (51%), H-3->L+3 (26%)	H-7->L+3 (4%), H-5->L+1 (-4%)
41	33596.5	297.7	0.0004	H-5->L+3 (83%)	H-6->L+3 (-3%), H-4->L+2 (6%), H-3->L+2 (3%)
42	33646.5	297.2	0.0085	H-7->L+4 (-20%), H-5->L+2 (-12%), H-4->L+4 (11%), H-3->L+4 (35%)	H-10->LUMO (-7%), H-9->L+4 (-5%), H-8->L+1 (4%), H-5->L+1 (-4%)

43	33895.7	295.0	0.0193	H-8->L+1 (54%)	H-10->LUMO (-3%), H-6->L+1 (-6%), H-6->L+5 (-5%), H-5->L+4 (2%), H-4->L+4 (-5%), H-4->L+6 (3%), H-3->L+4 (-6%), H-3->L+6 (-4%)
44	33903.7	295.0	0.0007	H-5->L+4 (68%), H-4->L+2 (-10%)	H-7->L+2 (-2%), H-6->L+4 (-3%), H-4->L+1 (-4%), H-3->L+2 (-5%)
45	34038.4	293.8	0.0265	H-7->L+4 (37%), H-4->L+4 (30%)	H-10->LUMO (6%), H-9->L+4 (7%), H-8->L+1 (7%), H-5->L+2 (-6%)
46	34271.5	291.8	0.0272	H-11->LUMO (23%), H-9->L+1 (31%)	H-9->L+2 (-4%), H-8->L+3 (-7%), H-7->L+1 (-4%), H-6->L+6 (-7%), H-4->L+5 (6%), H-3->L+5 (-6%)
47	34382.8	290.8	0.0008	H-11->LUMO (66%)	H-9->L+1 (-3%), H-8->L+3 (9%), H-7->L+2 (-2%), H-6->L+3 (-4%), H-4->L+5 (-2%), H-3->L+5 (3%)
48	34466.7	290.1	0.0053	H-9->L+1 (24%), H-8->L+3 (46%)	H-11->LUMO (-4%), H-9->L+2 (-4%), H-8->L+2 (-3%), H-7->L+1 (-3%), H-6->L+3 (-8%)
49	34497.4	289.9	0.0343	H-8->L+2 (67%), H-6->L+2 (-11%)	H-10->LUMO (-3%), H-8->L+3 (3%), H-7->L+4 (5%)
50	34831.3	287.1	0.0054	H-9->L+3 (60%), H-7->L+3 (-11%), H-6->L+5 (12%)	H-8->L+1 (3%), H-4->L+6 (-3%), H-3->L+6 (4%)

Tableau A- 11. Energy and composition of TD-DFT calculated transitions for **1**.

No	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Major contributions	Minor contributions
1	16457.86	607.6125295	0.0002	HOMO->LUMO (98%)	
2	22082.81	452.8409973	0.0005	H-4->LUMO (21%)H-2->LUMO (77%)	
3	22466.73	445.1026266	0.0106	H-1->LUMO (98%)	
4	24478.29	408.5252781	0.0461	H-3->LUMO (84%)	H-5->LUMO (7%), HOMO->L+2 (3%)
5	24619.44	406.1831236	0.0009	HOMO->L+1 (97%)	
6	25051.75	399.1736531	0.0344	HOMO->L+3 (88%)	HOMO->L+2 (-4%)
7	25345.34	394.5498238	0.0004	H-4->LUMO (75%), H-2->LUMO (-21%)	
8	25577.63	390.9666266	0.002	HOMO->L+2 (74%), HOMO->L+4 (-19%)	HOMO->L+3 (3%)
9	26109.96	382.9956031	0	H-5->LUMO (14%), HOMO->L+2 (14%), HOMO->L+4 (61%)	H-3->LUMO (-7%)
10	26430.97	378.3440239	0.0317	H-5->LUMO (72%), HOMO->L+4 (-13%)	H-3->LUMO (-5%), HOMO->L+2 (-4%)
11	30100.01	332.2257741	0.0074	H-1->L+1 (91%)	H-1->L+3 (-3%)
12	30413.76	328.7984954	0.0005	H-4->L+1 (13%), H-2->L+1 (80%)	HOMO->L+5 (-3%)
13	30558.95	327.2364248	0.0084	HOMO->L+5 (86%)	H-4->L+3 (3%), H-2->L+1 (2%), H-2->L+3 (3%)
14	30833.18	324.3259826	0.0102	H-1->L+3 (75%)	H-5->L+3 (6%), H-2->L+2 (2%), H-2->L+4 (-3%), H-1->L+1 (4%), H-1->L+2 (-4%)
15	30902.54	323.5979972	0.0005	HOMO->L+6 (92%)	
16	30921.09	323.403857	0.0312	H-2->L+3 (48%)	H-5->L+4 (-5%), H-4->L+3 (8%), H-3->L+4 (-5%), H-2->L+2 (-2%), H-1->L+2 (8%), H-1->L+4 (-9%), HOMO->L+5 (-7%)
17	31251.78	319.9817706	0.0193	H-2->L+3 (-11%), H-1->L+2 (73%)	H-4->L+3 (-3%), H-1->L+3 (3%)
18	31597.79	316.4777839	0.0205	H-1->L+4 (74%)	H-5->L+4 (3%), H-4->L+3 (2%), H-2->L+3 (5%), H-1->L+2 (5%)
19	31747.81	314.9823094	0.001	H-3->L+3 (17%), H-2->L+2 (33%), H-2->L+4 (-14%)	H-5->L+1 (4%), H-5->L+3 (3%), H-4->L+2 (5%), H-4->L+4 (-3%), H-3->L+1 (5%), H-2->L+3 (3%), H-1->L+3 (-5%)
20	31826.05	314.2080049	0.0096	H-3->L+1 (15%), H-3->L+3 (-11%), H-2->L+2 (20%), H-2->L+4 (32%)	H-5->L+1 (5%), H-4->L+2 (4%), H-4->L+4 (7%)
21	31992.2	312.576167	0.0455	H-3->L+1 (57%), H-2->L+2 (-16%), H-2->L+4 (-10%)	H-5->L+1 (4%), H-3->L+3 (-2%)
22	32830.22	304.5974269	0.0393	H-5->L+2 (13%), H-3->L+2 (58%)	H-8->LUMO (2%), H-3->L+3 (3%), H-3->L+4 (-8%), H-2->L+3 (-3%), H-1->L+2 (-6%)
23	32999.6	303.0340144	0.0111	H-6->LUMO (91%)	H-3->L+3 (-4%)
24	33089.93	302.2067388	0.0118	H-4->L+1 (65%), H-3->L+4 (13%), H-2->L+1 (-11%)	

25	33262.53	300.6385467	0.0313	H-4->L+1 (-12%), H-3->L+4 (41%)	H-8->LUMO (2%), H-5->L+2 (5%), H-5->L+4 (6%), H-3->L+2 (9%), H-3->L+3 (-4%), H-2->L+1 (3%), H-2->L+3 (4%), H-2->L+4 (-2%)
26	33278.67	300.4928178	0.0168	H-3->L+3 (32%), H-3->L+4 (11%), H-2->L+4 (11%)	H-6->LUMO (2%), H-5->L+1 (-6%), H-5->L+3 (4%), H-4->L+2 (2%), H-4->L+4 (3%), H-3->L+1 (8%), H-2->L+2 (-7%)
27	34073.13	293.4864165	0.0024	H-5->L+1 (64%), H-3->L+3 (11%)	H-5->L+3 (-4%), H-4->L+2 (-2%), H-3->L+1 (-5%), H-2->L+2 (-2%)
28	34173.14	292.6274791	0.0496	H-4->L+3 (59%), H-2->L+3 (-11%)	H-4->L+2 (-3%), H-3->L+4 (3%), H-2->L+5 (5%), H-1->L+6 (9%)
29	34399.78	290.6994997	0.0377	H-4->L+2 (27%), H-4->L+4 (-26%), H-1->L+5 (-15%)	H-7->LUMO (7%), H-5->L+3 (-2%), H-2->L+2 (-3%), H-2->L+4 (4%), H-2->L+6 (-5%)
30	34419.95	290.5292013	0.0044	H-7->LUMO (69%)	H-9->LUMO (-9%), H-8->LUMO (-9%), H-4->L+2 (-3%), H-4->L+3 (3%)
31	34563.52	289.32242	0.0078	H-5->L+1 (10%), H-5->L+3 (48%), H-4->L+2 (11%)	H-3->L+1 (-2%), H-3->L+3 (-8%), H-2->L+2 (-4%), H-2->L+6 (3%), H-1->L+5 (7%)
32	34772.41	287.5842843	0.0027	H-4->L+2 (34%), H-4->L+4 (34%), H-2->L+4 (-12%)	H-5->L+3 (-8%), H-2->L+2 (-3%)
33	34886.95	286.6401642	0.0066	H-5->L+2 (-30%), H-5->L+4 (32%), H-3->L+2 (10%)	H-3->L+4 (-7%), H-2->L+5 (8%), H-1->L+6 (5%)
34	35161.98	284.3980655	0.0003	H-9->LUMO (39%), H-5->L+2 (-19%), H-5->L+4 (-17%)	H-7->LUMO (4%), H-3->L+2 (5%), H-3->L+4 (4%)
35	35366.04	282.7571078	0.0004	H-9->LUMO (47%), H-5->L+2 (17%), H-5->L+4 (10%)	H-7->LUMO (7%), H-3->L+2 (-8%), H-3->L+4 (-2%)
36	36357.31	275.0478884	0.0045	H-2->L+6 (-35%), H-1->L+5 (47%)	H-4->L+4 (-2%), H-4->L+6 (-3%), H-2->L+5 (3%), H-1->L+6 (-3%)
37	36422.64	274.5545344	0.0055	H-2->L+5 (45%), H-1->L+6 (-37%)	H-4->L+5 (7%), H-2->L+6 (3%), H-1->L+5 (-3%)
38	36742.03	272.1678374	0.0012	HOMO->L+7 (98%)	
39	37325.98	267.9098851	0.0155	H-3->L+5 (47%), H-2->L+6 (-21%), H-1->L+5 (-11%)	H-5->L+3 (3%), H-5->L+5 (3%), H-4->L+6 (-6%)
40	37565.53	266.2014743	0.1999	H-3->L+6 (-31%), H-2->L+5 (12%), H-1->L+6 (29%)	H-5->L+4 (-8%), H-4->L+3 (-3%), H-4->L+5 (5%)
41	37975.26	263.3293049	0.2911	H-8->LUMO (53%)	H-8->L+1 (4%), H-7->LUMO (5%), H-5->L+2 (-5%), H-3->L+6 (-6%), H-2->L+5 (-2%)
42	38192.23	261.8333685	0.2756	H-3->L+6 (46%)	H-8->LUMO (6%), H-5->L+4 (-6%), H-5->L+6 (8%), H-4->L+3 (-4%), H-4->L+5 (3%), H-2->L+5 (3%), H-1->L+6 (4%), HOMO->L+8 (-6%)

43	38358.38	260.6992233	0.1037	H-3->L+5 (32%), H-2->L+6 (13%)	H-5->L+3 (-6%), H-5->L+5 (5%), H-4->L+4 (-8%), H-4->L+6 (6%), H-1->L+5 (6%), HOMO->L+9 (3%)
44	38961.69	256.6623952	0.0007	HOMO->L+9 (41%), HOMO->L+10 (-30%)	H-4->L+10 (-2%), H-3->L+5 (-7%)
45	39092.35	255.8045239	0.0059	H-10->LUMO (98%)	
46	39270.6	254.6434239	0.0173	H-4->L+5 (77%), H-2->L+5 (-11%)	HOMO->L+8 (4%)
47	39580.32	252.6508195	0.0047	H-4->L+6 (74%), H-2->L+6 (-13%)	H-5->L+5 (-5%)
48	39665.81	252.106258	0.0015	H-11->LUMO (97%)	
49	39982.79	250.1075943	0.0003	H-5->L+5 (76%)	H-4->L+6 (4%), H-3->L+5 (-6%), HOMO->L+10 (4%)
50	40073.93	249.5387675	0.0189	H-5->L+6 (61%), HOMO->L+8 (21%)	H-3->L+6 (-3%), HOMO->L+13 (5%)

ANNEXE 2 : DONNÉES SUPPLÉMENTAIRES RELATIVES AU CHAPITRE 2

A-2.1. Développement d'une méthodologie de synthèse d'aryl-1,2,3-triazole

Experimental section

General Procedures

Commercial chemicals were used as supplied. All experiments were carried out with freshly distilled anhydrous solvents obtained from a Pure SolvTM solvent purification system from Innovative Technologies except where specifically mentioned. *N,N,N*-Triethylamine (Et₃N), *N,N*-diisopropylamine (iPr₂NH) were distilled over CaH₂ under a nitrogen atmosphere. Solvents employed for the Click reaction were used without further purification; lab grade methanol was purchased and deionised water was accessible within the laboratory. 1-Bromo-4-methoxybenzene²³, 4-bromo-*N,N*-dimethylaniline²³, 2-bromo-5-iodopyridine²³, and 5-bromo-2-iodopyridine²³⁸ were prepared following literature procedures and their characterization corresponds to that found in the literature.

All reactions were performed using standard Schlenck techniques under an inert (N₂) atmosphere, save for the Click reactions. Flash column chromatography was performed using silica gel (Silia-P from Silicycle, 60 Å, 40-63µm). Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed with silica plates with aluminum backings (250 µm with indicator F-254). Compounds were visualized under UV light. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on either a Bruker Avance spectrometer at 400 MHz and 100 MHz, respectively or a Bruker Avance spectrometer 300 MHz and 75MHz, respectively. The following abbreviations have been used for multiplicity assignments: “s” for singlet, “d” for doublet, “t” for triplet, “m” for multiplet, and “br” for broad. Deuterated chloroform (CDCl₃) was used as the solvent of record except where noted below. Spectra were referenced to the solvent peak. Melting points (Mp's) were recorded using open-end capillaries on a Meltemp melting point apparatus and are uncorrected. GC-MS samples were separated on a Shimadzu HP5-MS 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm film thickness column. High resolution mass spectra were recorded on a VG Micromass ZAB-2F at the Université de Sherbrooke.

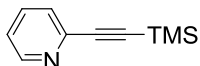
Synthesis.

General procedures for formation of arylethynyltrimethylsilanes:

Procedure A:

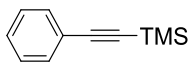
Palladium (0) tetrakis(triphenylphosphine) (0.5 mol%) and Cu(I)I (1.0 mol%) were degassed in a flame-dried RBF. Triethylamine (0.3 to 0.4 M) was added with the desired bromoarene, (1.00 equiv.). The solution was degassed again and then trimethylsilyl acetylene (TMSA) was added (1.50 equiv.). The reaction mixture was heated to reflux for a 24 h period and then allowed to cool to room temperature. The black solution was diluted with DCM and then treated with 0.1 N HCl_{aq} until the aqueous layer was at pH = 1. The aqueous solutions were extracted multiple times with DCM. All organic phases were combined, dried with anhydrous magnesium sulfate, filtered on a Celite® plug and concentrated under reduced pressure to obtain the crude product. The product was purified via flash column chromatography using silica gel as stationary phase and hexanes or a mixture of hexanes and EtOAc to obtain the final product. All products obtain by this method were characterized by ¹H and ¹³C NMR, GC-MS, LR-MS and HR-MS and Mp, when applicable. Compound characterization matched those found in the literature. For detailed references see below.

2-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridine (16):



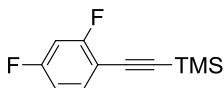
Brown oil (86 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²³⁹

Trimethyl(phenylethynyl)silane (20):



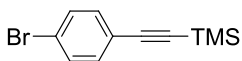
Clear Oil (99 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴⁰

((2,4-Difluorophenyl)ethynyl)trimethylsilane (22):



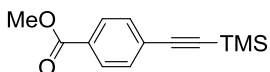
Clear Oil (95 %). **Rf**: 0.38 (Hexanes). **¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm)** : 7.17 (dd, J = 8.1, 15.2 Hz, 1H), 6.55 (dd, J = 5.1, 12.8 Hz, 2H), 0.00 (s, 9H). **¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm)** : 164.5 (dd, J = 11.8, 66.0 Hz), 162.0 (dd J = 11.8, 63.7 Hz), 135.0 (dd, J = 2.6, 9.8 Hz), 111.6 (dd, J = 3.8, 21.4 Hz), 108.3 (dd, J = 4.0, 16.0 Hz), 104.4 (t, J = 25.4 Hz), 100.0 (s), 97.0 (s), 0.01 (s). **GC-MS (m/z)**: 100% = 210 (7.49 min). **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 210 (M⁺), 195, 133, 77. **HR-MS: Found**: 210.0679; **Calculated**: (C₁₁H₁₂F₂Si) 210.0676.

((4-Bromophenyl)ethynyl)trimethylsilane (32):



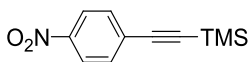
Beige solid (52 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴¹

Methyl 4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzoate (34):



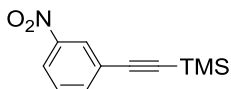
Beige solid (91 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴²

Trimethyl((4-nitrophenyl)ethynyl)silane (36):



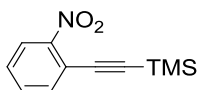
Beige solid (48 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴³

Trimethyl((3-nitrophenyl)ethynyl)silane (38):



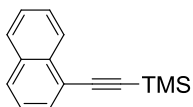
White solid (83 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴⁴

Trimethyl((2-nitrophenyl)ethynyl)silane (40):



Beige solid (59 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴⁵

Trimethyl(naphthalen-1-ylethynyl)silane (44):



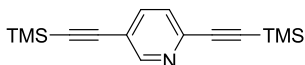
Black oil (90 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴⁶

Trimethyl(thiophen-2-ylethynyl)silane (46):



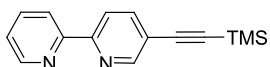
Brown oil (75 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴⁷

2,5-bis((trimethylsilyl)ethynyl)pyridine (50):



Beige solid (93 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴⁸

5-((trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridine (52):

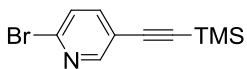


Brown solid (94 %). **R_f**: 0.38 (10% EtOAc/Hexanes). **Mp** : 53-55 °C. **Litt.**: 45-46°C.²⁴⁹

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.73 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.68 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 8.38 (dd, *J* = 11.7, 8.1 Hz, 2H), 7.87 (dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 1H), 7.85 – 7.77 (m, 1H), 7.32 (ddd, *J* = 7.3, 4.7, 0.9 Hz, 1H), 0.28 (s, 9H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 155.6, 155.1, 152.2, 149.4, 139.9, 137.1, 124.1, 121.5, 120.3, 101.9, 99.3, -0.02. **LR-MS (EI, 70eV) (*m/z*)**: 252 (M⁺), 237, 221. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 252.1083

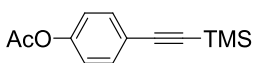
Found: 252.1088. The ^1H NMR spectrum is in agreement with that previously reported but the ^{13}C NMR spectrum was found to be different.²⁴⁹

5-Bromo-2-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridine (48):



Beige solid (97 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴¹

4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl acetate (89):



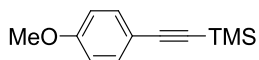
Beige solid (86 %). **Rf:** 0.52 (20% EtOAc/Hexanes). **Mp :** 73°C. **^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :** 7.47 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 2.29 (s, 3H), 0.24 (s, 8H). **^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :** 169.1, 150.6, 133.2, 121.6, 120.9, 104.2, 94.4, 21.2, 0.0. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z):** 232 (M^+), 217, 190, 175, 146, 115, 105. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated: 232.0920 Found: 232.0925.**

Procedure B:

Palladium (II) Acetate trimer (3.0 mol%), tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (6.0 mol%) and Cu(I)I (0.60 mol%) were degassed in a flame-dried RBF. A triethylamine / diisopropylamine (1/1) (0.3 to 0.4 M in total) mixture was added with the desired bromoarene (1.00 equiv.). The solution was degassed and the TMSA was added (1.50 equiv.). The reaction mixture was heated to reflux for a 24 h period and progression of the reaction was followed by GC-MS. The reaction mixture was cooled to room temperature. The black solution was diluted with DMC and treated with 0.1 N HCl_{aq} until the aqueous layer was at pH = 1. The aqueous solutions were extracted multiple times with DCM. All organic phases were combined, dried with anhydrous magnesium sulfate, filtered onto a Celite® plug and concentrated under reduced pressure to obtain the crude product. The product was purified via flash column chromatography using silica gel as stationary phase and hexanes or a mixture of hexanes and EtOAc to obtain the final product. All products obtained by this method were characterized by ^1H and ^{13}C NMR,

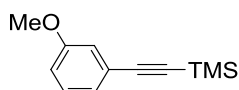
GC-MS, LR-MS and HR-MS and Mp, when applicable. Compound characterization matched those found in the literature. For detailed references see below.

((4-Methoxyphenyl)ethynyl)trimethylsilane (26):



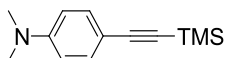
Yellow oil (93 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴⁷

((3-Methoxyphenyl)ethynyl)trimethylsilane (28):



Brown oil (92 %). **R_f**: 0.47 (Hexanes). **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)** : 7.20 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.07 (dt, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 6.99 (dd, *J* = 2.6, 1.4 Hz, 1H), 6.87 (ddd, *J* = 8.4, 2.7, 1.1 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 0.26 (s, 9H). **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm)** : 159.3, 129.4, 124.7, 124.2, 116.6, 115.5, 105.1, 55.4, 0.11. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)** : 204 (M⁺), 289, 146. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated:** 204.0970 **Found:** 204.0975. The compound characterization for ¹H NMR is in agreement with that previously reported.²⁵⁰

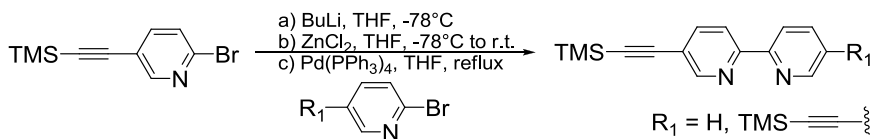
N,N-Dimethyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)aniline (30):



Yellow solid (87 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁴²

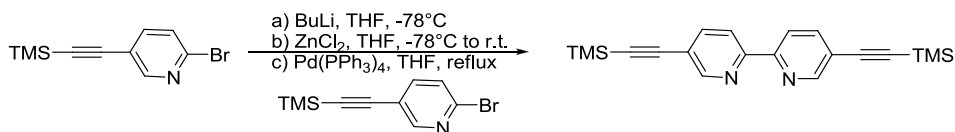
Miscellaneous syntheses

General procedure for synthesis of 5,5'-disubstituted-2,2'-bipyridines by Negishi coupling:



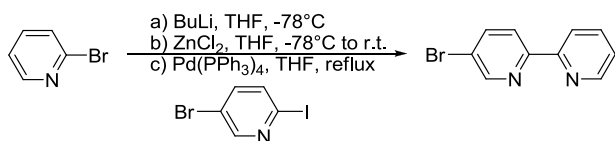
To a degassed solution of desired 2-bromopyridine derivative (1.00 equiv.) in 0.1 M THF at -78 °C was added *n*-BuLi (1.82 M solution in hexanes, 2.00 equiv.) over 30 minutes. The solution was then allowed to stir at -78 °C for a further 20 minutes. To this solution was added via cannula a 0.4 M THF solution of anhydrous ZnCl₂ at RT (2 equiv.). After the addition, the blackish reaction mixture was allowed to slowly warm to RT. The resulting zincate was cannulated into a degassed solution of the desired 2-bromo-5-R₁-pyridine (1.00 equiv.) and Pd(PPh₃)₄ (5.0 mol%) in THF (0.1 M). The solution was again degassed and heated to reflux for 18 h. The reaction mixture was cooled then diluted with DCM and the crude solution was treated with a basic saturated EDTA solution (EDTA_{aq} and NaHCO_{3aq}). The resulting mixture was extracted 2x with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure and then in vacuo. The products were purified by flash chromatography on silica gel using DCM as mobile phase.

5,5'-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridine (54):



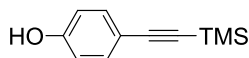
Light brown solid (35 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁵¹

5-((trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridine (90):



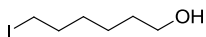
Light brown solid (60 %). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁵²

Synthesis of 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenol (24):



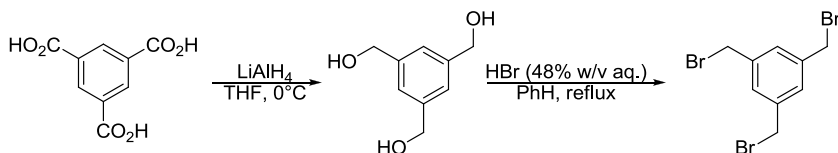
The corresponding acetate **89** (498.4 mg, 2.14 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in a mixture of THF, methanol and water (15ml; 1/1/1) to obtain a concentration of ca. 0.15 M. The solution was cooled to 0°C and lithium hydroxide monohydrate (185.4 mg, 4.42 mmol, 2.05 equiv.) was added. The solution was stirred for 30 min and the reaction progression was followed by TLC. The reaction mixture was diluted in 1N HCl_{aq} (50 mL) and was extracted with Et₂O. All organic layers were combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure to obtain a brown oil. The crude product was purified by flash chromatography column using a gradient of 10 to 15% EtOAc in hexanes. White solid (347.0 mg; 85%). The characterization was found to be different than that found in the literature.²⁵³ **R_f**: 0.25 (20% Et₂O/Hexanes). **Mp** : 63-64 °C. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.36 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.75 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.24 (s, 1H), 0.24 (s, 9H). **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm)** : 155.8, 133.8, 115.6, 115.5, 115.5, 105.3, 92.8, 0.2. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 190 (M⁺), 175, 115, 87. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated:** 190.0814 **Found:** 190.0817.

Synthesis of 6-iodohexanol (**91**):



A DCM solution (ca. 0.50 M) of 1,6-hexanediol (1.50 g, 12.7 mmol, 1.00 equiv.) was prepared in a RBF covered with aluminum foil. Imidazole (957.3 mg, 14.1 mmol, 1.10 equiv.), triphenylphosphine (3.68 g, 14.0 mmol, 1.10 equiv.) and iodine (3.26 g, 12.7 mmol, 1.00 equiv.) were respectively added to the previous solution at room temperature. The reaction mixture was left for 4 h until reaction completion was obtained as determined by TLC. The reaction mixture was diluted with water and the layers were separated. The organic layer was washed 2x with a saturated sodium thiosulfate. The aqueous layers were combined and extracted with DCM. The organic layers were combined, dried over magnesium sulfate and concentrated under reduced pressure to afford a white solid. This crude product was purified via a flash column chromatography using a gradient of 20 to 40% EtOAc in hexanes. Yellow oil (1.14 g, 39%). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁵⁴

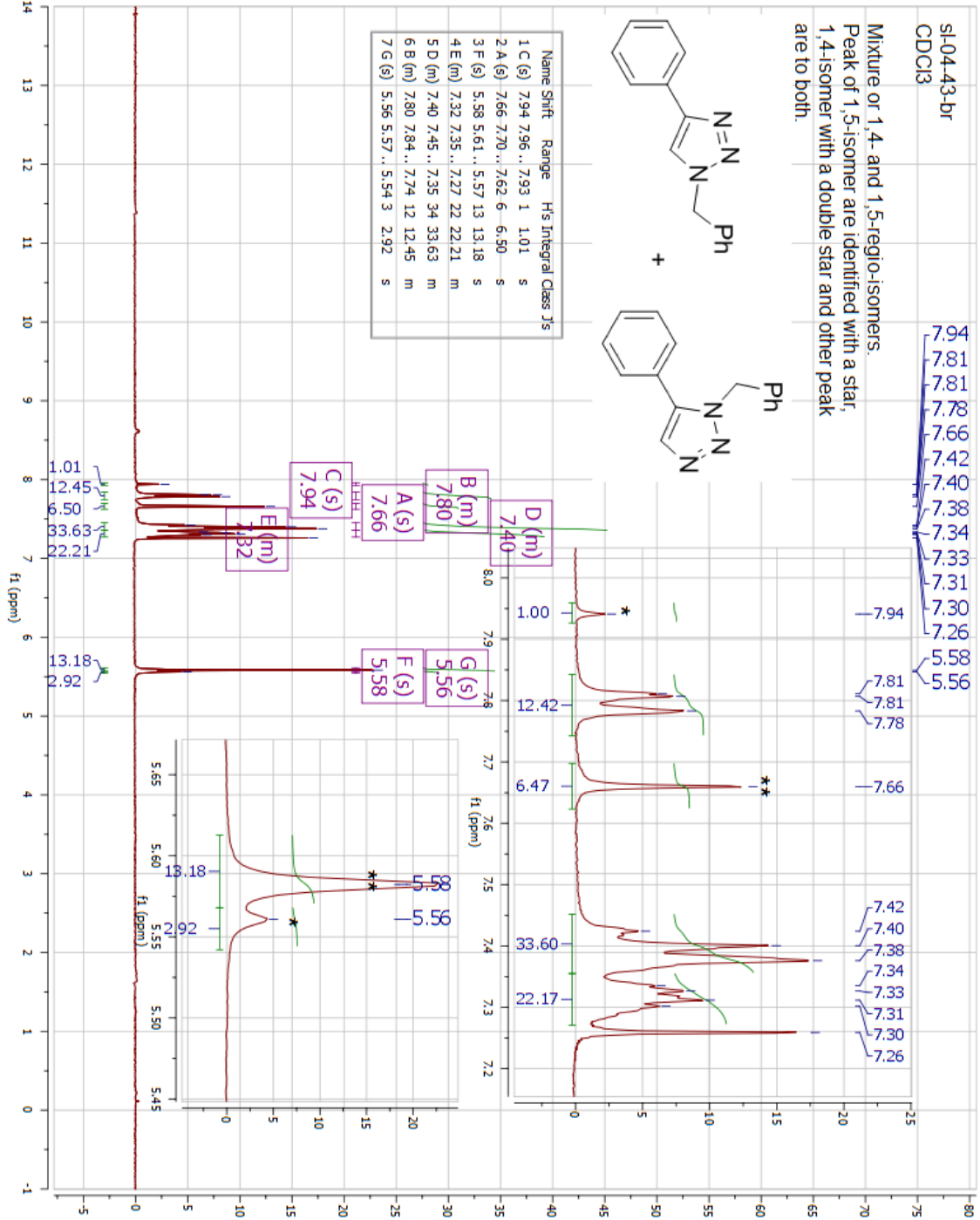
Synthesis of 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene (**56**):



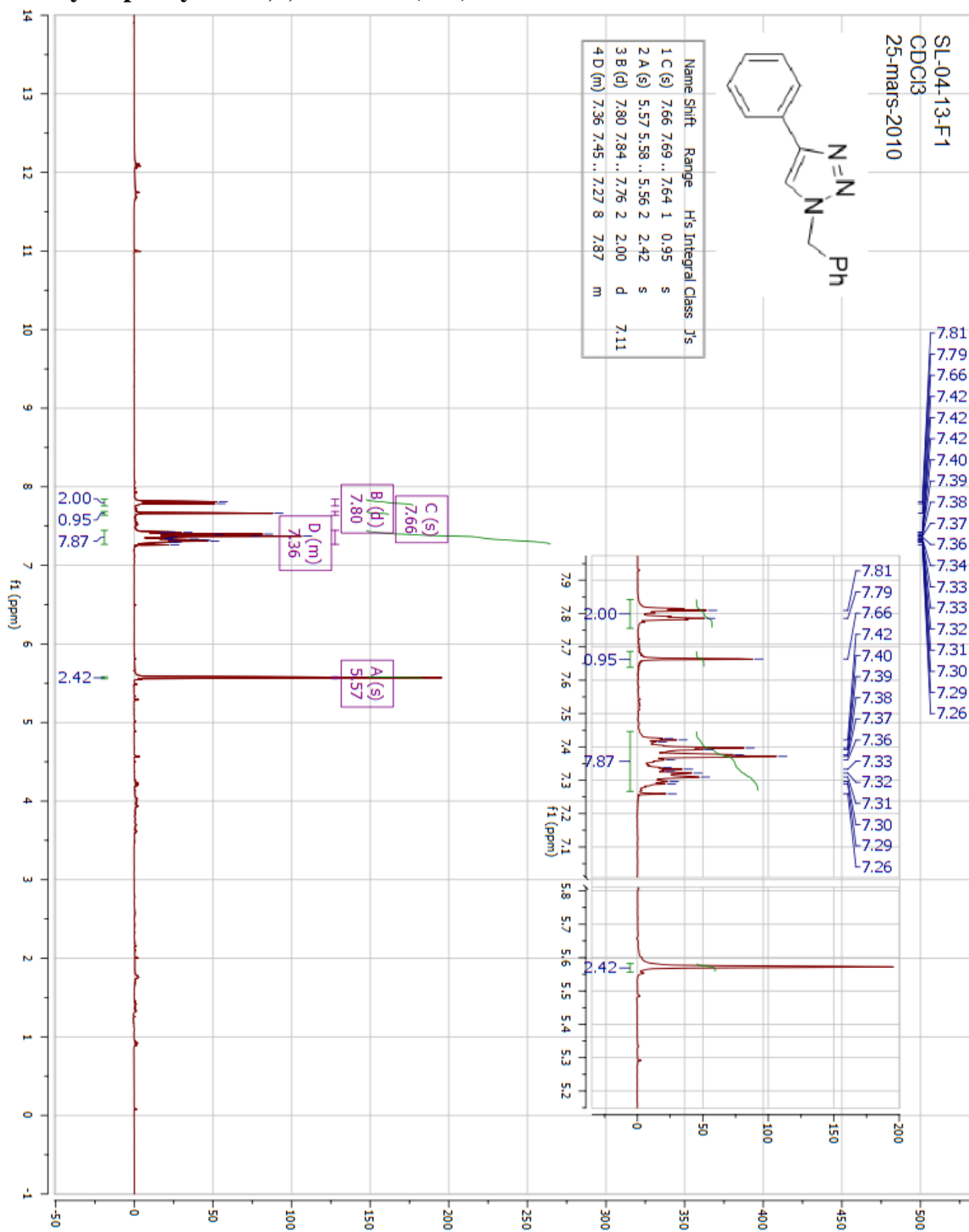
To a suspension of LiAlH_4 (900 mg, 23.7 mmol, 3.30 equiv.) in THF (120 mL) cooled to 0°C was added dropwise benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (1.50 g, 7.14 mmol, 1.00 equiv.) in THF (60 mL). The mixture was stirred for 0.5 h after the addition and then was heated to reflux for 20 h. The reaction was cooled to room temperature. To the mixture was added water (3 mL) and the reaction mixture was stirred for 1 h. The solvents were evaporated to dryness. To the crude salt was added an aqueous solution of HBr (48% wt, 45 mL) and benzene (75 mL). The mixture was heated to reflux for 2 days. The reaction was followed by TLC until 100% conversion was observed. The reaction mixture was cooled to room temperature. The benzene layer was separated and the aqueous phase was washed with Et_2O (3 x 50 mL). The organic phases were combined and dried over MgSO_4 . The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure to yield a white solid (2.20 g, 88%). The compound characterization is in agreement with that previously reported.²⁵⁵

Spectra :

1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (19a) and 1-benzyl-5-phenyl-1H-1,2,3-triazole (19b) mixture:

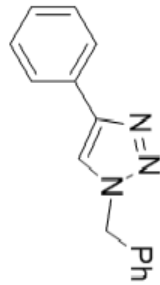


1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (19a):

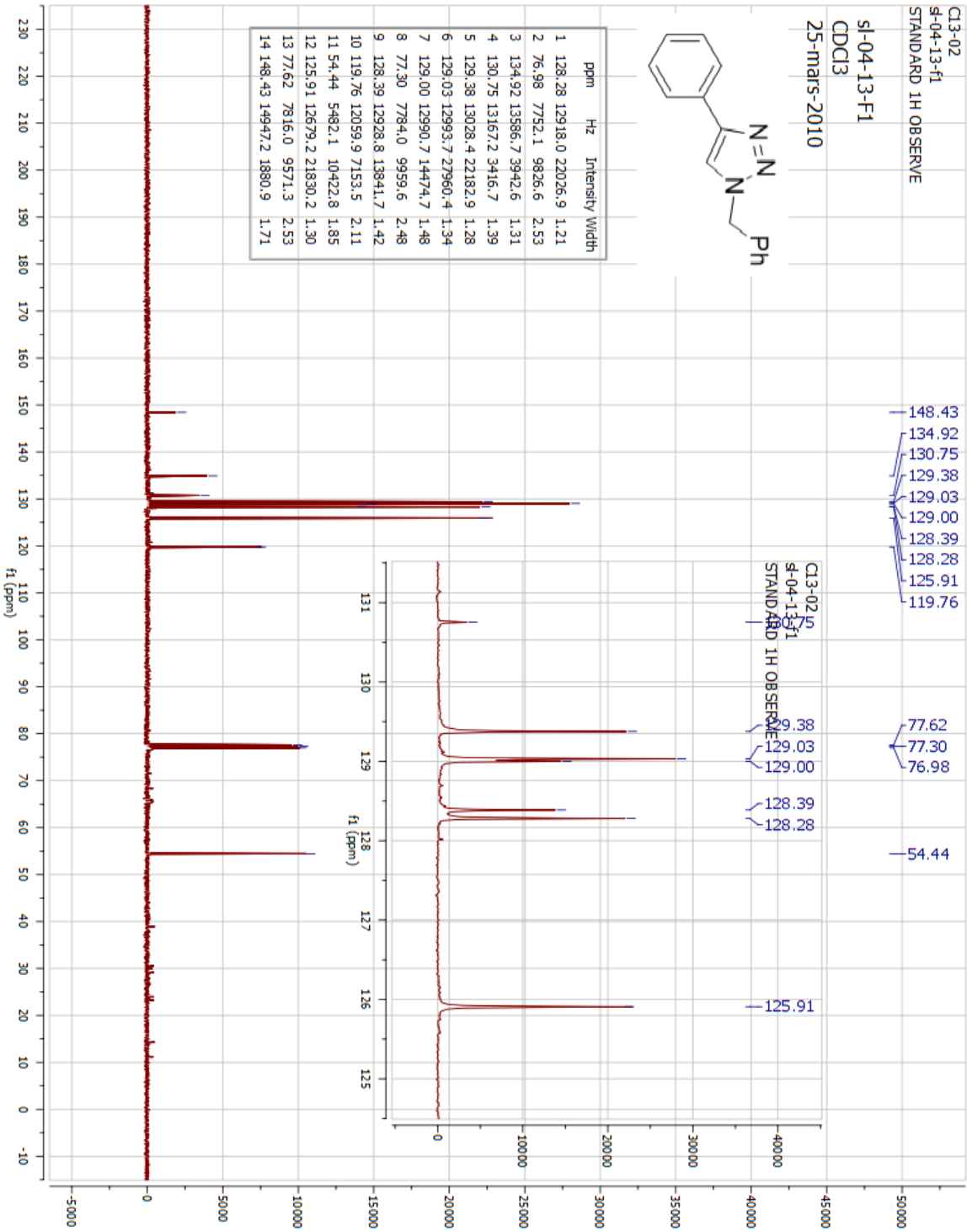


Cl3-02
 Sl-04-13-F1
 STANDARD 1H OBSERVE

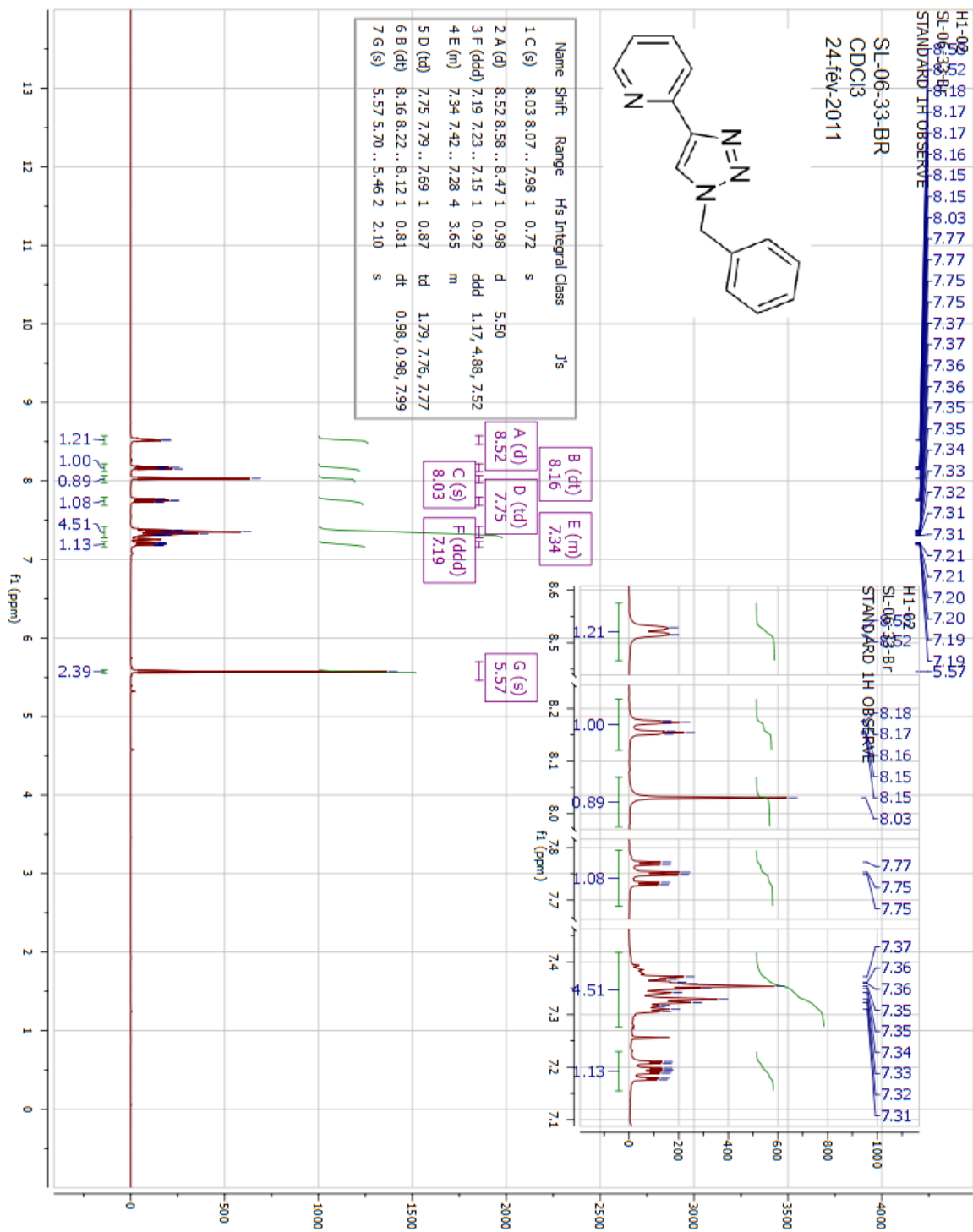
sl-04-13-F1
 CDCl3
 25-mars-2010



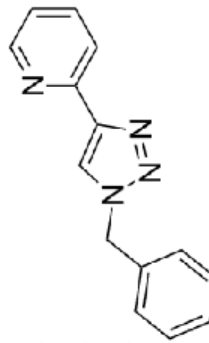
ppm	Hz	Intensity	Width	
1	128.28	12918.0	22026.9	1.21
2	76.98	7752.1	9826.6	2.53
3	134.92	13586.7	3942.6	1.31
4	130.75	13167.2	3416.7	1.39
5	129.38	13028.4	22182.9	1.28
6	129.03	12993.7	27960.4	1.34
7	129.00	12990.7	14474.7	1.48
8	77.30	7784.0	9959.6	2.48
9	128.39	12928.8	13841.7	1.42
10	119.76	12059.9	7153.5	2.11
11	54.44	5482.1	10422.8	1.85
12	125.91	12679.2	21830.2	1.30
13	77.62	7816.0	9571.3	2.53
14	148.43	14947.2	1880.9	1.71



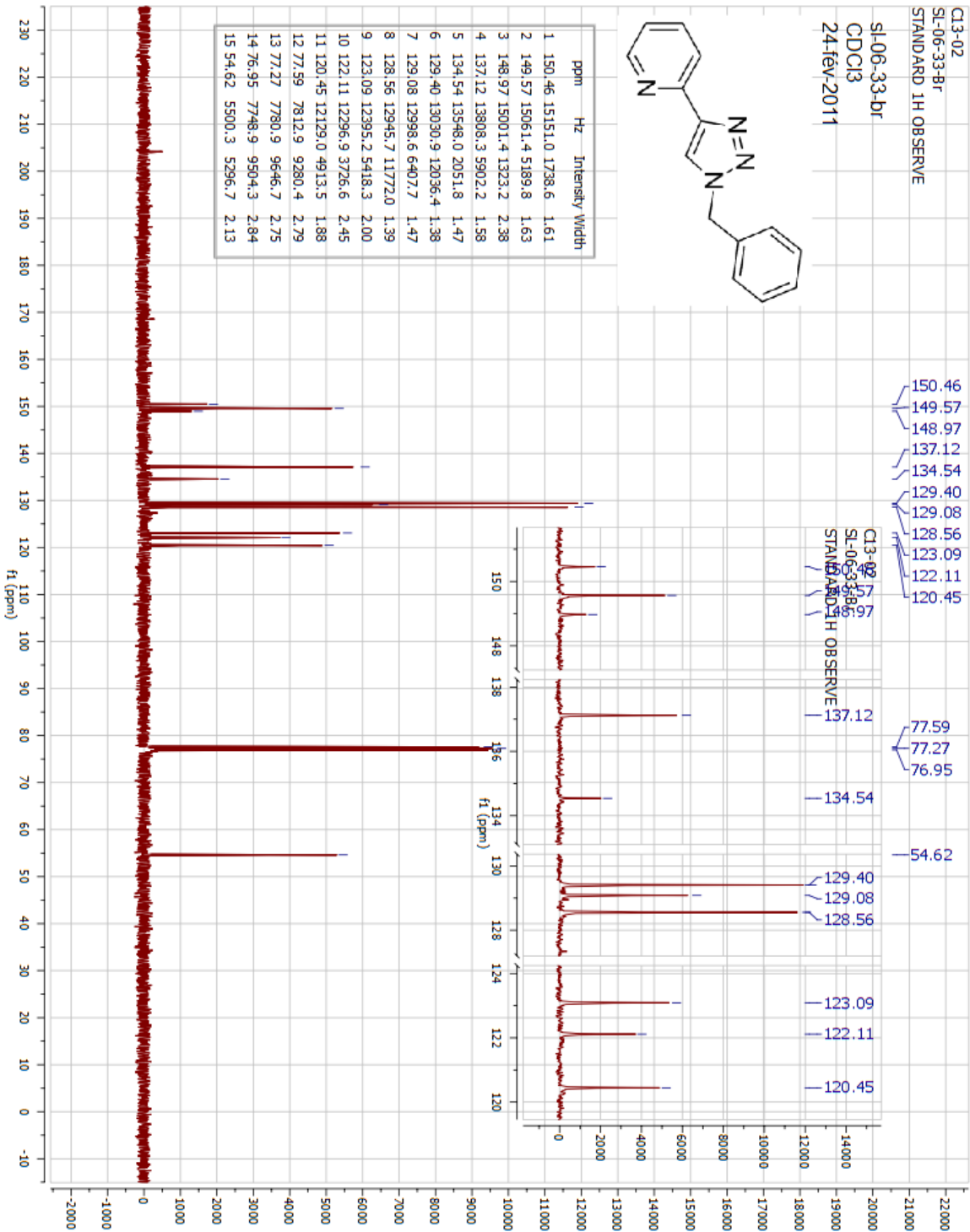
2-(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (21):



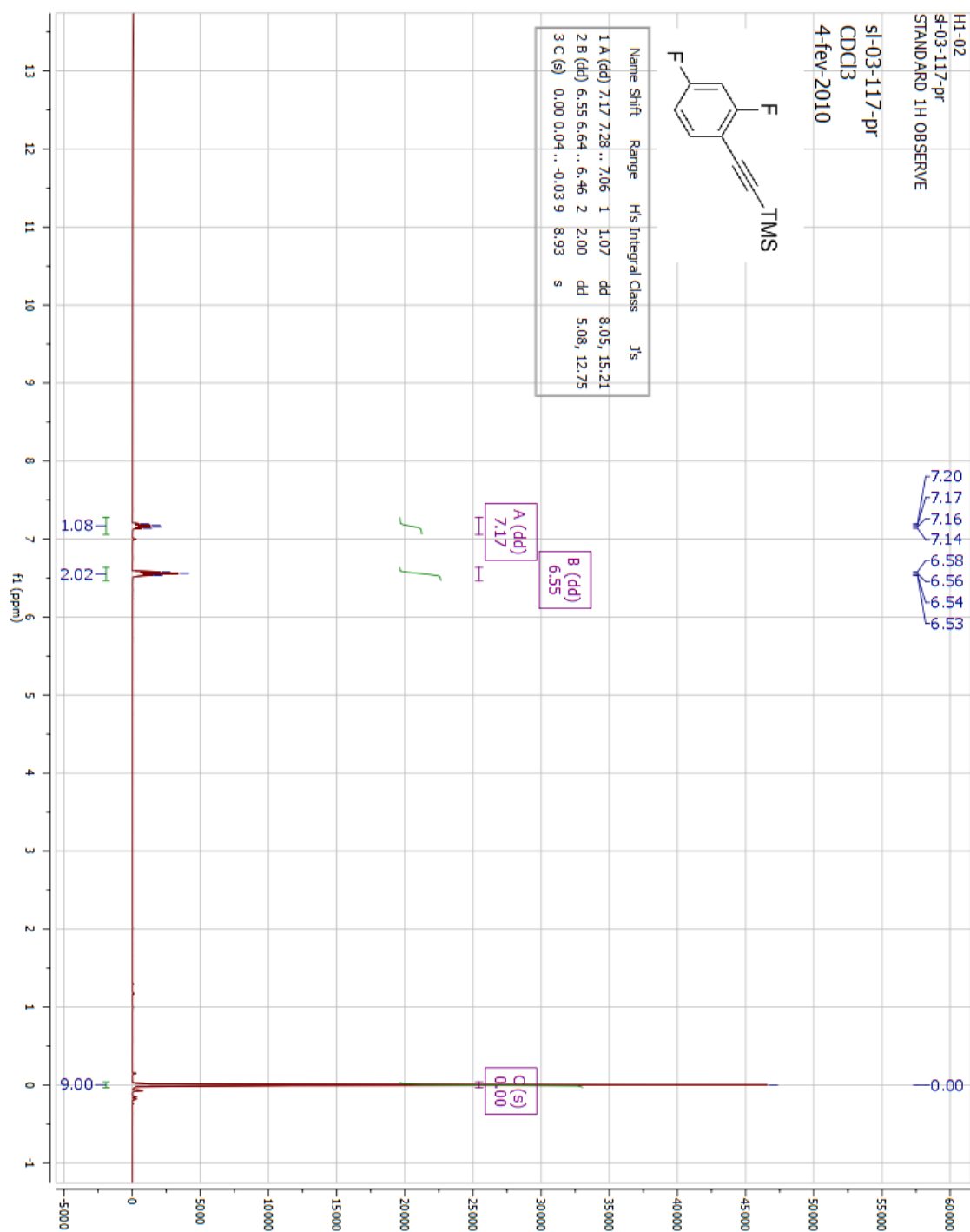
C13-02
 SI-06-33-B1
 STANDARD 1H OBSERVE
 SI-06-33-br
 CDC13
 24-fév-2011



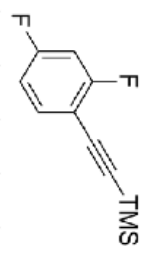
ppm	Hz	Intensity	Width
1	150.46	15151.0	1738.6
2	149.57	15061.4	5189.8
3	148.97	15001.4	1323.2
4	137.12	13808.3	5902.2
5	134.54	13548.0	2051.8
6	129.40	13030.9	12036.4
7	129.08	12998.6	6407.7
8	128.56	12945.7	11772.0
9	123.09	12395.2	5418.3
10	122.11	12296.9	3726.6
11	120.45	12129.0	4913.5
12	77.59	7812.9	9280.4
13	77.27	7780.9	9646.7
14	76.95	7748.9	9504.3
15	54.62	5500.3	5296.7



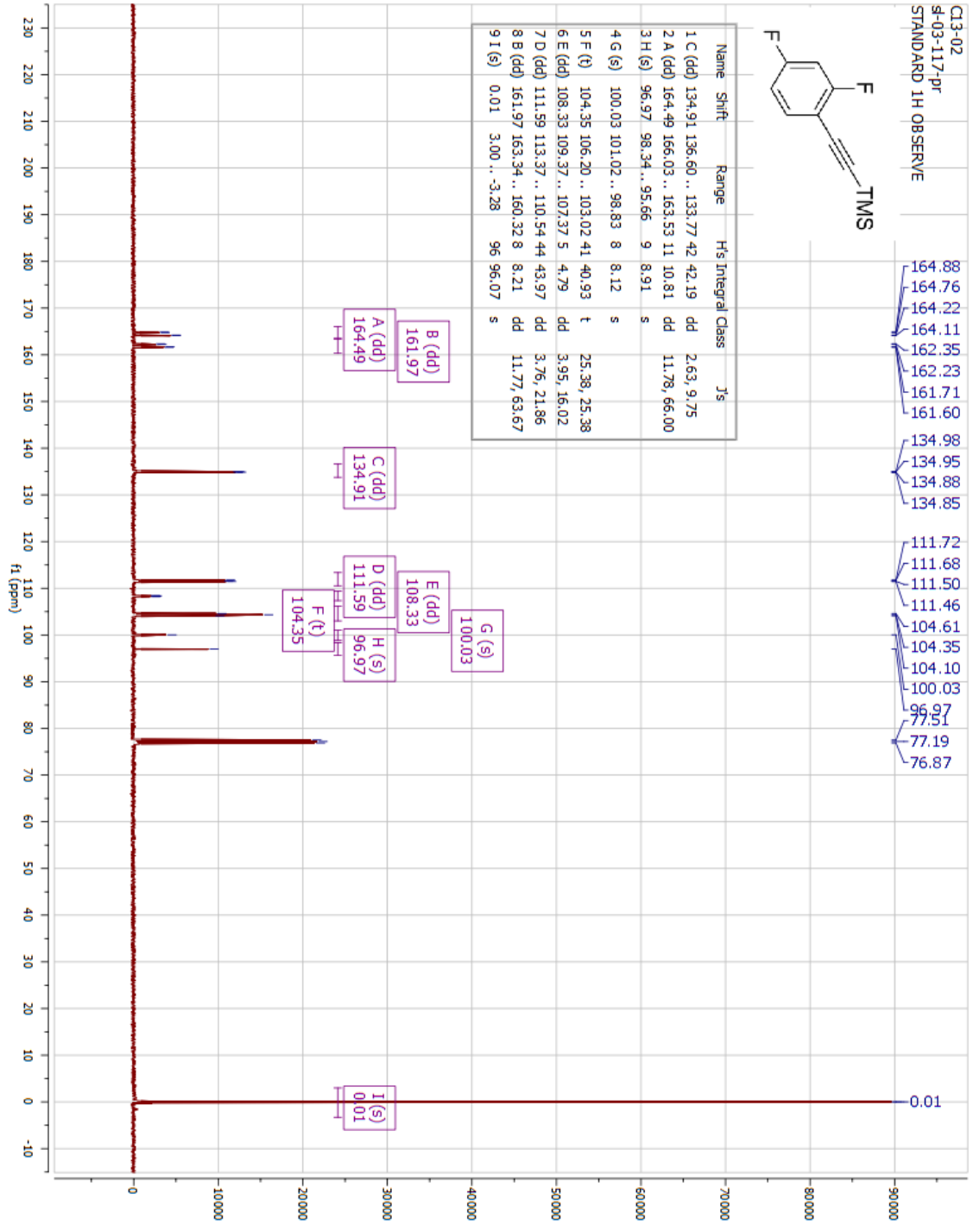
((2,4-Difluorophenyl)ethynyl)trimethylsilane (22):



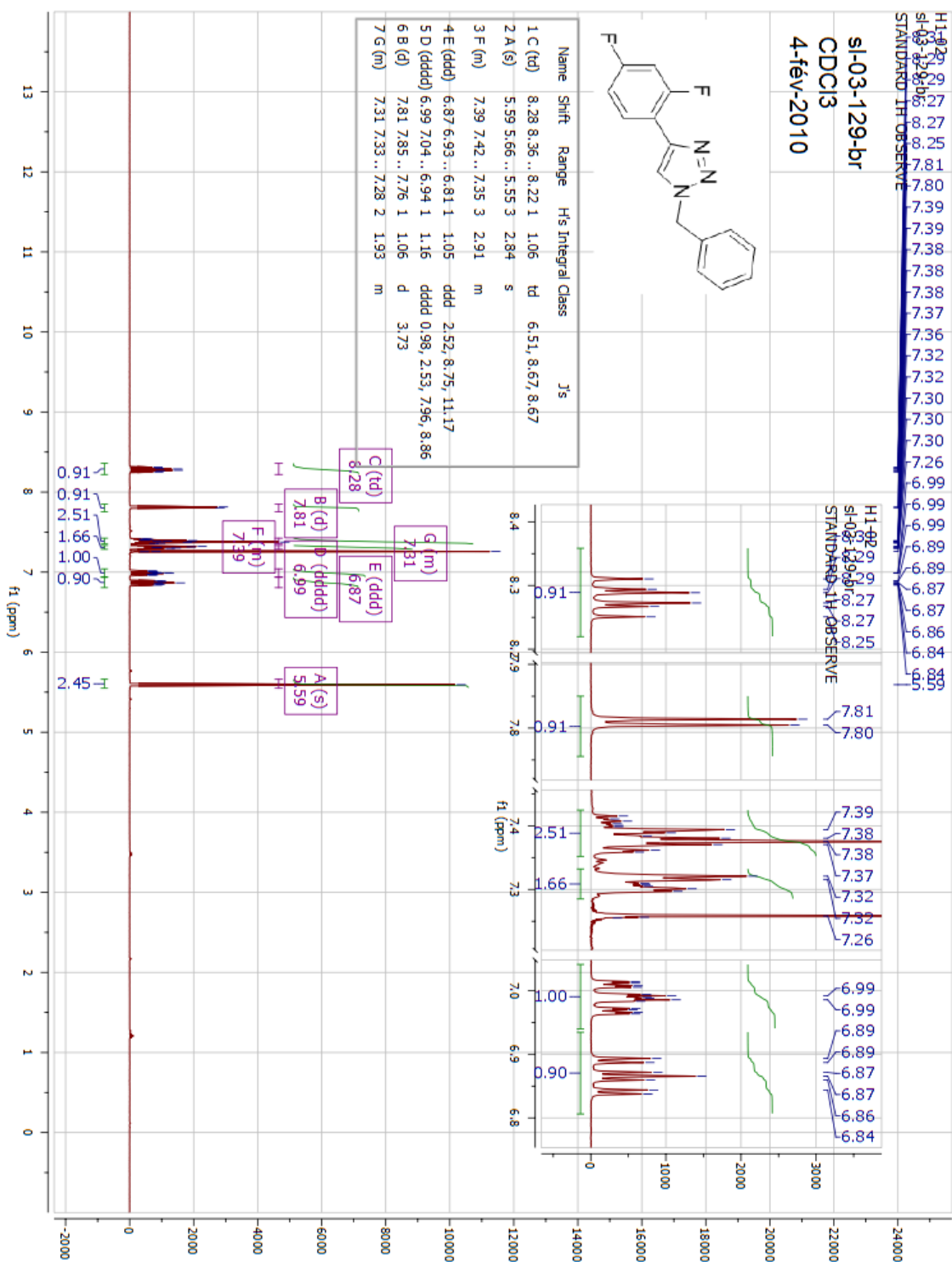
CI3-02
 8-03-117-pr
 STANDARD 1H OBSERVE

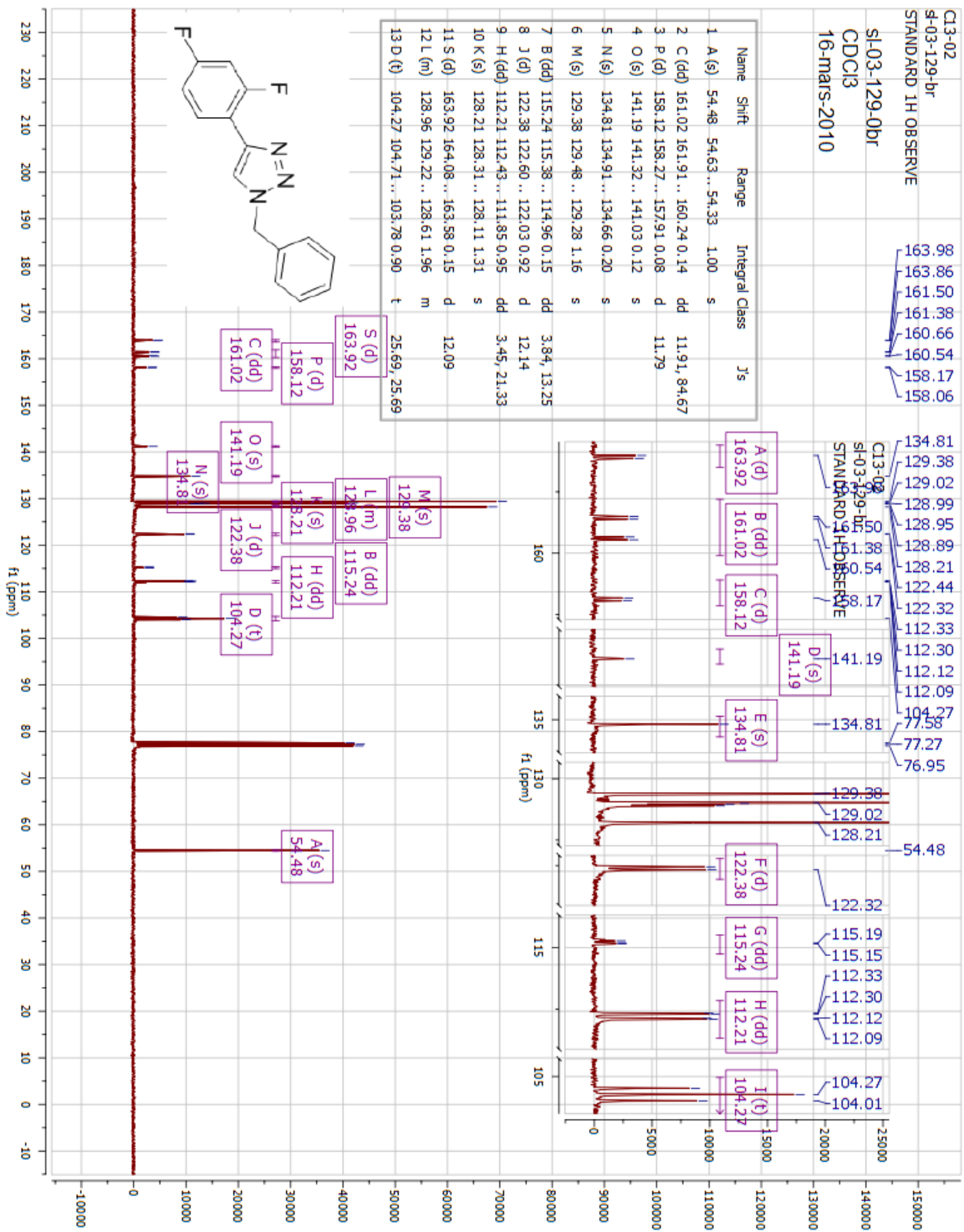


Name	Shift	Range	H ₁ S	Integral	Class	J's
1 C (dd)	134.91	136.60 .. 133.77	42	42.19	dd	2.63, 9.75
2 A (dd)	164.49	166.03 .. 163.53	11	10.81	dd	11.78, 66.00
3 H (s)	96.97	98.34 .. 95.66	9	8.91	s	
4 G (s)	100.03	101.02 .. 98.83	8	8.12	s	
5 F (t)	104.35	106.20 .. 103.02	41	40.93	t	25.38, 25.38
6 E (dd)	108.33	109.37 .. 107.37	5	4.79	dd	3.95, 16.02
7 D (dd)	111.59	113.37 .. 110.54	44	43.97	dd	3.76, 21.86
8 B (dd)	161.97	163.34 .. 160.32	8	8.21	dd	11.77, 63.67
9 I (s)	0.01	3.00 .. -3.28	96	96.07	s	

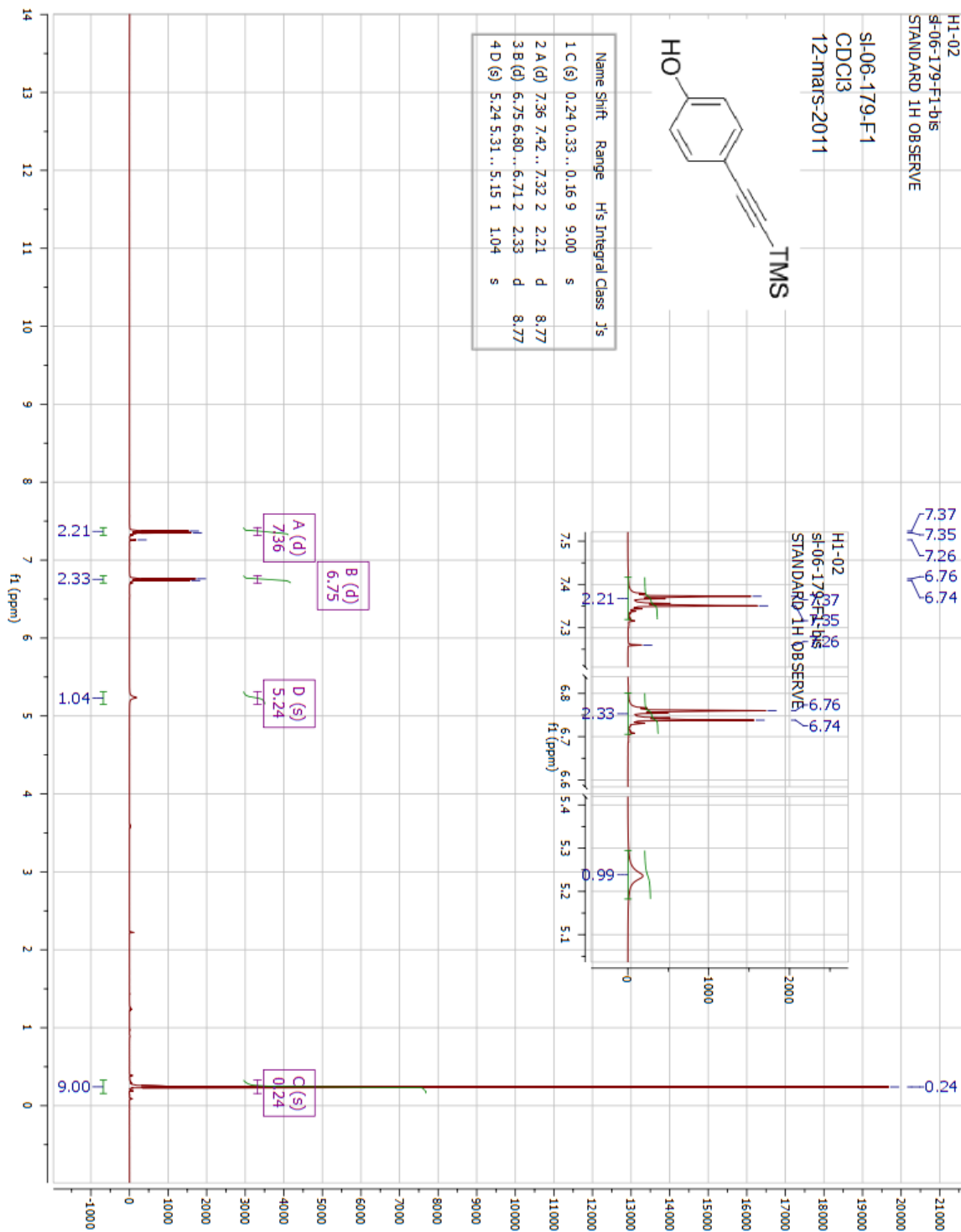


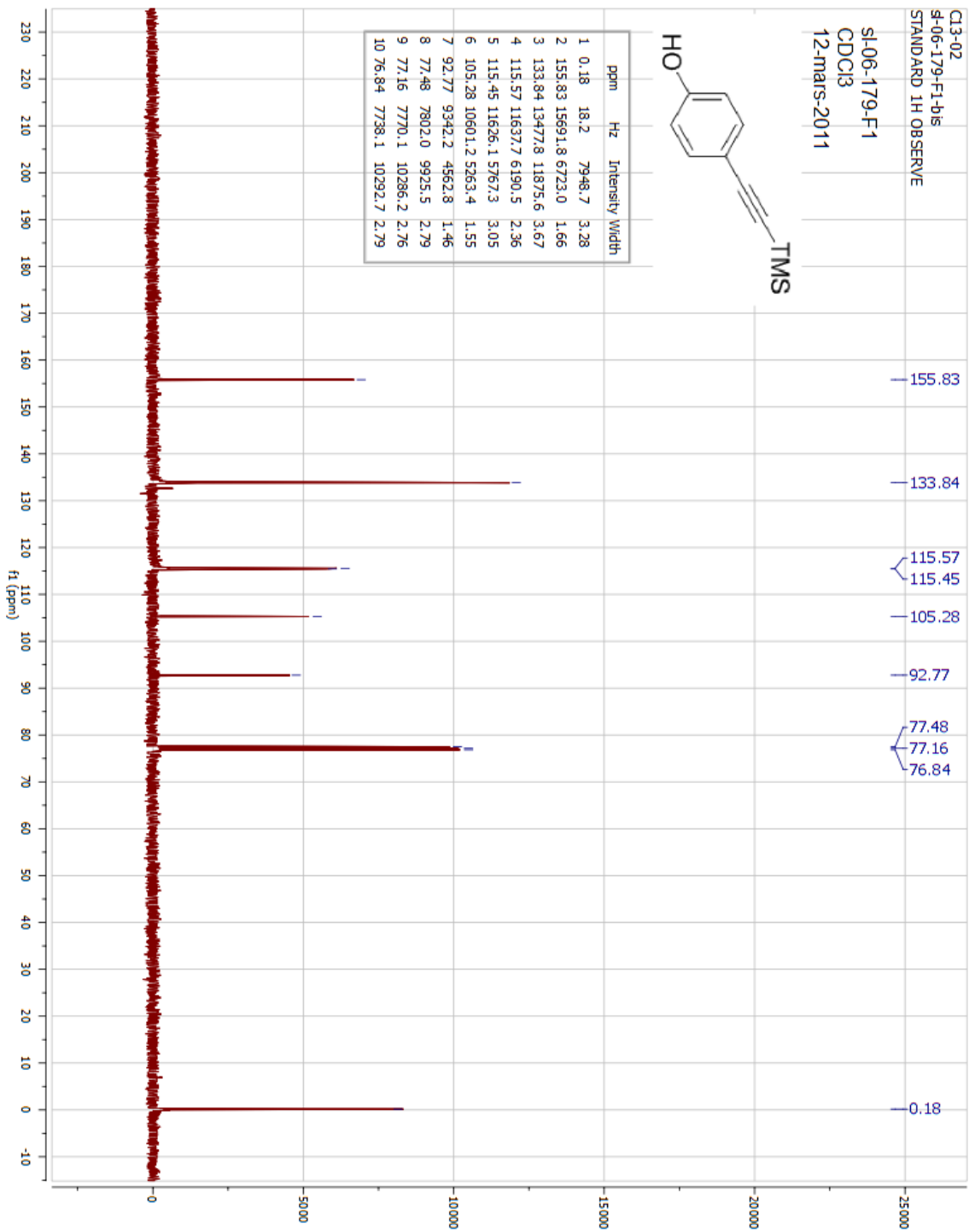
1-benzyl-4-(2,4-difluorophenyl)-1H-1,2,3-triazole (23a):



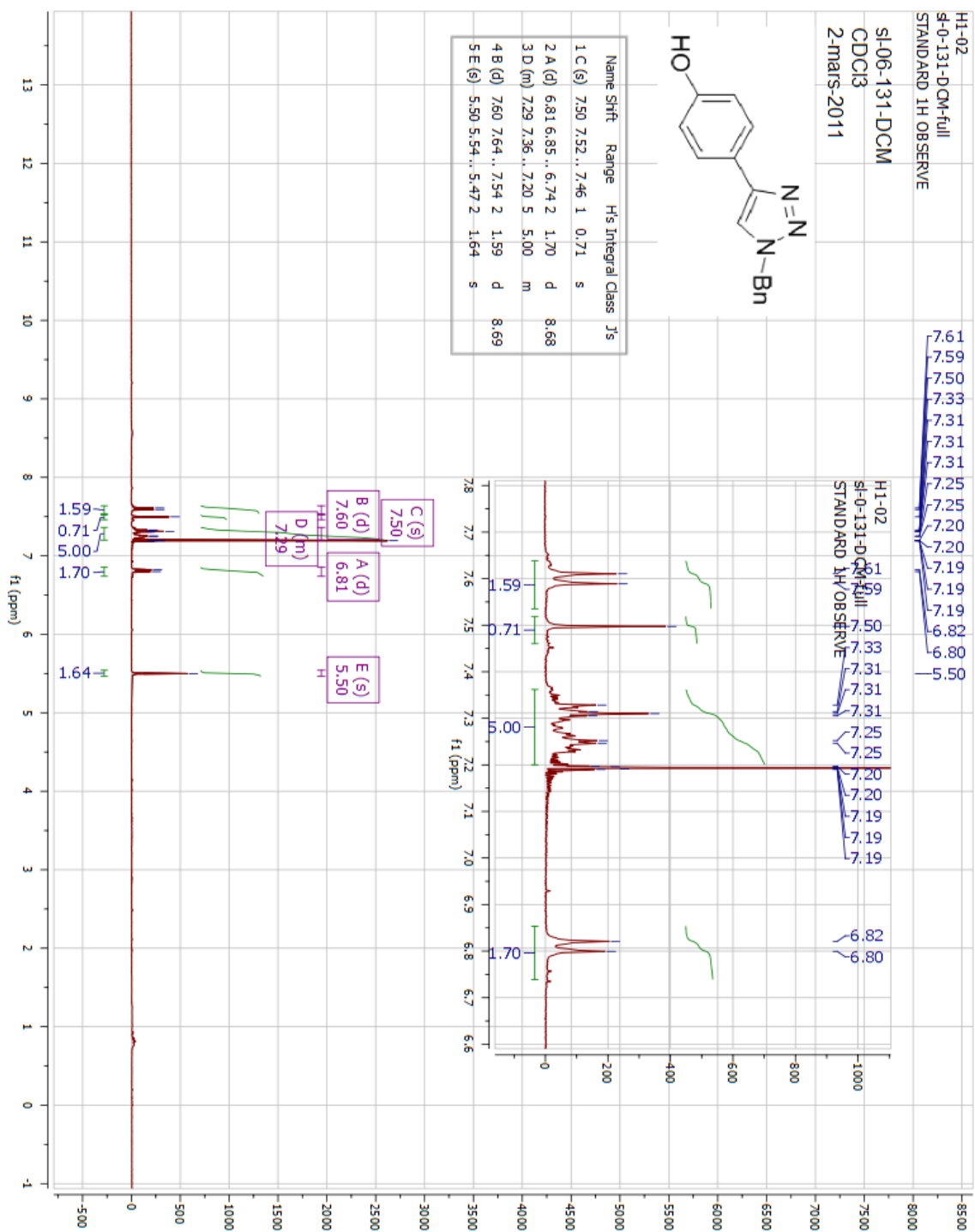


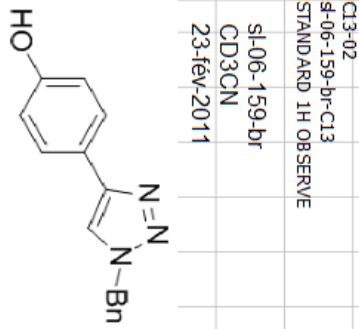
4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenol (24)



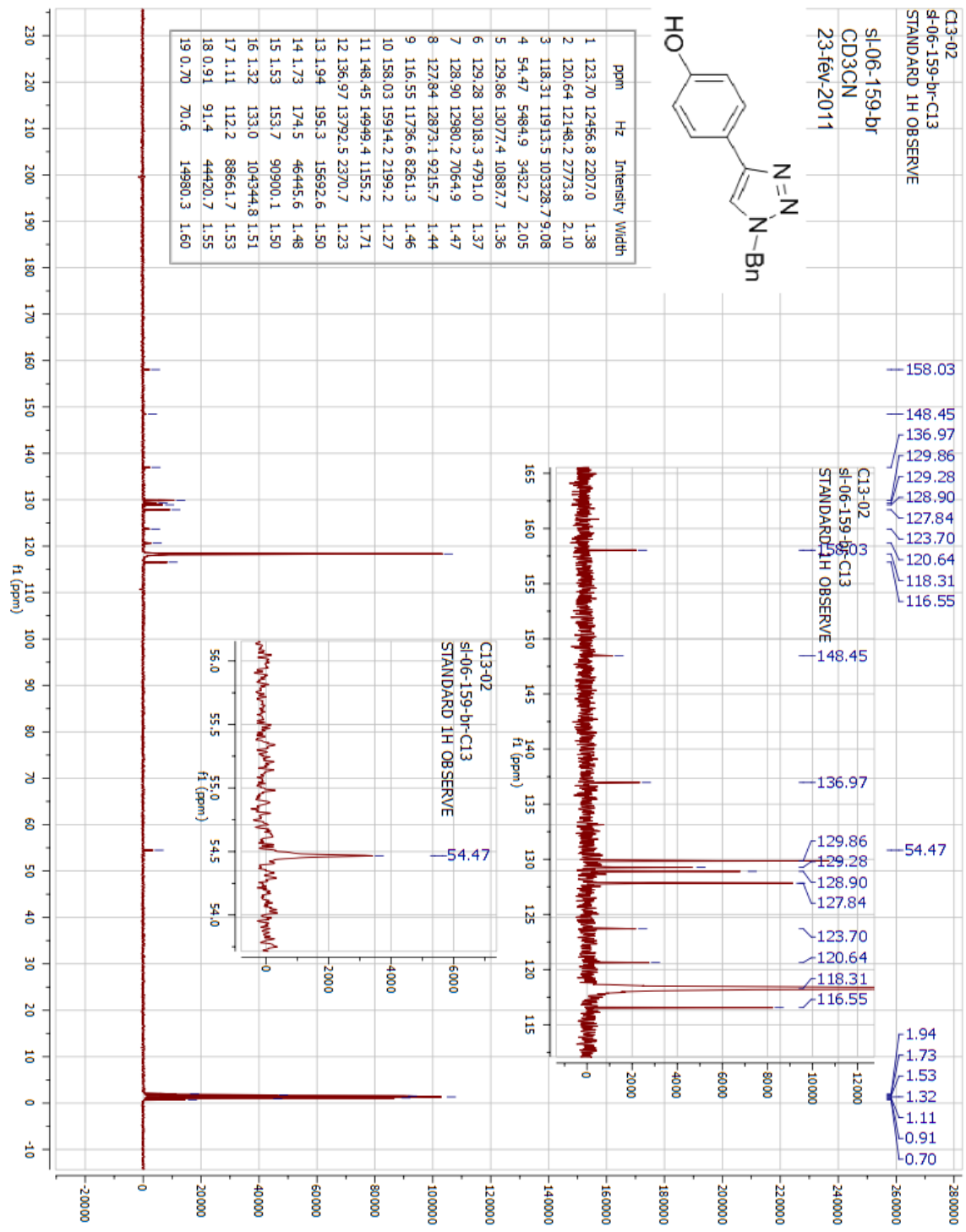


4-(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)phenol (225a):

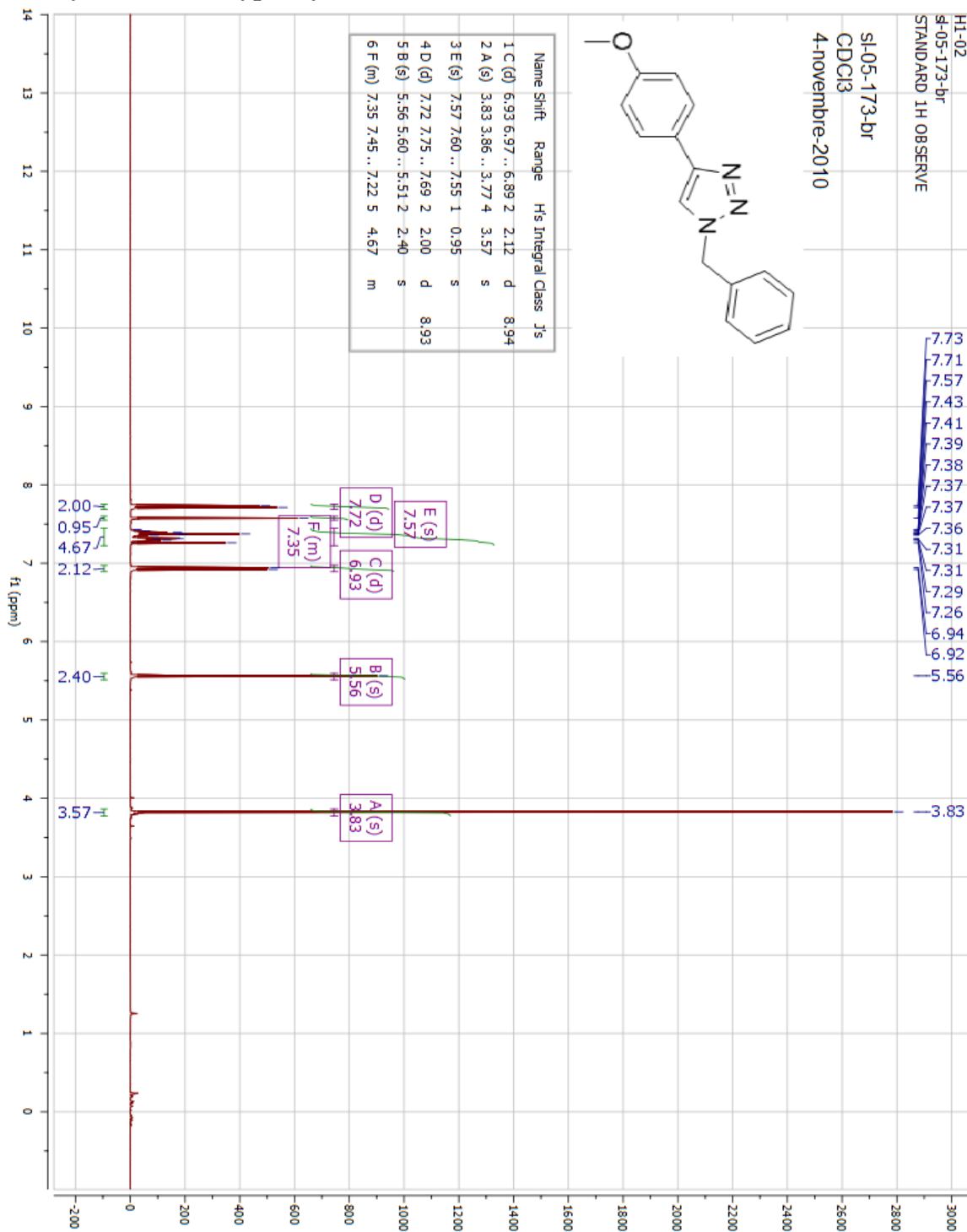




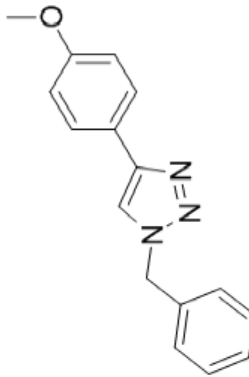
ppm	Hz	Intensity	Width
1	123.70	12456.8	2207.0
2	120.64	12148.2	2773.8
3	118.31	11913.5	103328.7
4	54.47	5484.9	3432.7
5	129.86	13077.4	10887.7
6	129.28	13018.3	4791.0
7	128.90	12980.2	7064.9
8	127.84	12873.1	9215.7
9	116.55	11736.6	8261.3
10	158.03	15914.2	2199.2
11	148.45	14949.4	1155.2
12	136.97	13792.5	2370.7
13	1.94	195.3	15692.6
14	1.73	174.5	46445.6
15	1.53	153.7	90900.1
16	1.32	133.0	104344.8
17	1.11	112.2	88661.7
18	0.91	91.4	44420.7
19	0.70	70.6	14980.3



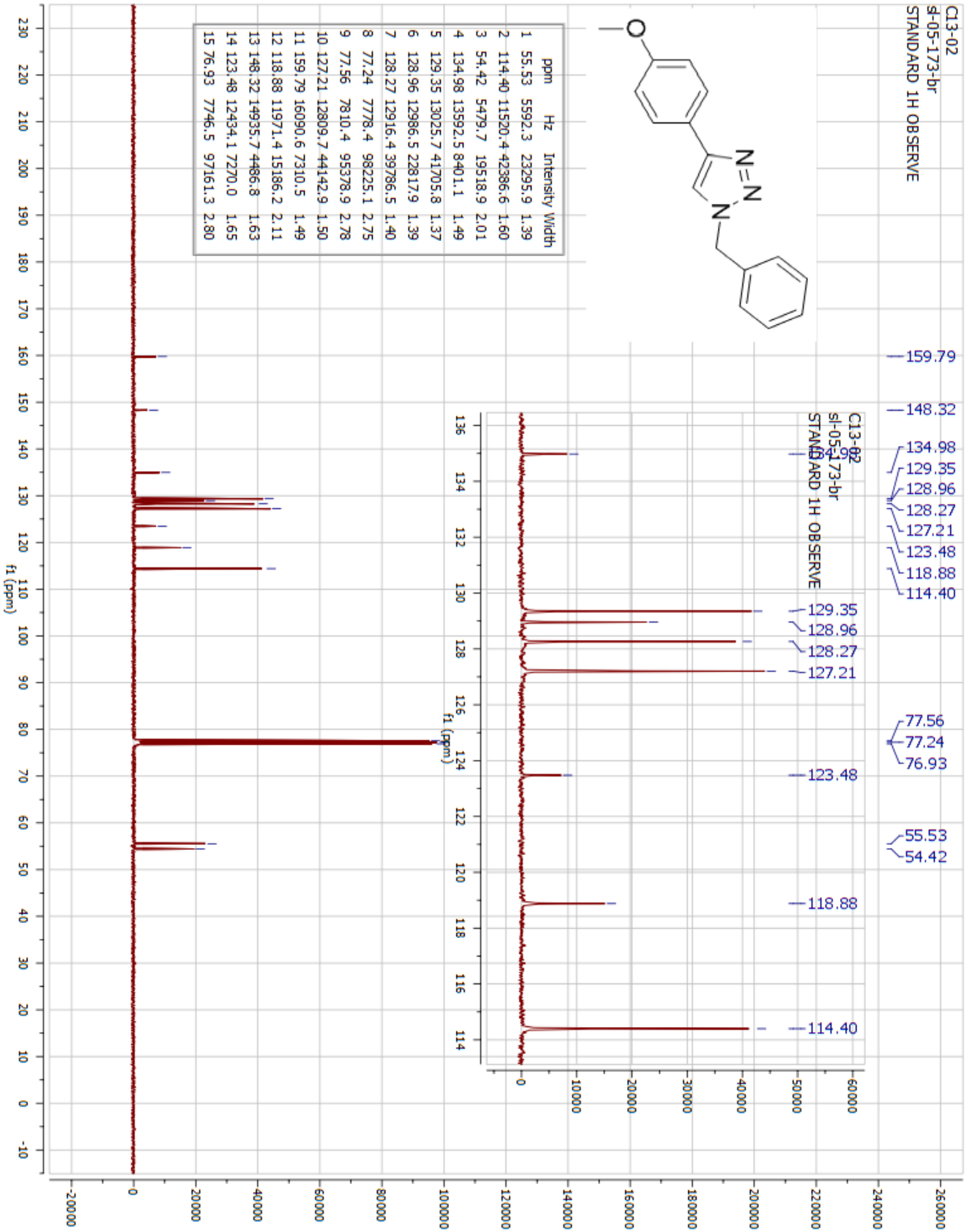
1-benzyl-4-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazole (27a):



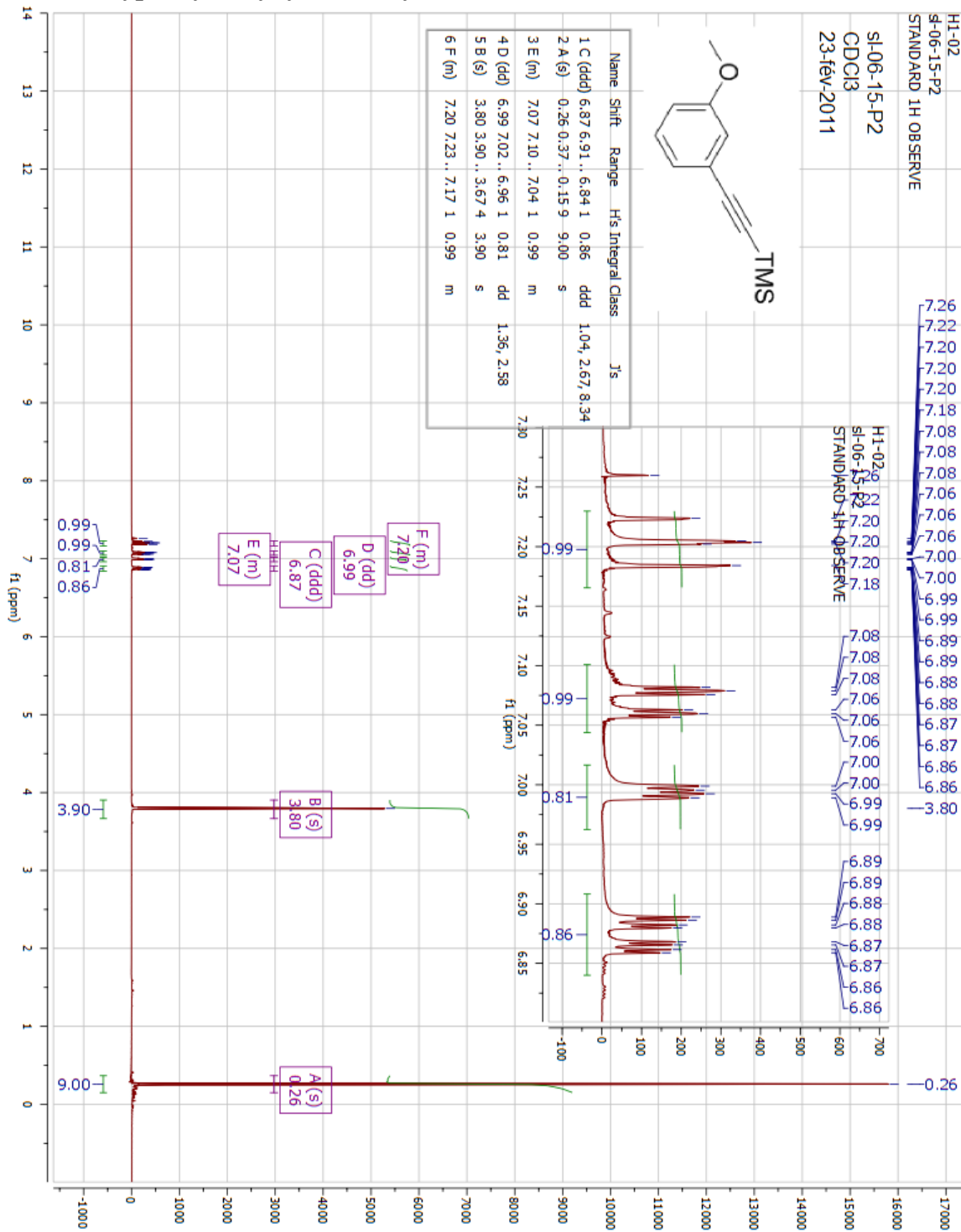
C13-02
SI-05-173-br
STANDARD 1H OBSERVE



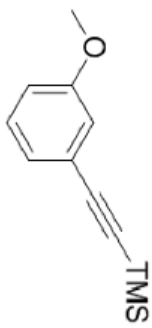
ppm	Hz	Intensity	Width
1	55.53	5592.3	23295.9
2	114.40	11520.4	42386.6
3	54.42	5479.7	19518.9
4	134.98	13592.5	8401.1
5	129.35	13025.7	41705.8
6	128.96	12986.5	22817.9
7	128.27	12916.4	39786.5
8	77.24	7778.4	98225.1
9	77.56	7810.4	95378.9
10	127.21	12809.7	44142.9
11	159.79	16090.6	7310.5
12	118.88	11971.4	15186.2
13	148.32	14955.7	4486.8
14	123.48	12434.1	7270.0
15	76.93	7746.5	97161.3



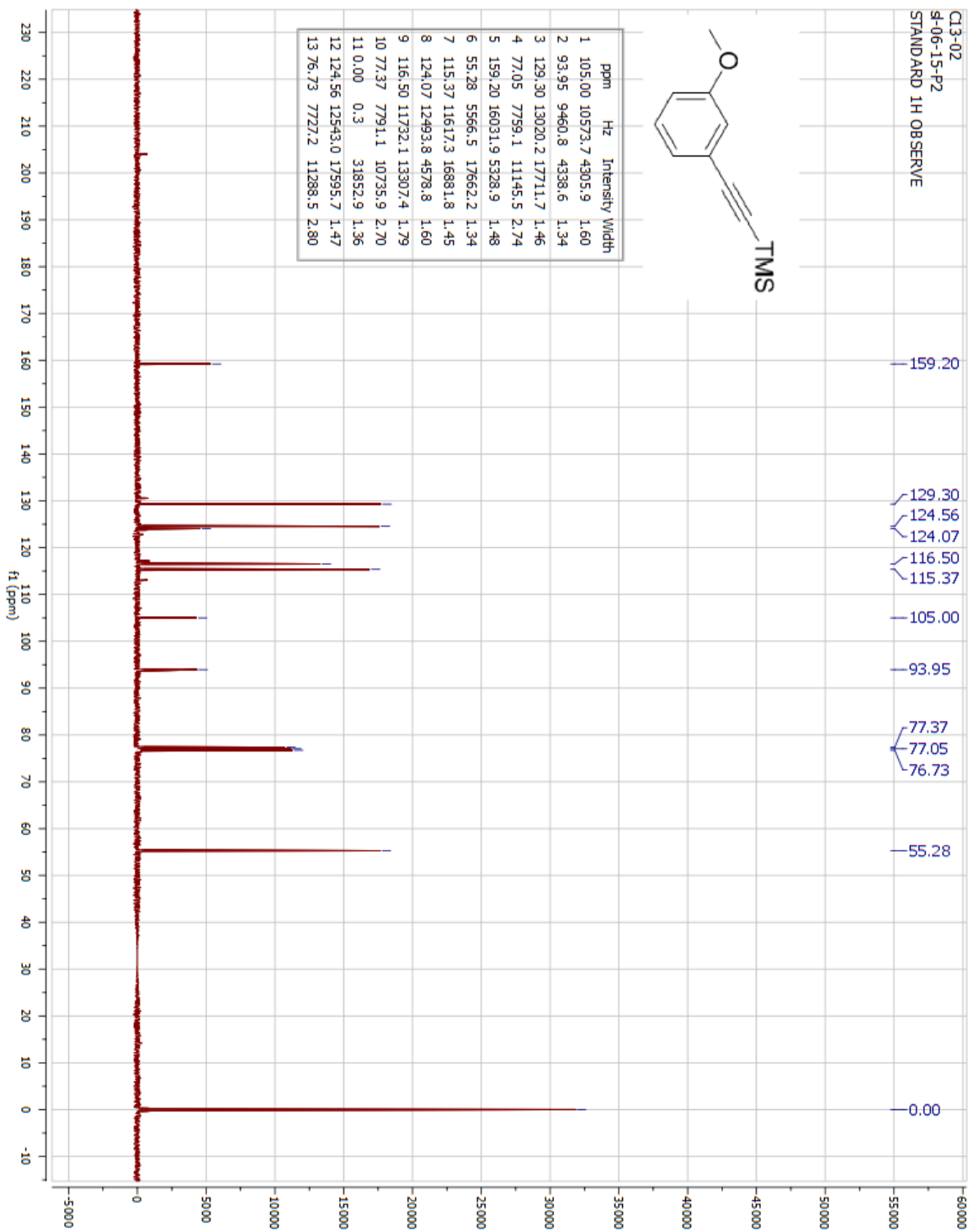
((3-Methoxyphenyl)ethynyl)trimethylsilane (28):



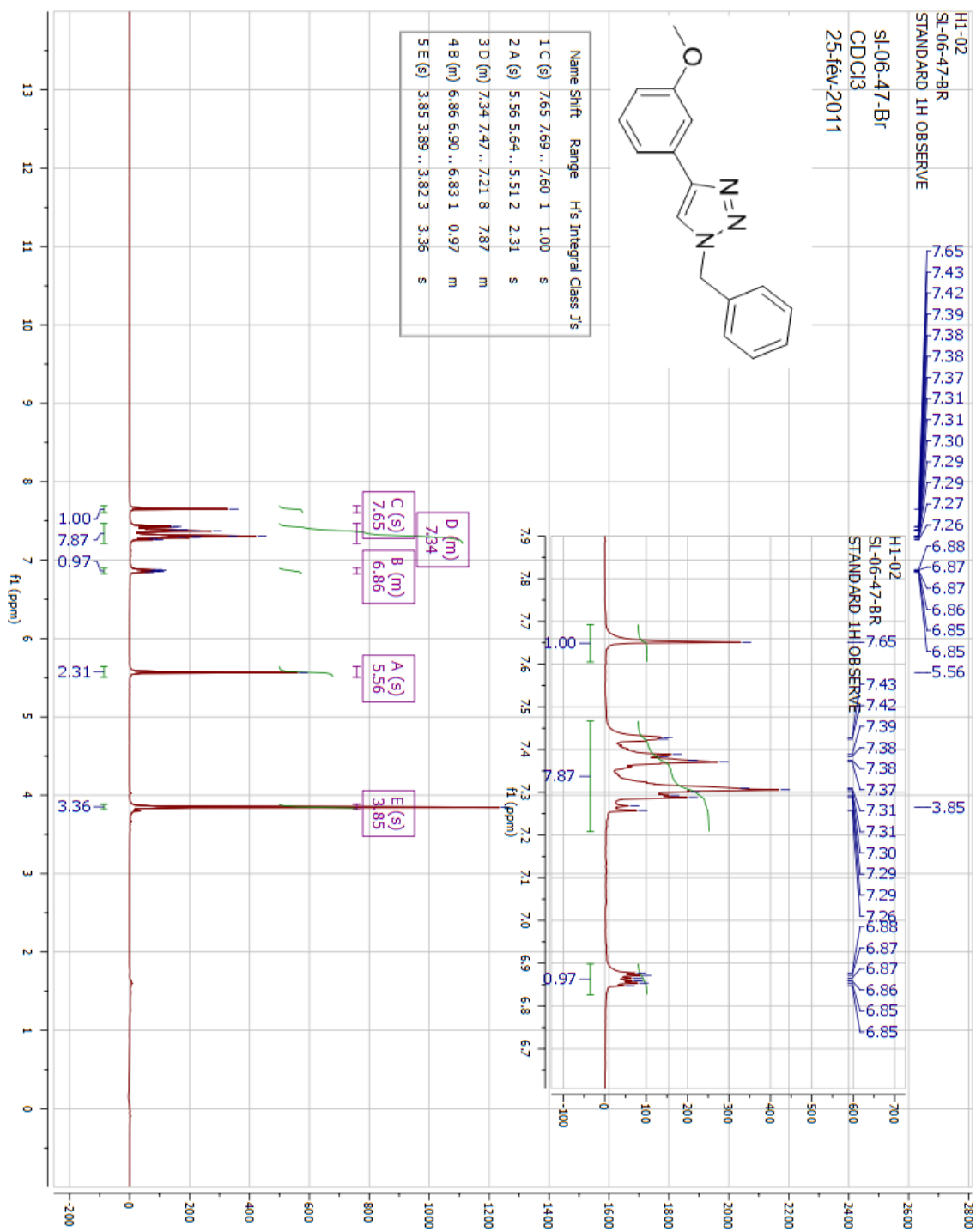
C13-02
#4-06-15-P2
STANDARD 1H OBSERVE



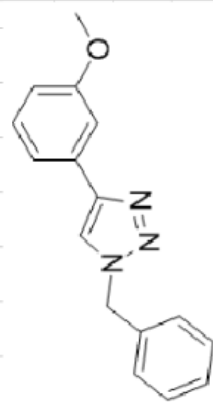
ppm	Hz	Intensity	Width
1	105.00	10573.7	4305.9
2	93.95	9460.8	4338.6
3	129.30	13020.2	17711.7
4	77.05	7759.1	11145.5
5	159.20	16031.9	5328.9
6	55.28	5566.5	17662.2
7	115.37	11617.3	16881.8
8	124.07	12493.8	4578.8
9	116.50	11732.1	13307.4
10	77.37	7791.1	10735.9
11	0.00	0.3	31852.9
12	124.56	12543.0	17595.7
13	76.73	7727.2	11288.5



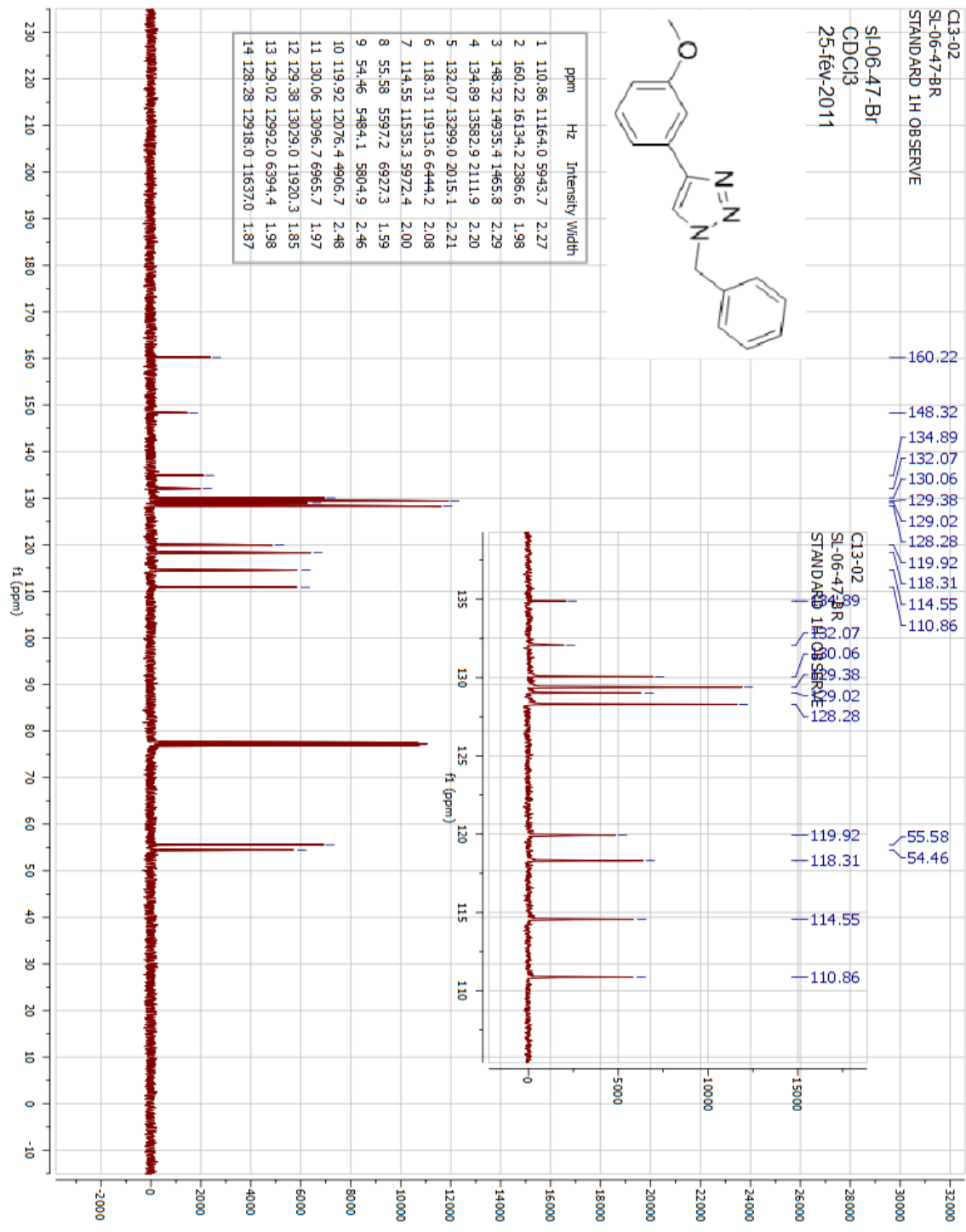
1-benzyl-4-(3-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazole (29a):



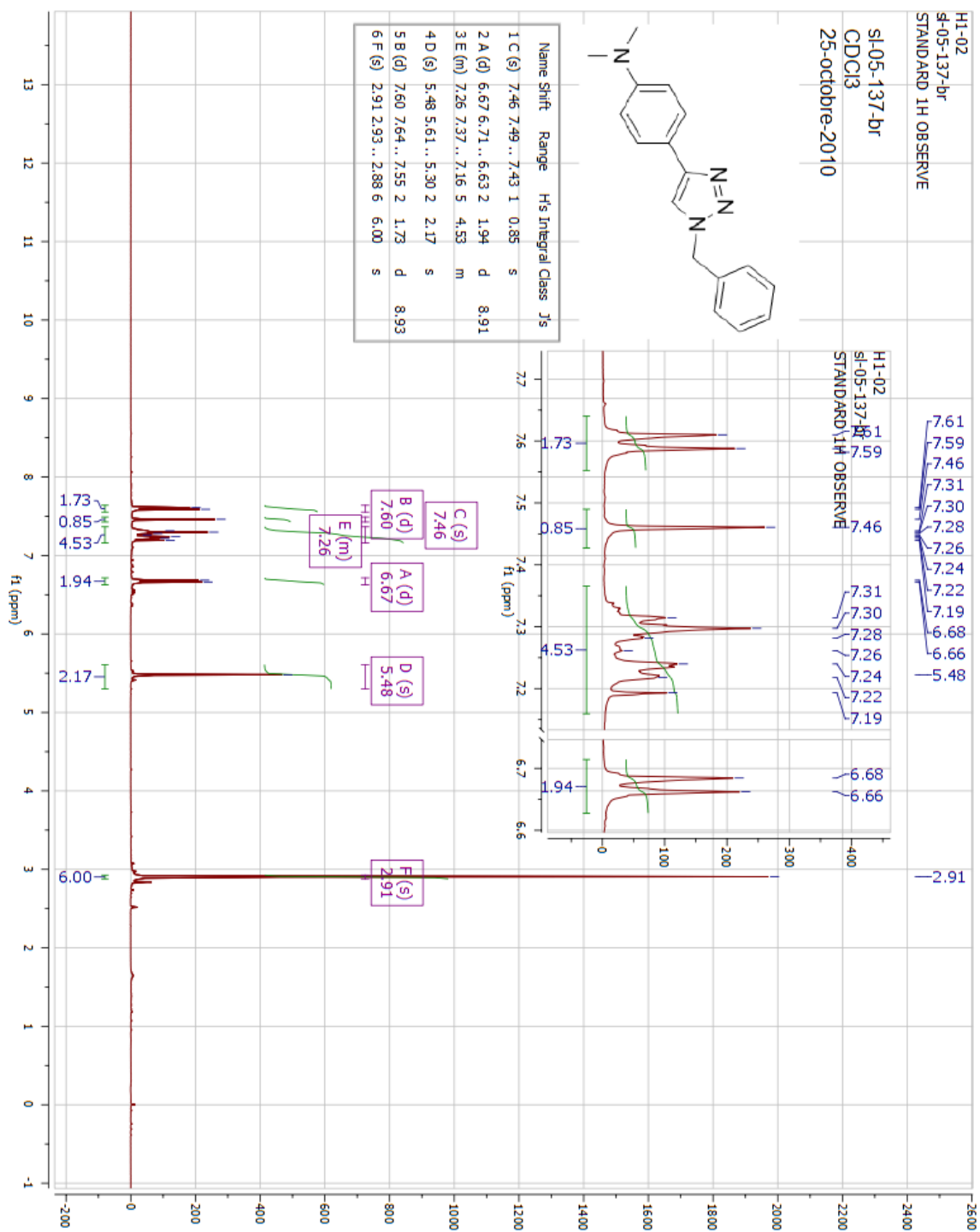
C13-02
 SL-06-47-BR
 STANDARD 1H OBSERVE
 SI-06-47-BR
 CDCl3
 25-fév-2011



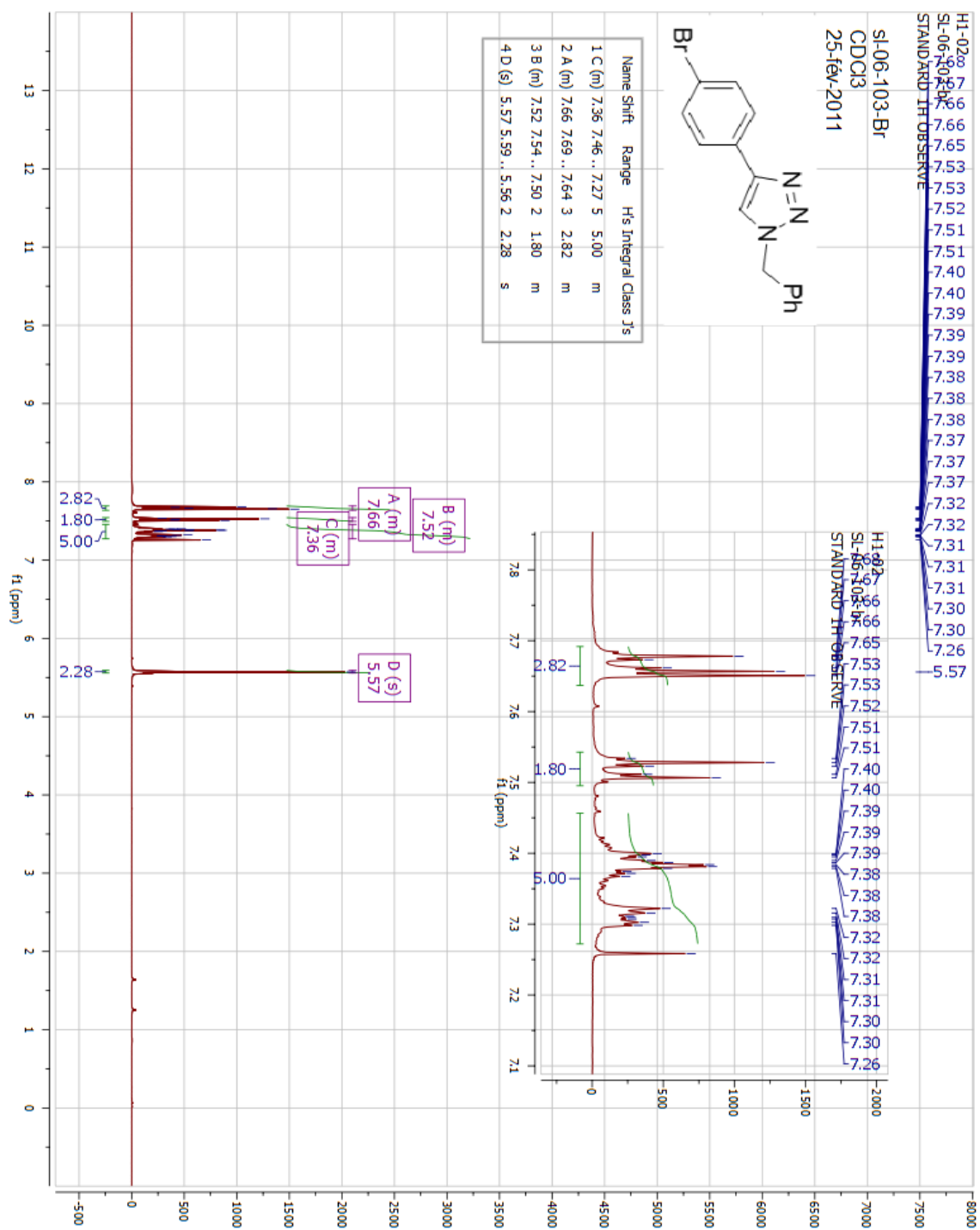
ppm	Hz	Intensity	Width	
1	110.86	11164.0	5943.7	2.27
2	160.22	16134.2	2386.6	1.98
3	148.32	14935.4	1465.8	2.29
4	134.89	13582.9	2111.9	2.20
5	132.07	13299.0	2015.1	2.21
6	118.31	11913.6	6444.2	2.08
7	114.55	11535.3	5972.4	2.00
8	55.58	5597.2	6927.3	1.59
9	54.46	5484.1	5804.9	2.46
10	119.92	12076.4	4906.7	2.48
11	130.06	13096.7	6965.7	1.97
12	129.38	13029.0	11920.3	1.85
13	129.02	12992.0	6394.4	1.98
14	128.28	12918.0	11637.0	1.87



4-(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-N,N-dimethylaniline (31a):

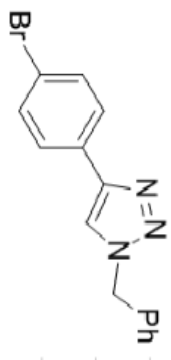


1-benzyl-4-(4-bromophenyl)-1H-1,2,3-triazole (33a):



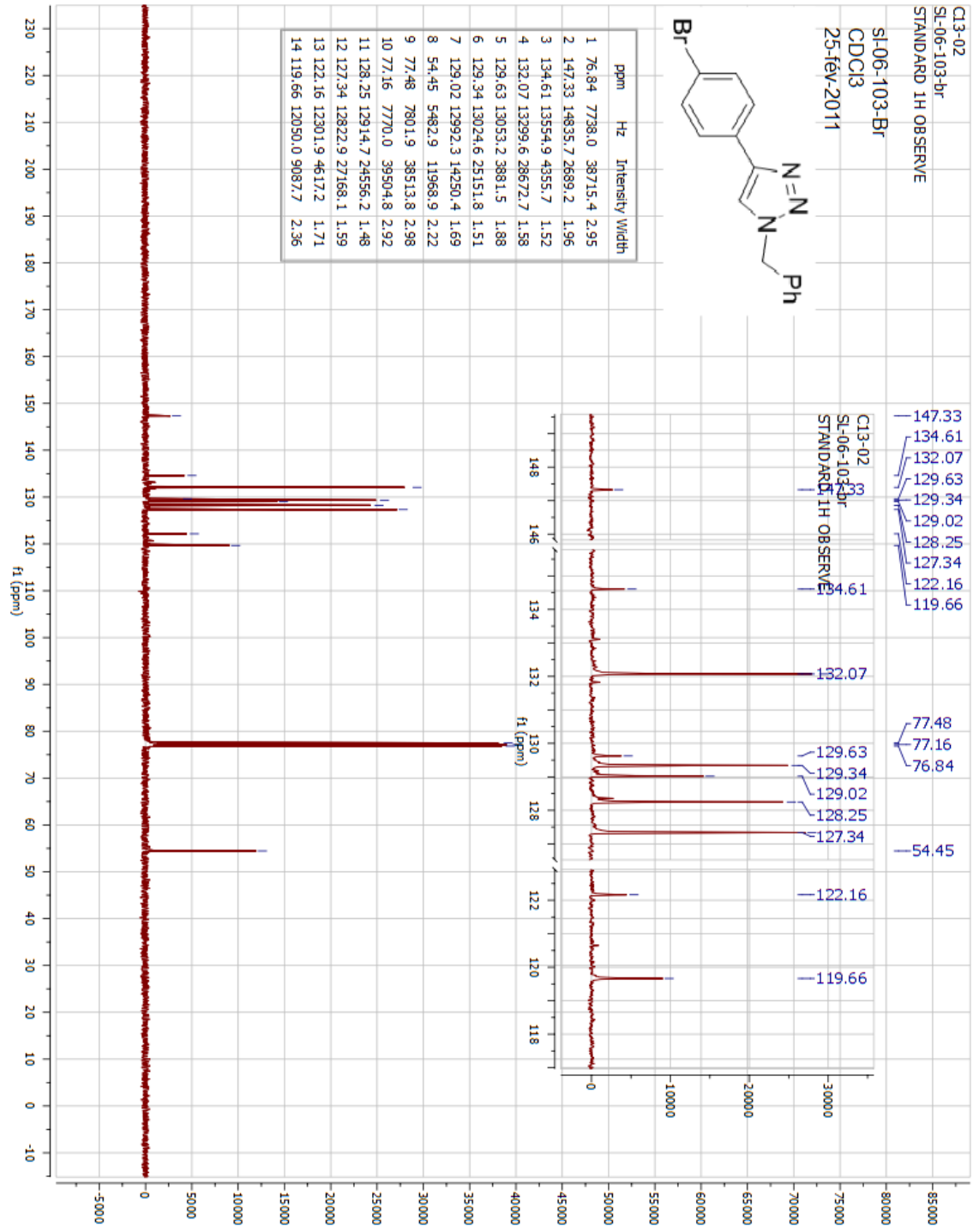
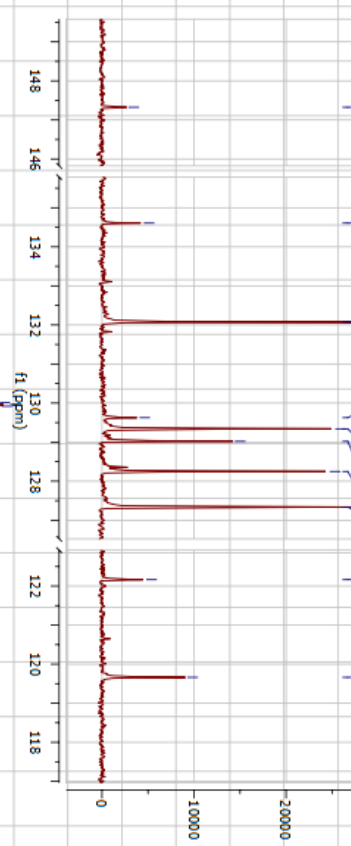
Cl3-02
 SL-06-103-br
 STANDARD 1H OBSERVE

SI-06-103-Br
 CDCl3
 25-fév-2011

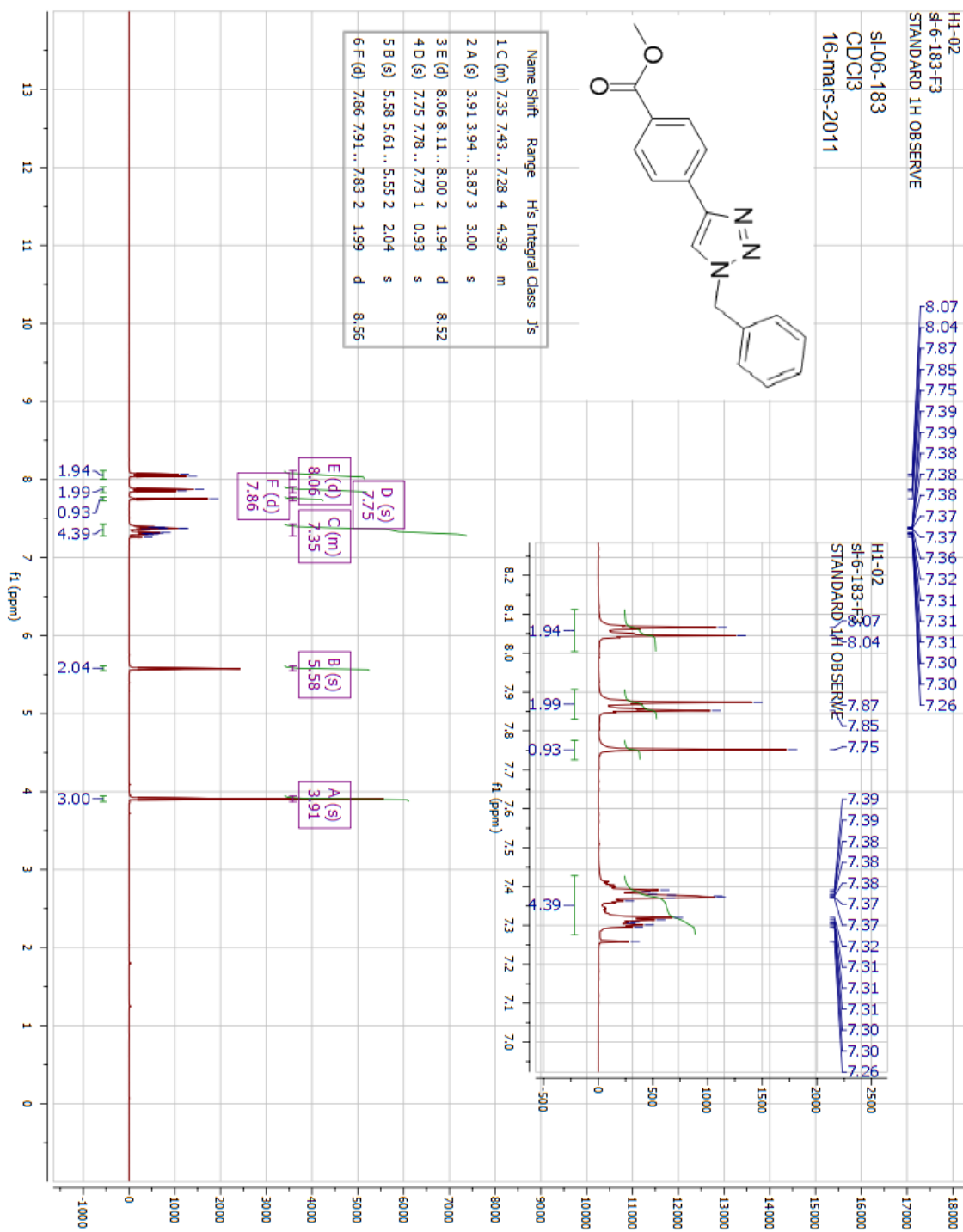


ppm	Hz	Intensity	Width	
1	76.84	7738.0	38715.4	2.95
2	147.33	14835.7	2689.2	1.96
3	134.61	13554.9	4355.7	1.52
4	132.07	13299.6	28672.7	1.58
5	129.63	13053.2	3881.5	1.88
6	129.34	13024.6	25151.8	1.51
7	129.02	12992.3	14250.4	1.69
8	54.45	5482.9	11968.9	2.22
9	77.48	7801.9	38513.8	2.98
10	77.16	7770.0	39504.8	2.92
11	128.25	12914.7	24556.2	1.48
12	127.34	12822.9	27168.1	1.59
13	122.16	12301.9	4617.2	1.71
14	119.66	12050.0	9087.7	2.36

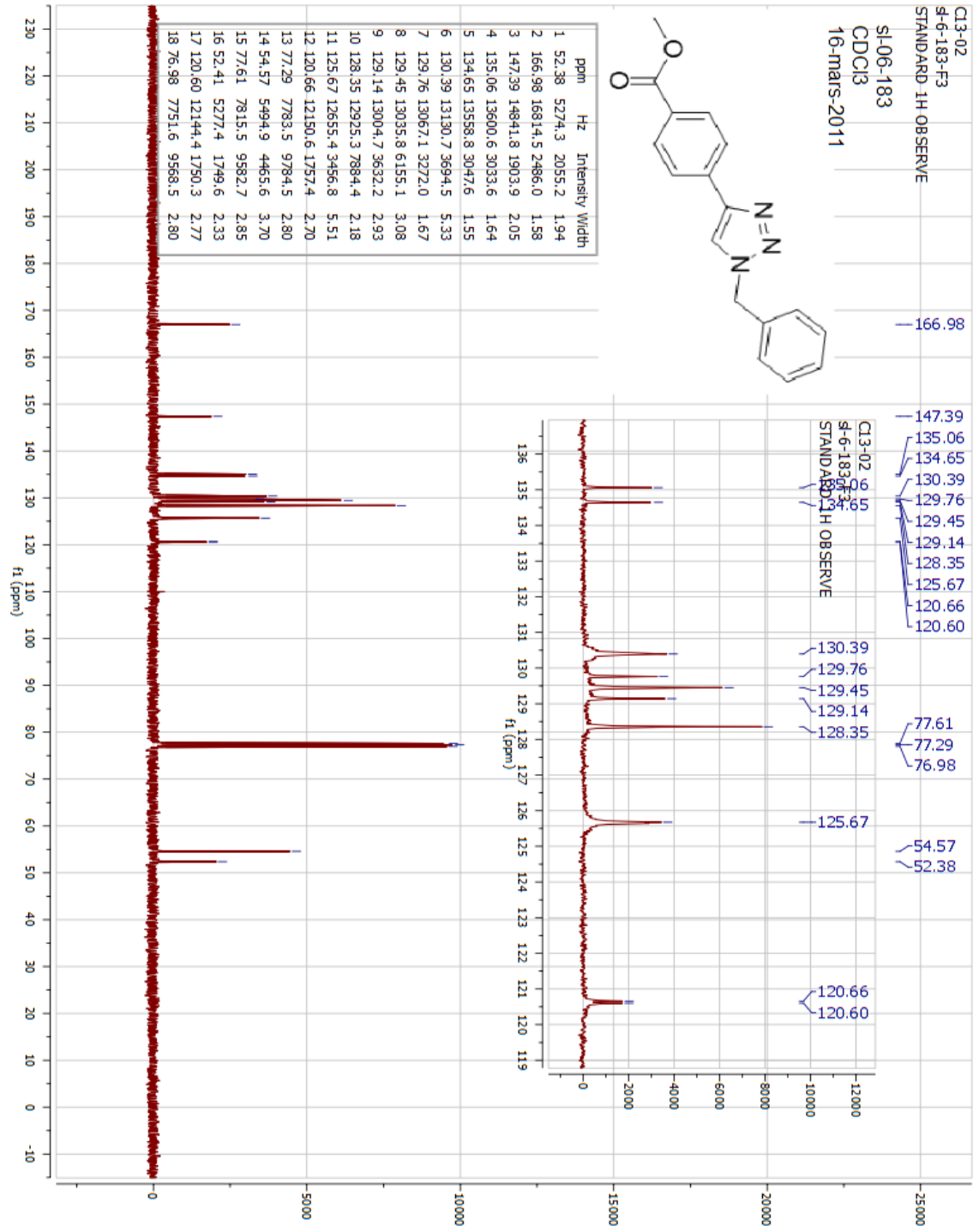
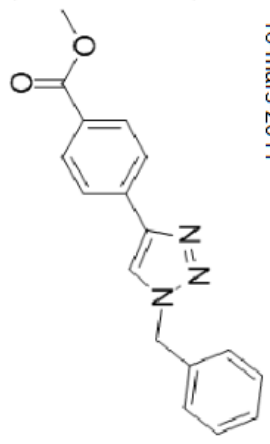
Cl3-02
 SL-06-103-br
 STANDARD 1H OBSERVE



methyl 4-(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)benzoate (35a):

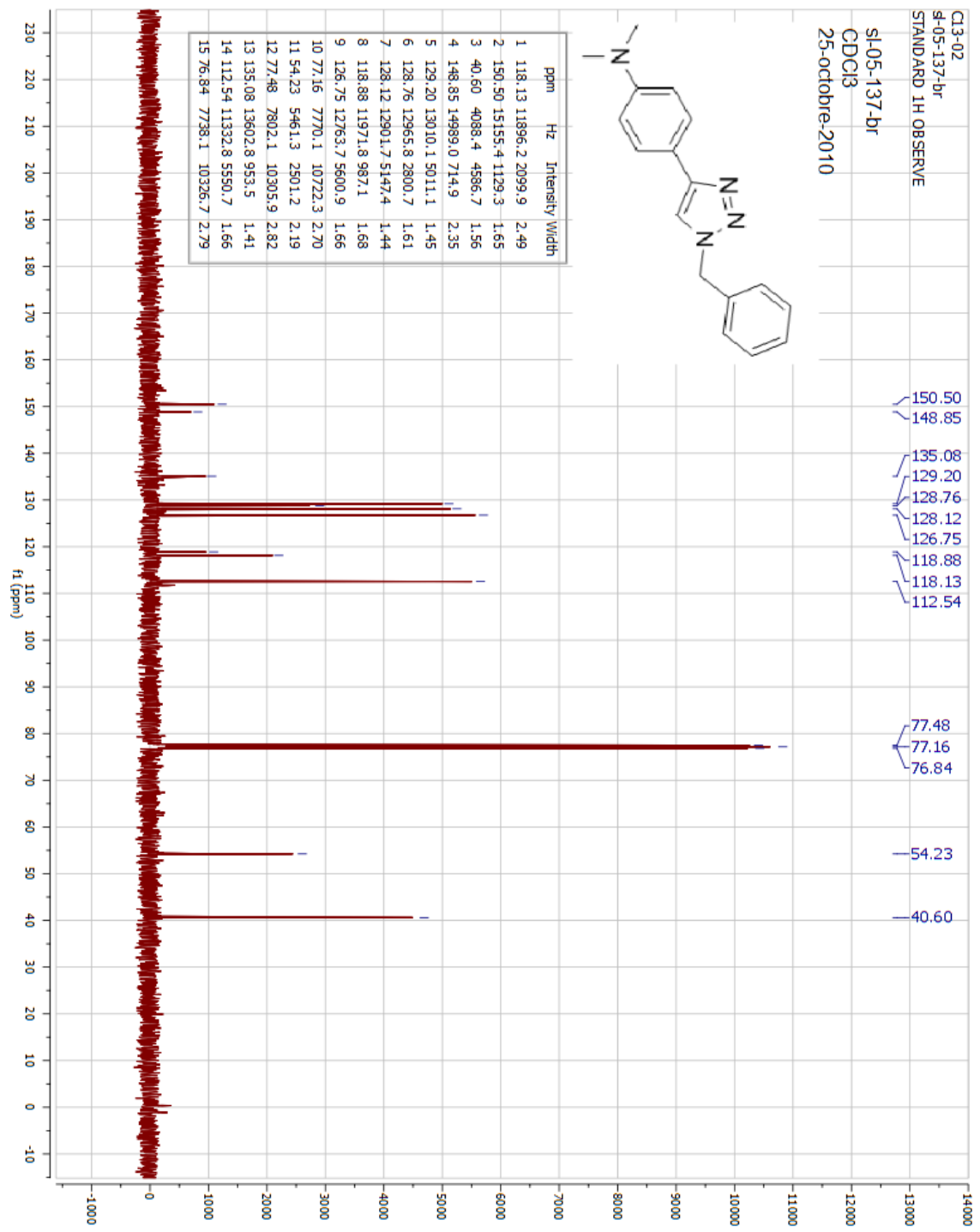
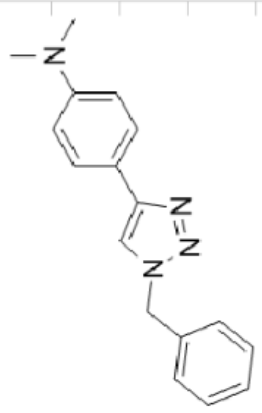


C13-02
 4-6-183-F3
 STANDARD 1H OBSERVE
 S1-06-183
 CDCl3
 16-mars-2011

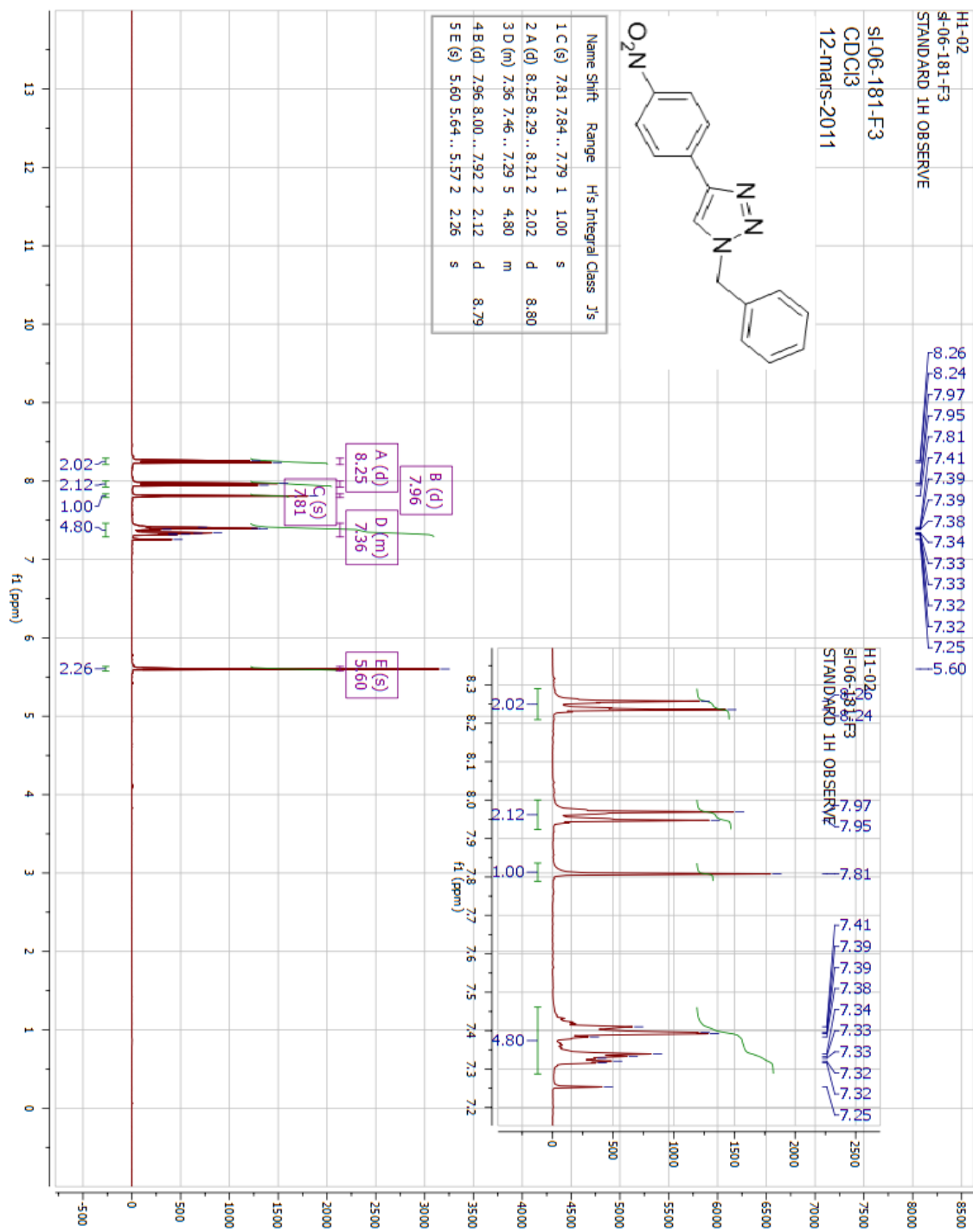


C13-02
 f-05-137-br
 STANDARD 1H OBSERVE

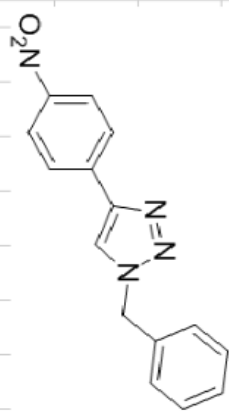
SI-05-137-br
 CDC13
 25-octobre-2010



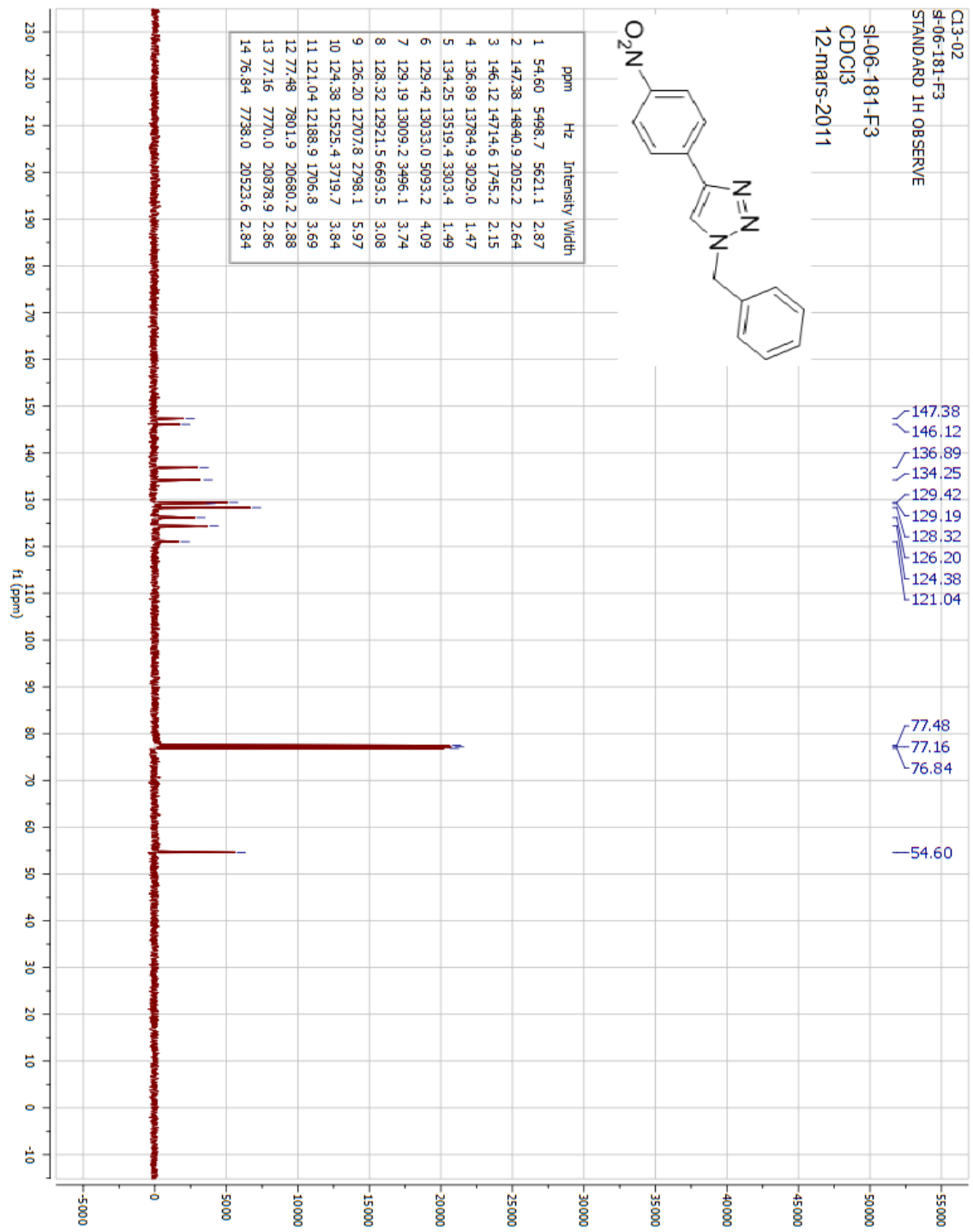
1-benzyl-4-(4-nitrophenyl)-1H-1,2,3-triazole (37a):



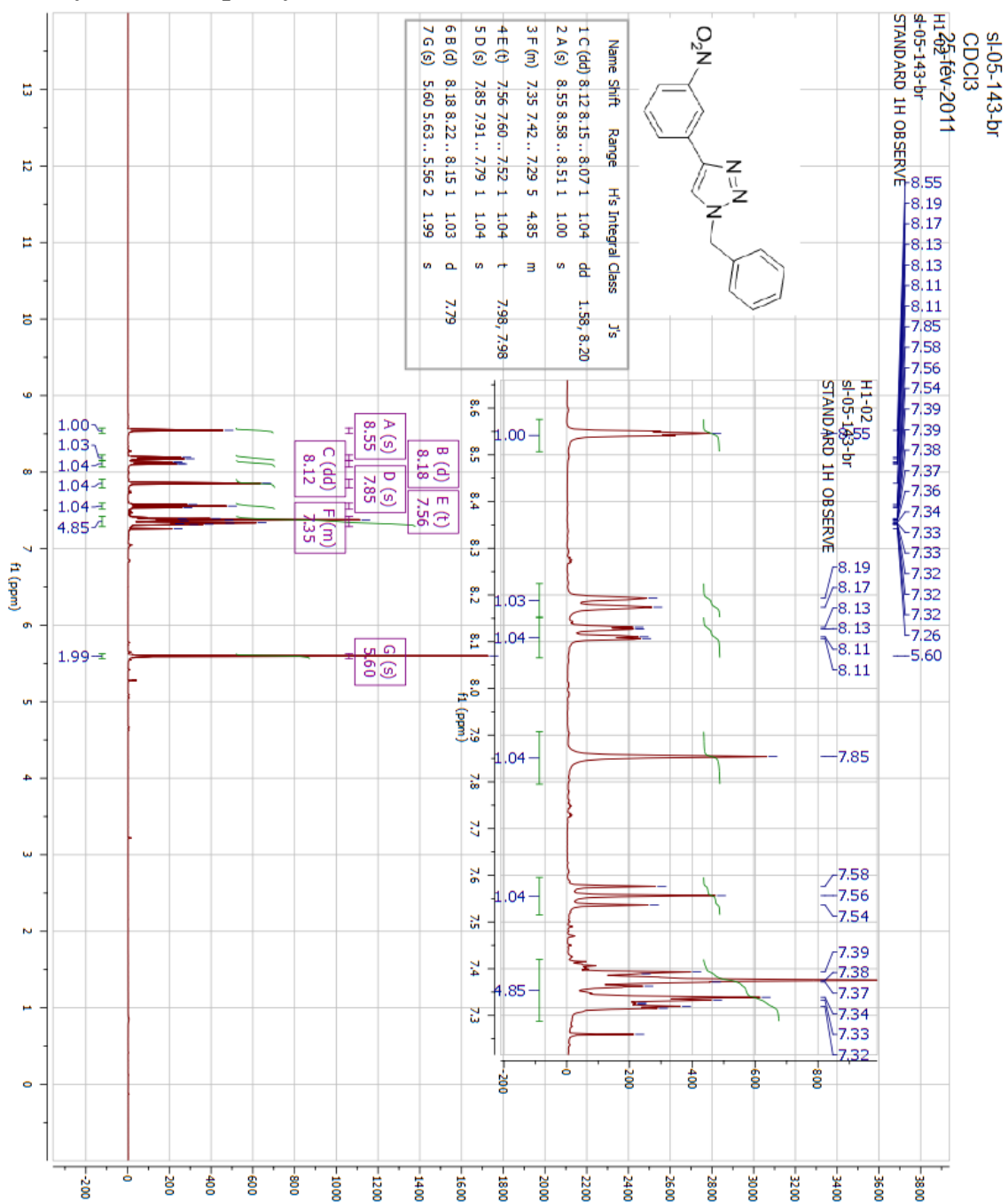
CL3-02
 f-06-181-F3
 STANDARD 1H OBSERVE
 sI-06-181-F3
 CDCI3
 12-mars-2011



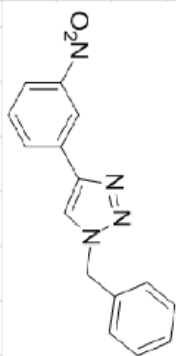
ppm	Hz	Intensity	Width
1	54.60	5498.7	5621.1
2	147.38	14840.9	2052.2
3	146.12	14714.6	1745.2
4	136.89	13784.9	3029.0
5	134.25	13519.4	3303.4
6	129.42	13033.0	5093.2
7	129.19	13009.2	3496.1
8	128.32	12921.5	6693.5
9	126.20	12707.8	2798.1
10	124.38	12525.4	3719.7
11	121.04	12188.9	1706.8
12	77.48	7801.9	20680.2
13	77.16	7770.0	20878.9
14	76.84	7738.0	20523.6



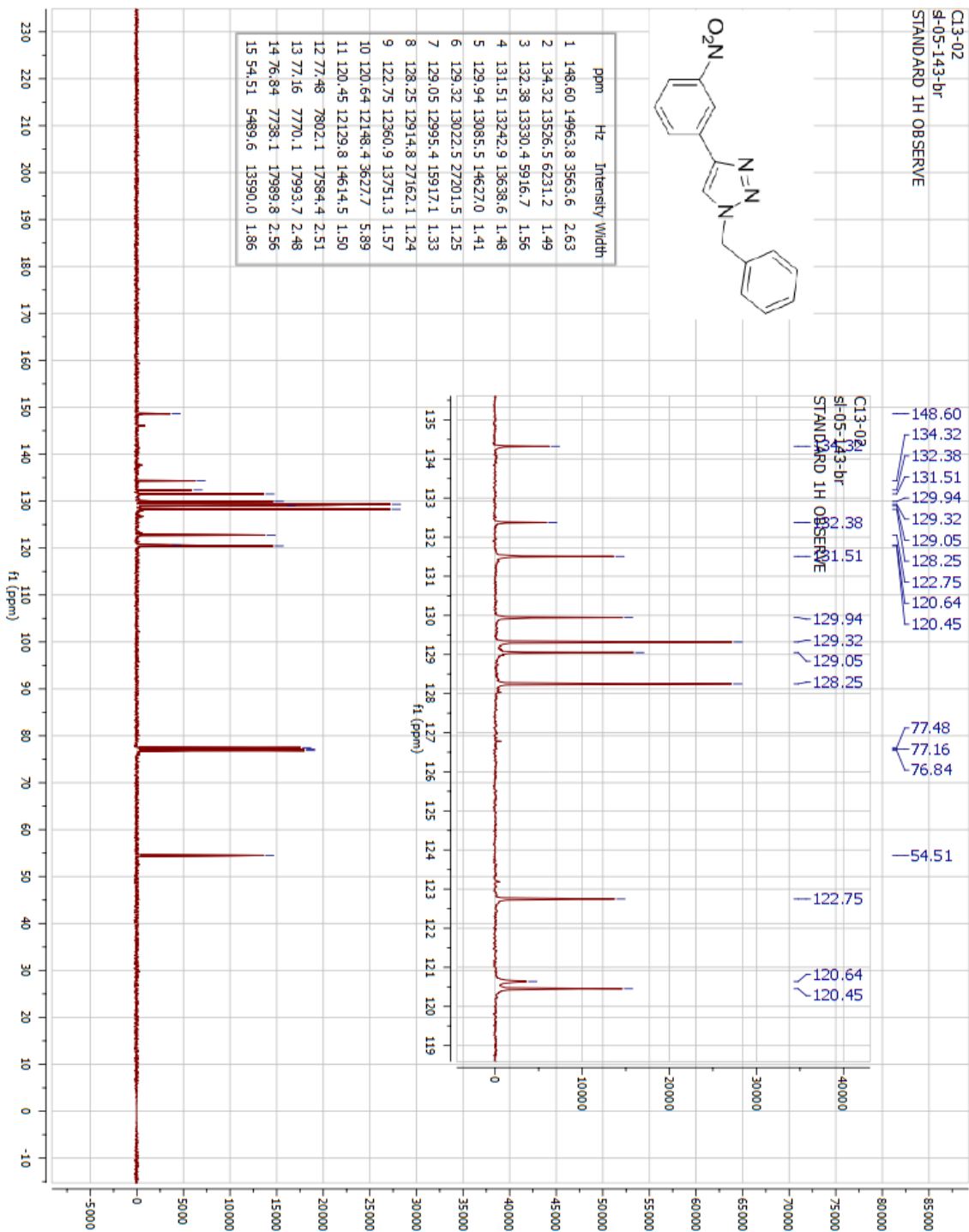
1-benzyl-4-(3-nitrophenyl)-1H-1,2,3-triazole (39a) :



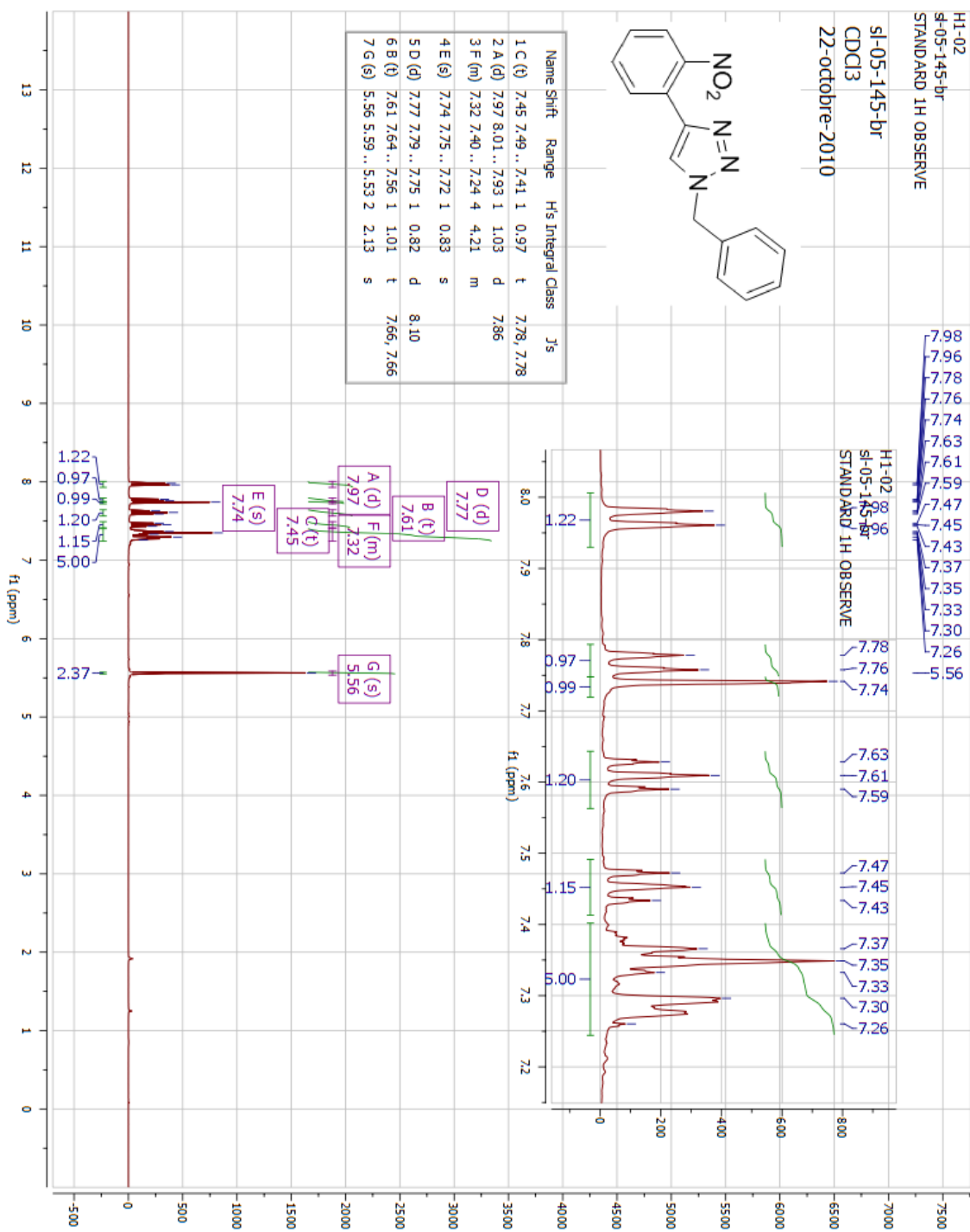
C13-02
 S1-05-143-br
 STANDARD 1H OBSERVE



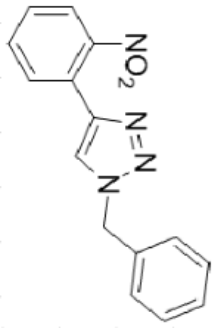
ppm	Hz	Intensity	Width
1	148.60	14963.8	3563.6
2	134.32	13526.5	6231.2
3	132.38	13330.4	5916.7
4	131.51	13242.9	13638.6
5	129.94	13085.5	14627.0
6	129.32	13022.5	27201.5
7	129.05	12995.4	15917.1
8	128.25	12914.8	27162.1
9	122.75	12360.9	13751.3
10	120.64	12148.4	3627.7
11	120.45	12129.8	14614.5
12	77.48	7802.1	17584.4
13	77.16	7770.1	17993.7
14	76.84	7738.1	17989.8
15	54.51	5489.6	13590.0



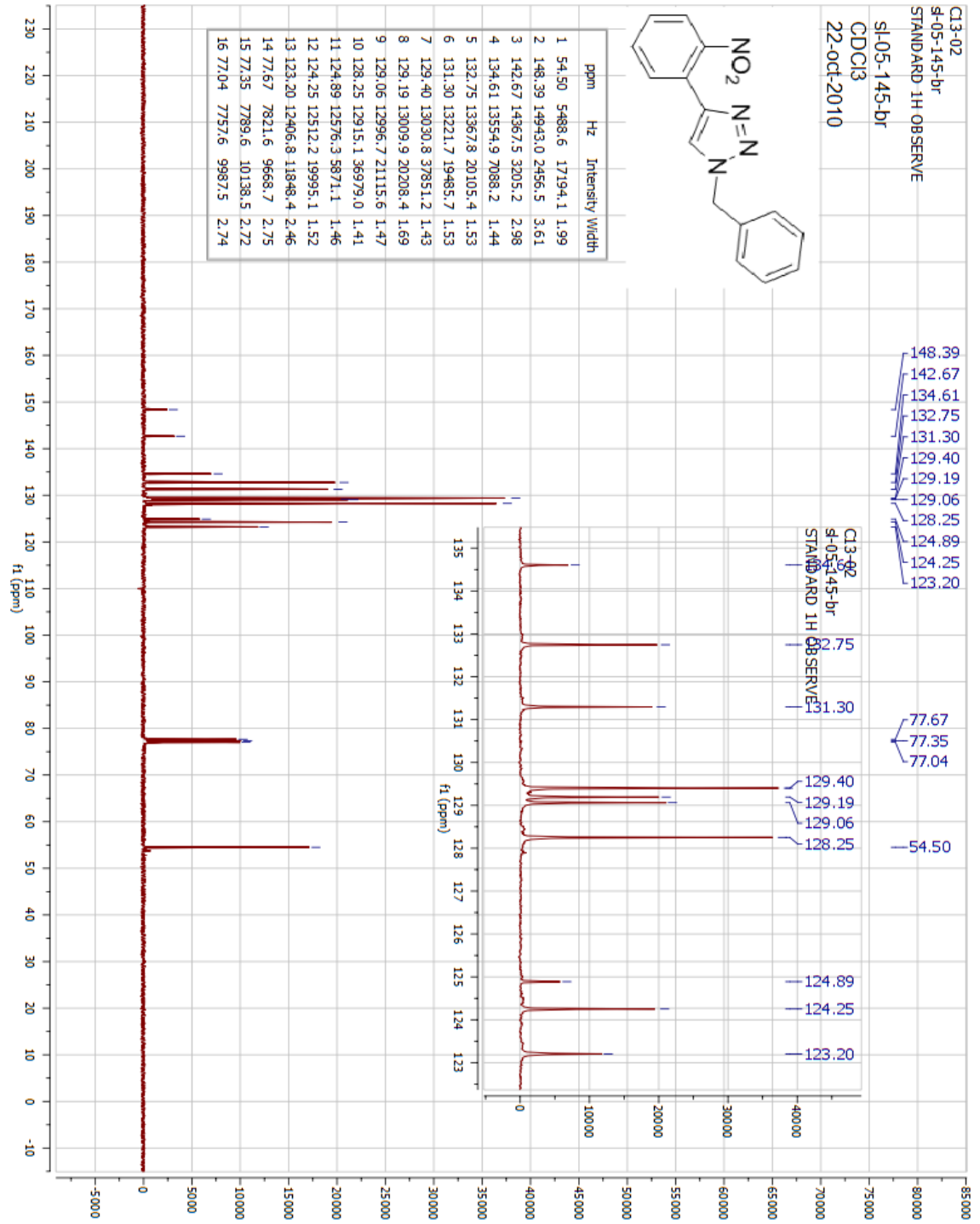
1-benzyl-4-(2-nitrophenyl)-1H-1,2,3-triazole (41a):



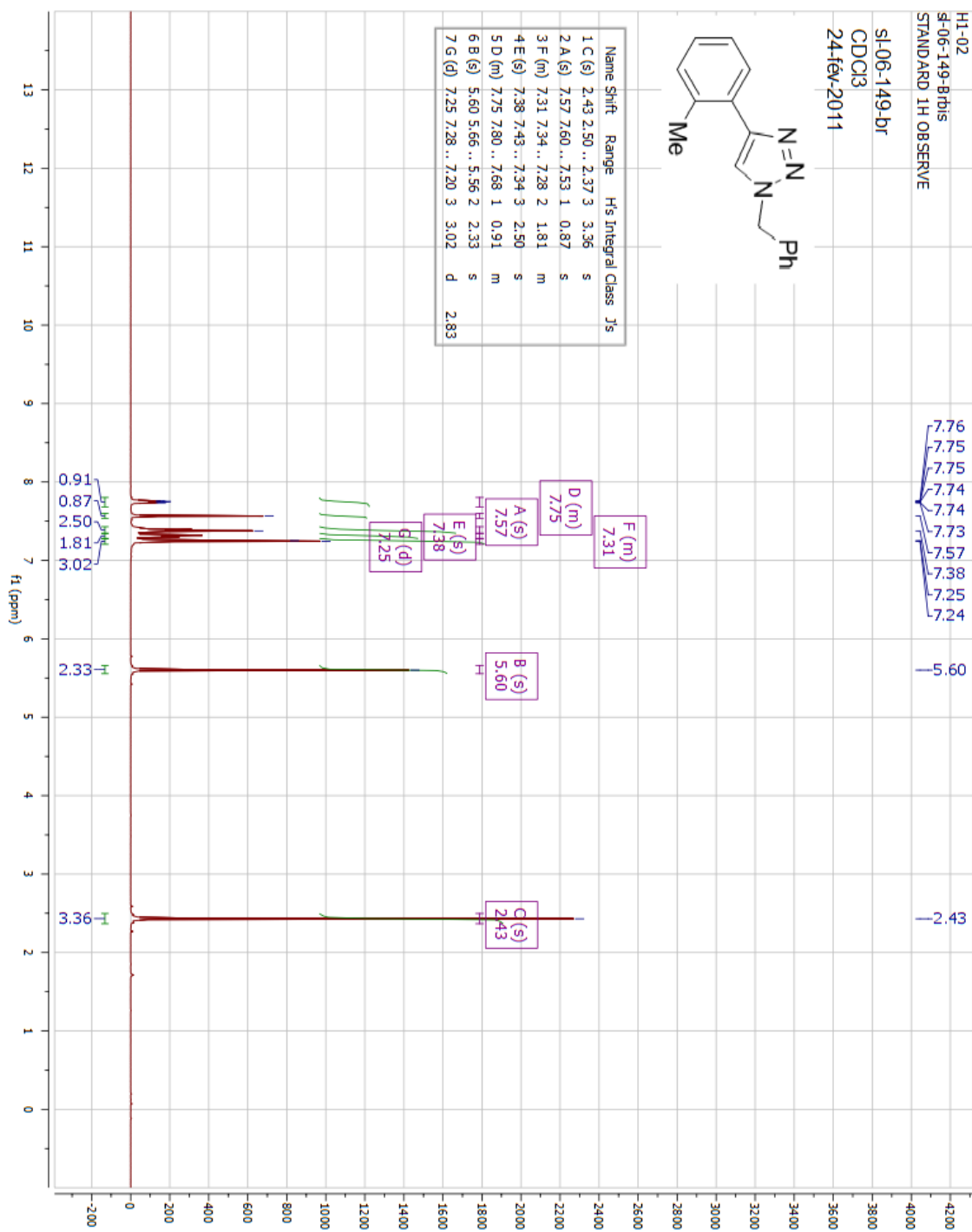
C13-02
 S1-05-145-br
 STANDARD 1H OBSERVE
 S1-05-145-br
 CDCI3
 22-oct-2010



ppm	Hz	Intensity	Width
1	54.50	5488.6	17194.1
2	148.39	14943.0	2456.5
3	142.67	14367.5	3205.2
4	134.61	13554.9	7088.2
5	132.75	13367.8	20105.4
6	131.30	13221.7	19485.7
7	129.40	13030.8	37851.2
8	129.19	13009.9	20208.4
9	129.06	12996.7	21115.6
10	128.25	12915.1	36979.0
11	124.89	12576.3	5871.1
12	124.25	12512.2	19995.1
13	123.20	12406.8	11848.4
14	77.67	7821.6	9668.7
15	77.35	7789.6	10138.5
16	77.04	7757.6	9987.5

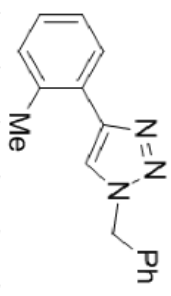


1-benzyl-4-o-tolyl-1H-1,2,3-triazole (243a):

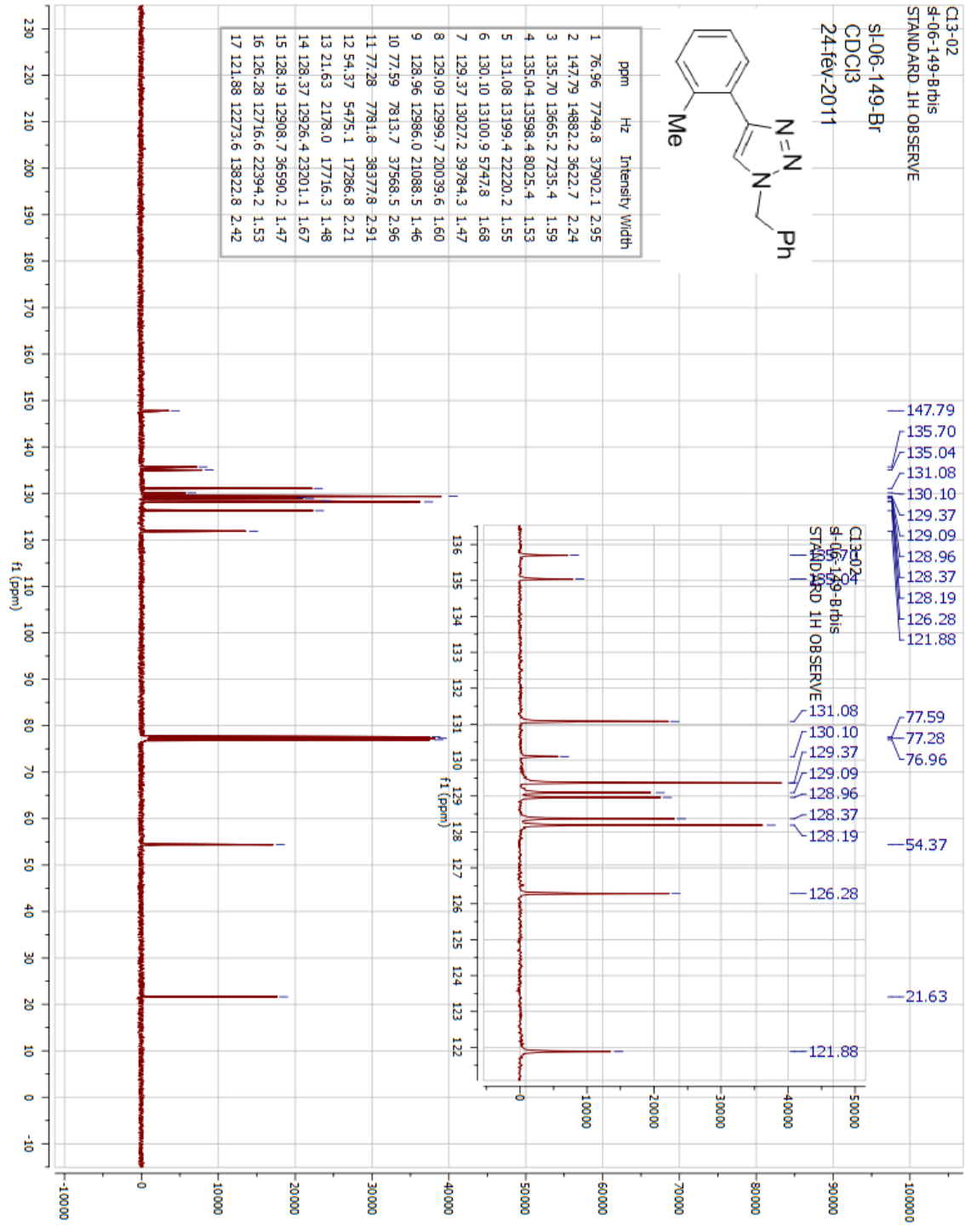


CL3-02
 8-06-149-8rbhis
 STANDARD 1H OBSERVE

SI-06-149-BR
 CDC13
 24-fev-2011

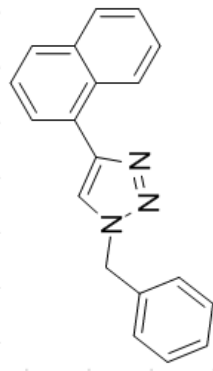


ppm	Hz	Intensity	Width
1	76.96	7749.8	37902.1
2	147.79	14882.2	3622.7
3	135.70	13665.2	7235.4
4	135.04	13598.4	8025.4
5	131.08	13199.4	22220.2
6	130.10	13100.9	5747.8
7	129.37	13027.2	39784.3
8	129.09	12999.7	20039.6
9	128.96	12986.0	21088.5
10	128.37	12837.8	37568.5
11	128.19	12781.8	38377.8
12	126.28	12628.0	17286.8
13	121.88	12178.0	17716.3
14	128.37	12926.4	23201.1
15	128.19	12908.7	36590.2
16	126.28	12716.6	22394.2
17	121.88	12273.6	13822.8

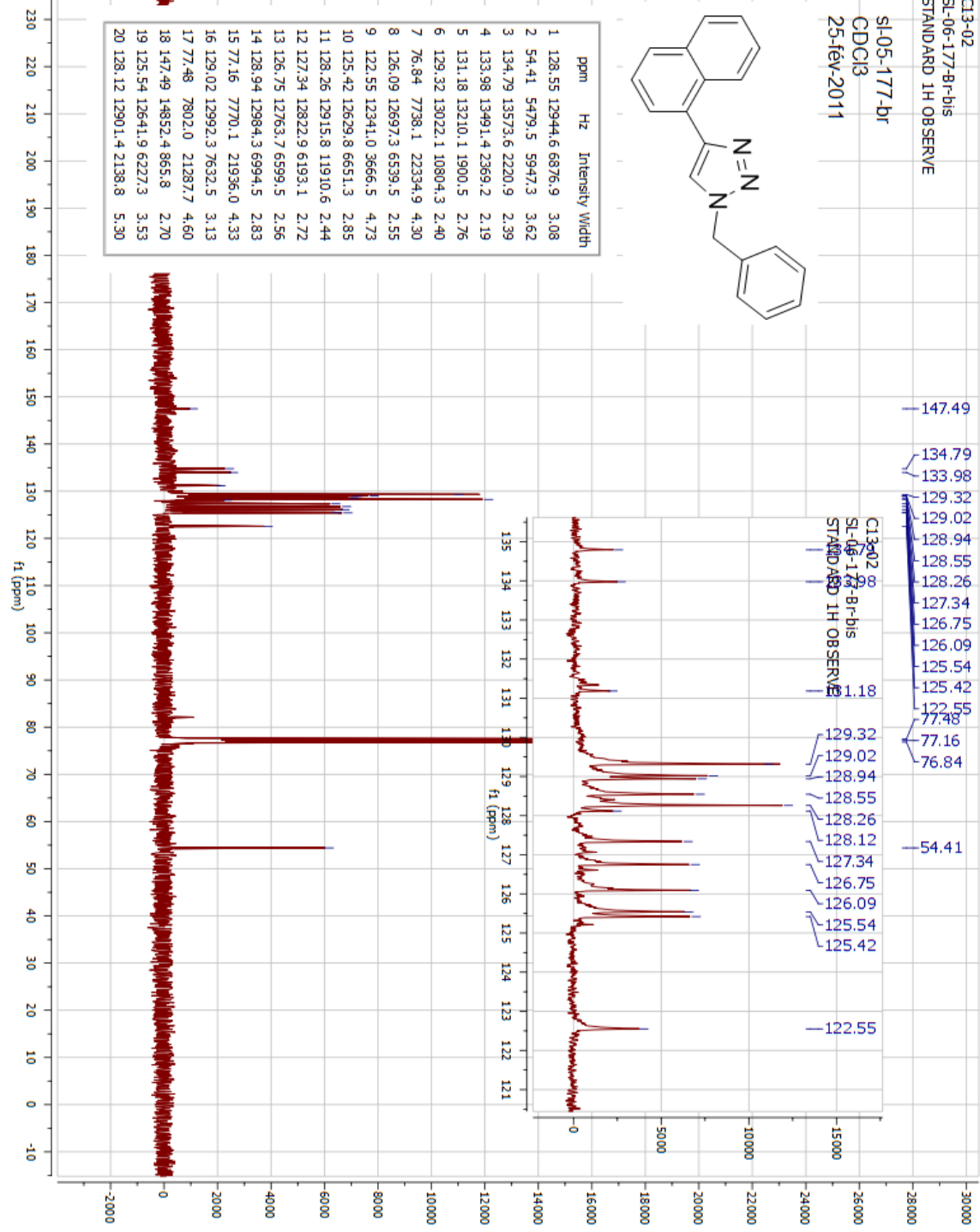


C13-02
 SL-06-177-B-r-bis
 STANDARD 1H OBSERVE

SI-05-177-br
 CDCl3
 25-fév-2011

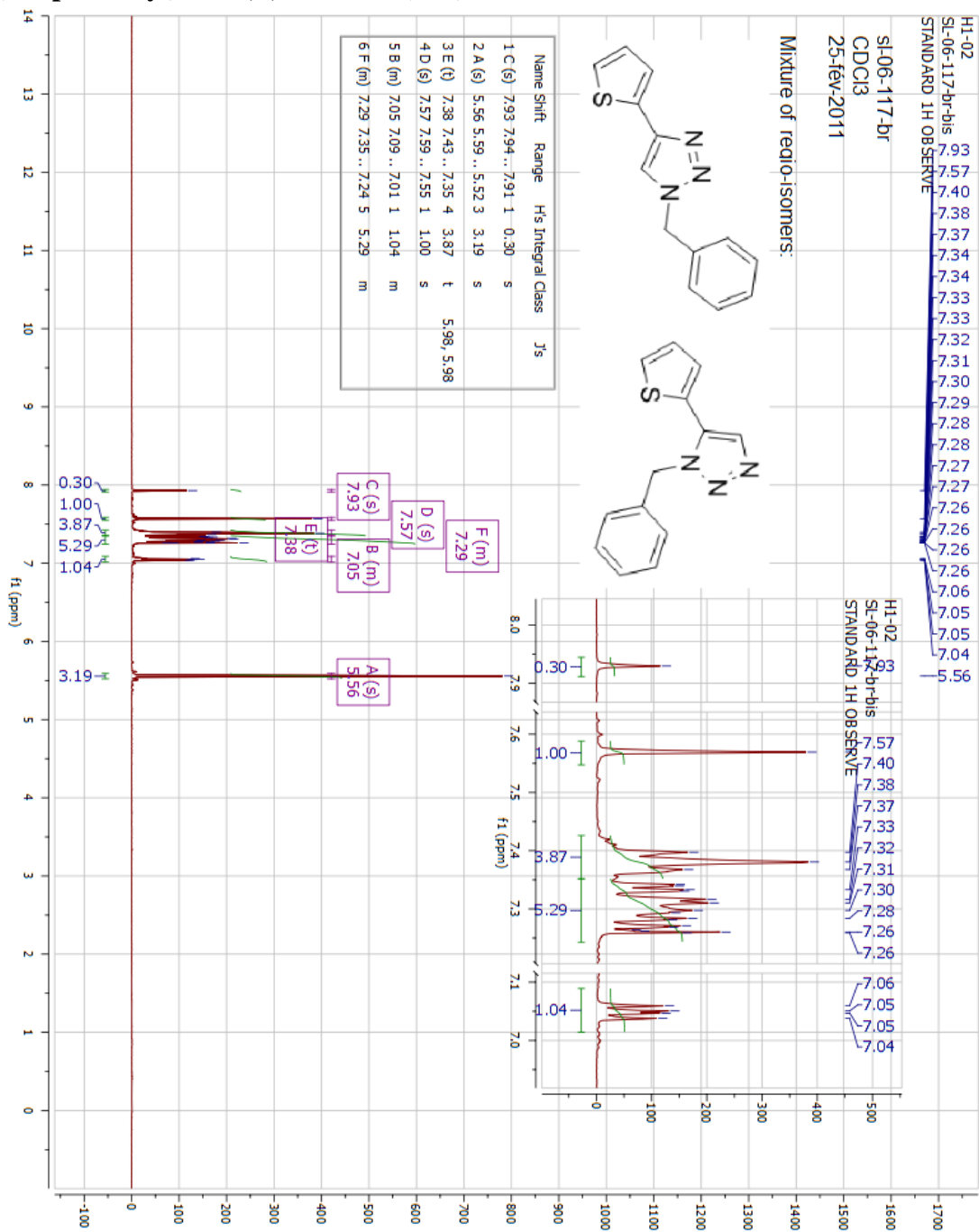


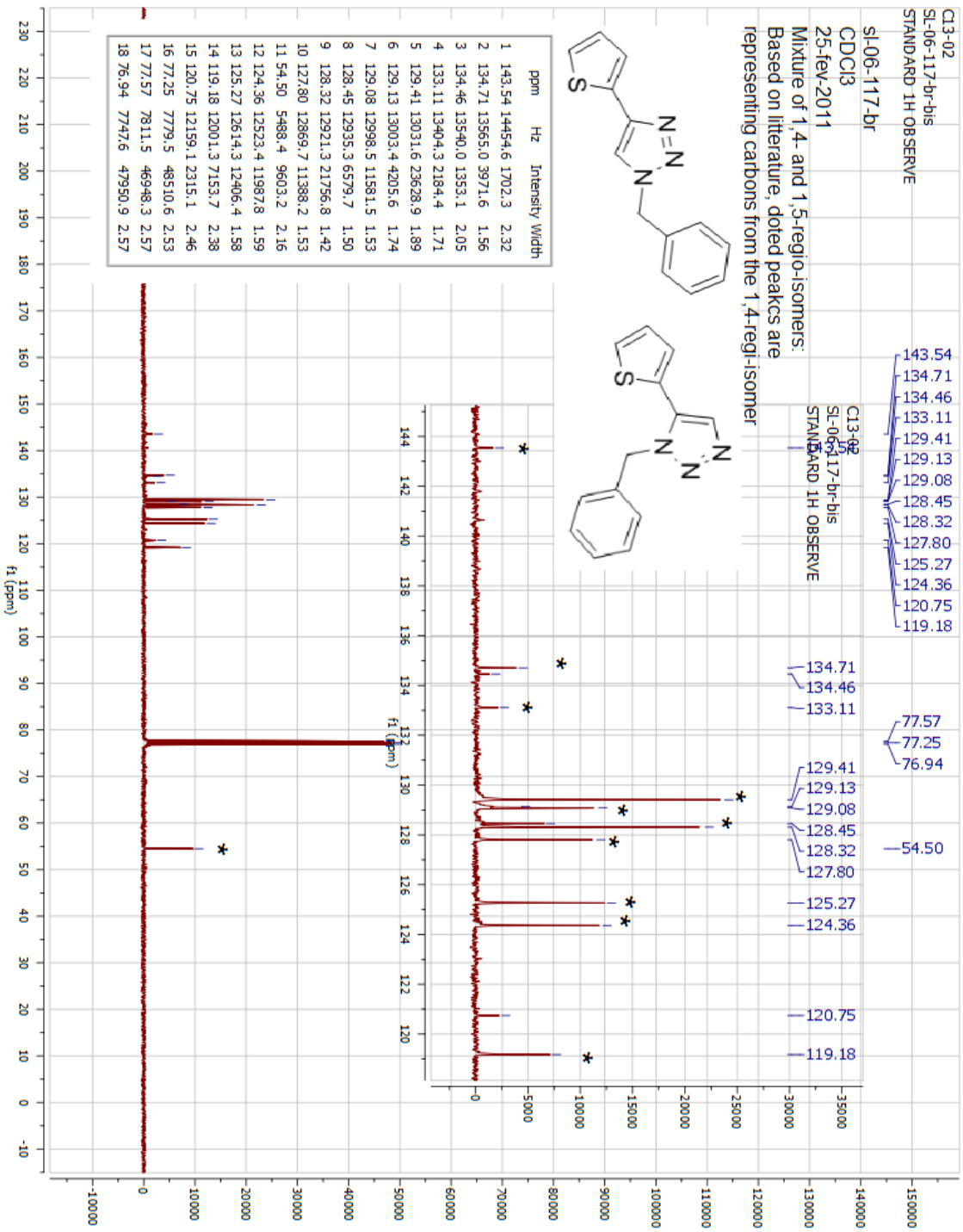
ppm	Hz	Intensity	Width
1	128.55	12944.6	6876.9
2	54.41	5479.5	5947.3
3	134.79	13573.6	2220.9
4	133.98	13491.4	2369.2
5	131.18	13210.1	1900.5
6	129.32	13022.1	10804.3
7	76.84	7738.1	2234.9
8	126.09	12697.3	6539.5
9	122.55	12341.0	3666.5
10	125.42	12629.8	6651.3
11	128.26	12915.8	11910.6
12	127.34	12822.9	6193.1
13	126.75	12763.7	6599.5
14	128.94	12984.3	6994.5
15	77.16	7770.1	21936.0
16	129.02	12992.3	7632.5
17	77.48	7802.0	21287.7
18	147.49	14852.4	865.8
19	125.54	12641.9	6227.3
20	128.12	12901.4	2138.8



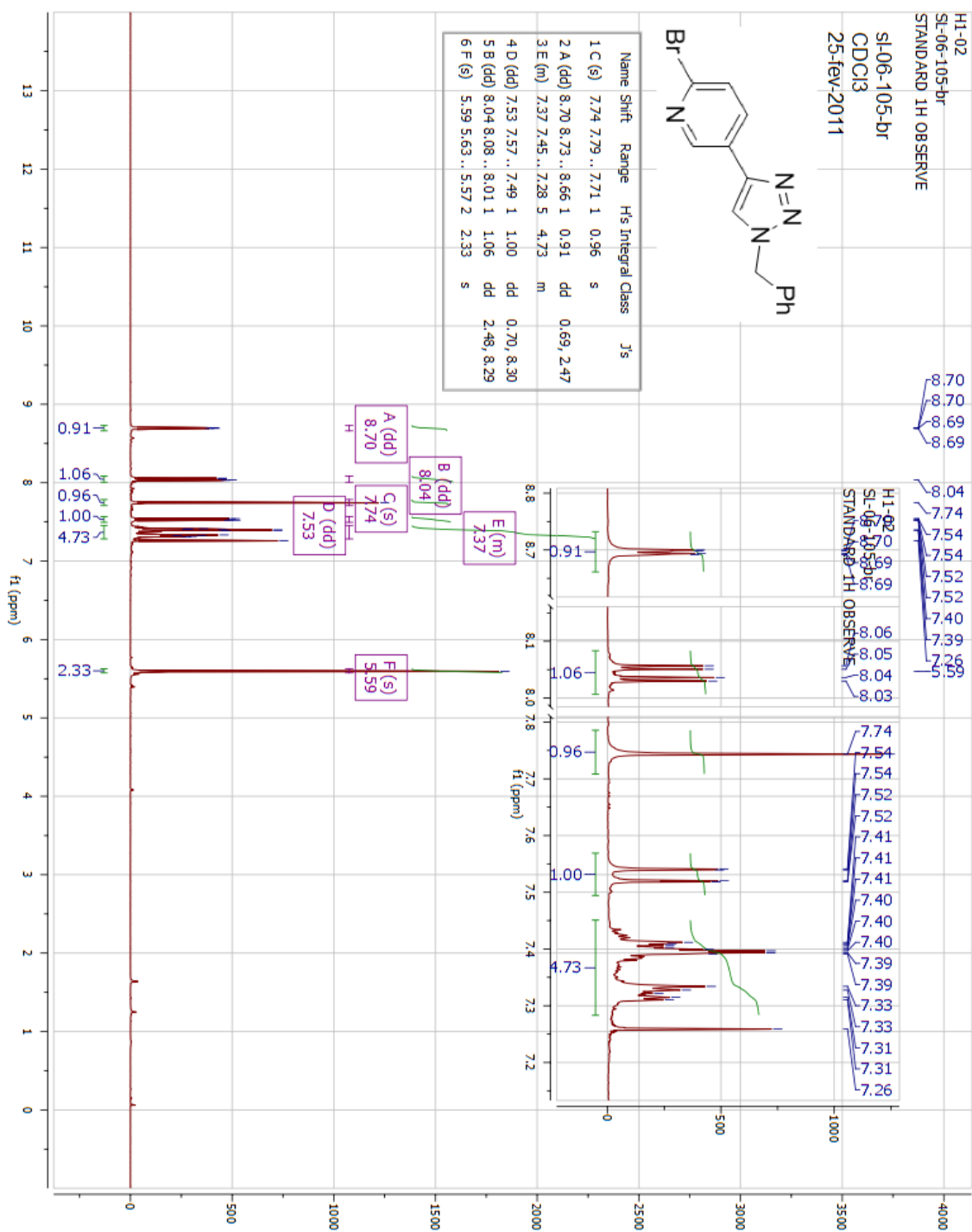
- 147.49
- 134.79
- 133.98
- 129.32
- 129.02
- 128.94
- 128.55
- 128.26
- 127.34
- 126.75
- 126.09
- 125.54
- 125.42
- 122.55
- 77.48
- 77.16
- 76.84
- 54.41
- 122.55

Mixture of 1-benzyl-4-(thiophen-2-yl)-1H-1,2,3-triazole (47a) and 1-benzyl-5-(thiophen-2-yl)-1H-1,2,3-triazole (47b):



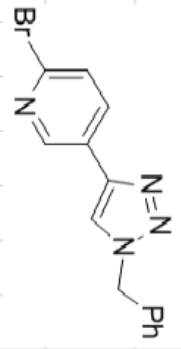


5-(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-2-bromopyridine (49a):

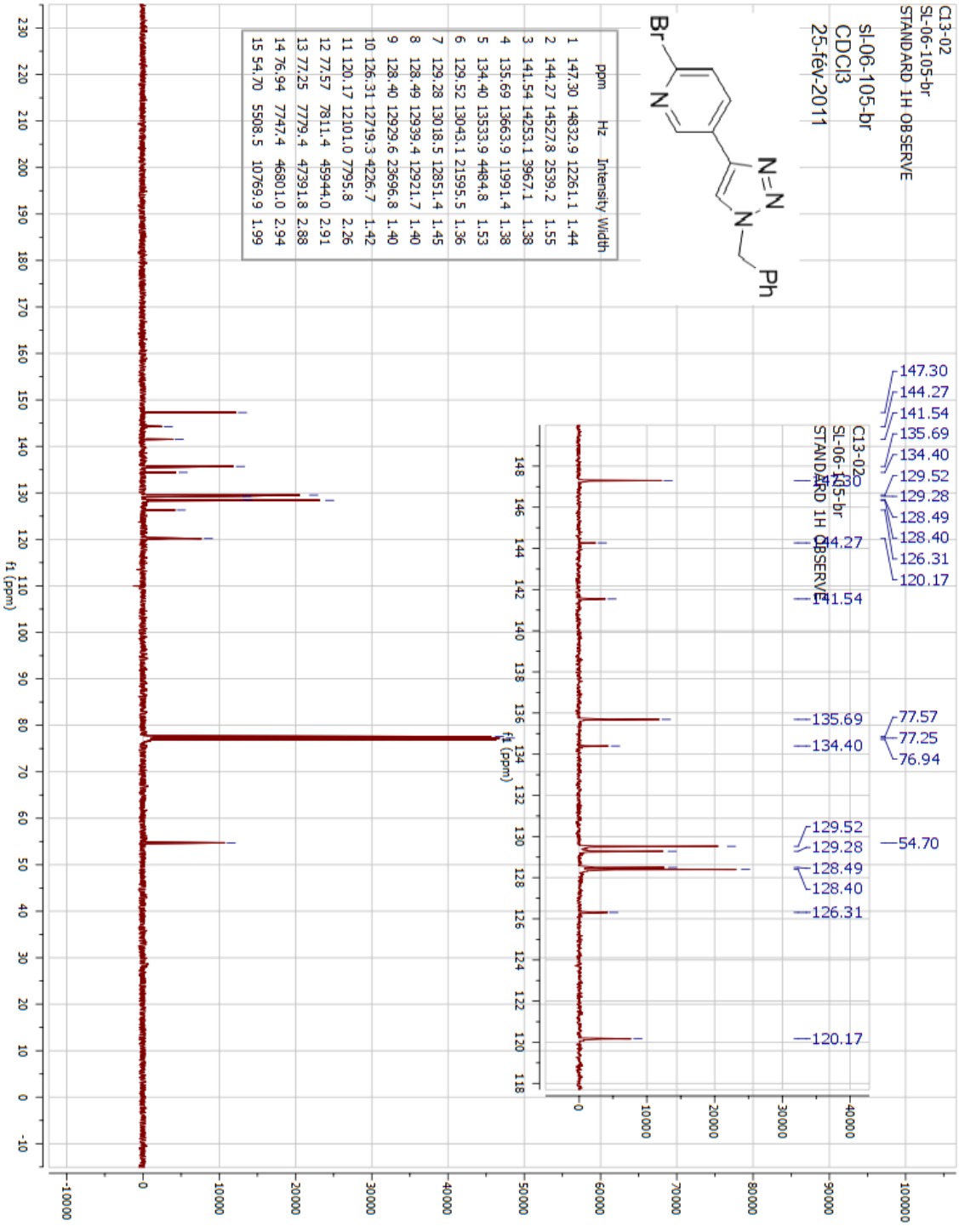


Cl3-02
 SL-06-105-br
 STANDARD 1H OBSERVE

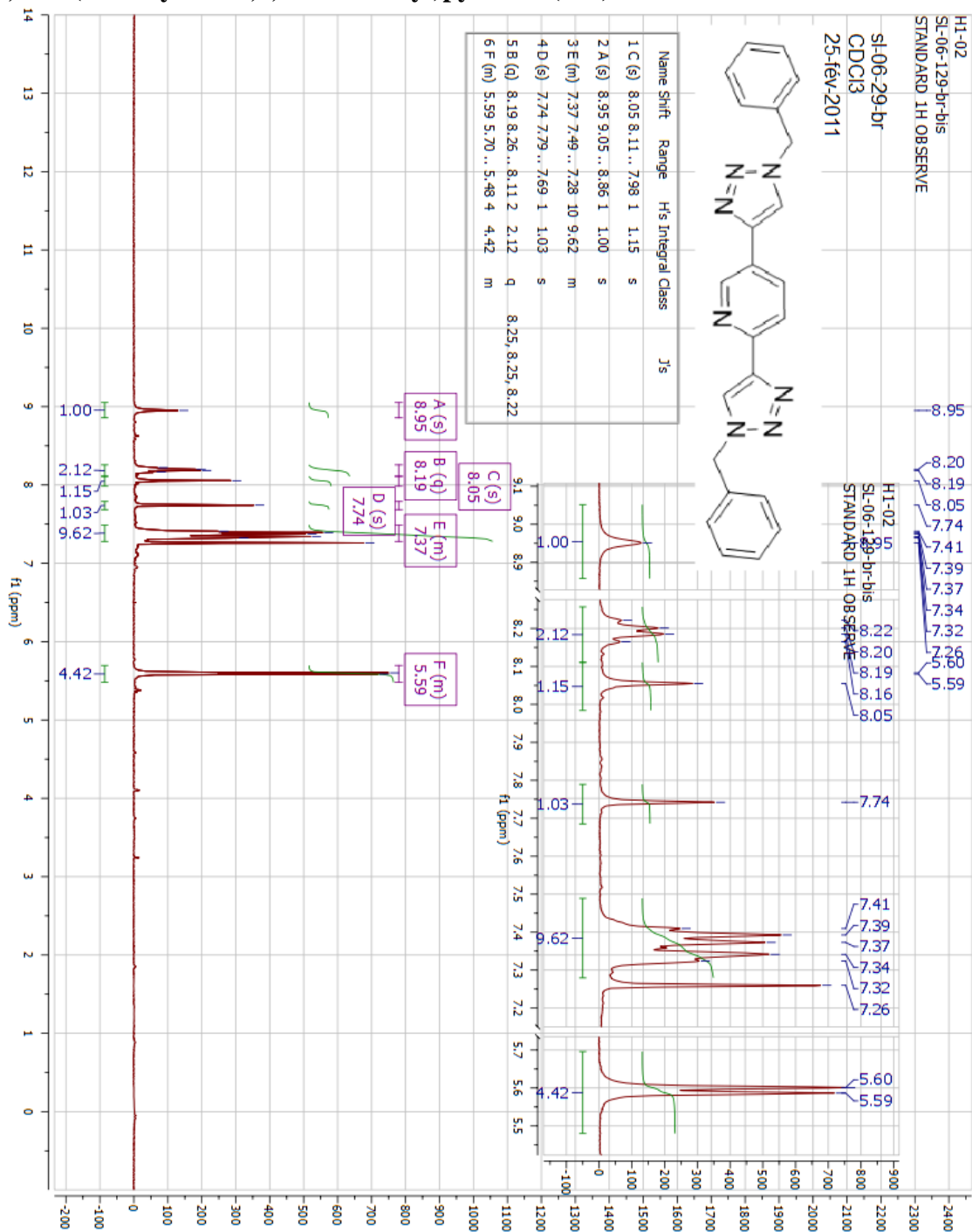
SL-06-105-br
 CDC13
 25-fev-2011

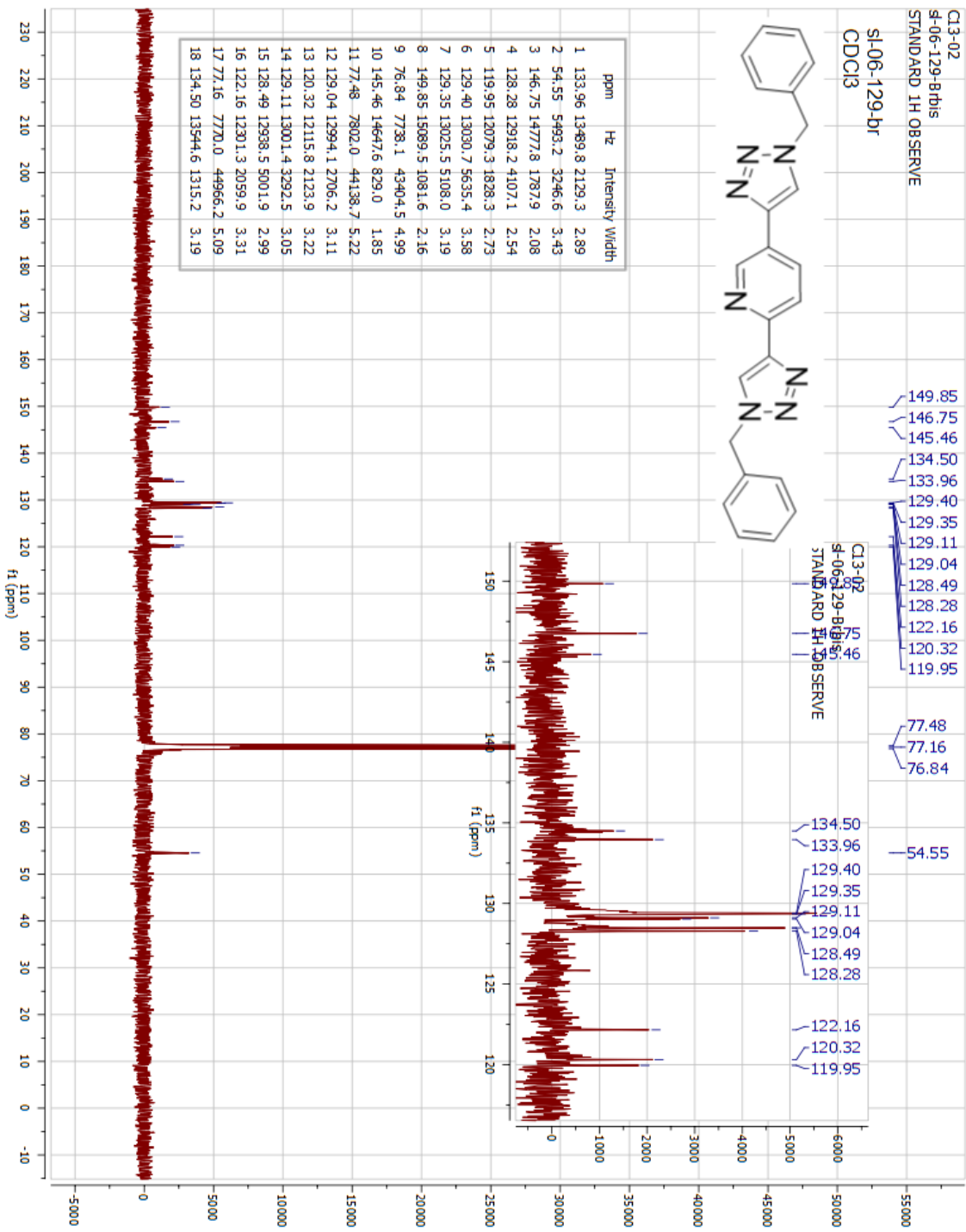


ppm	Hz	Intensity	Width
1	147.30	14832.9	12261.1
2	144.27	14527.8	2539.2
3	141.54	14253.1	3967.1
4	135.69	13663.9	11991.4
5	134.40	13533.9	4484.8
6	129.52	13043.1	21595.5
7	129.28	13018.5	12851.4
8	128.49	12939.4	12921.7
9	128.40	12929.6	23696.8
10	126.31	12719.3	4226.7
11	120.17	12101.0	7795.8
12	77.57	7811.4	45944.0
13	77.25	7779.4	47391.8
14	76.94	7747.4	46801.0
15	54.70	5508.5	10769.9

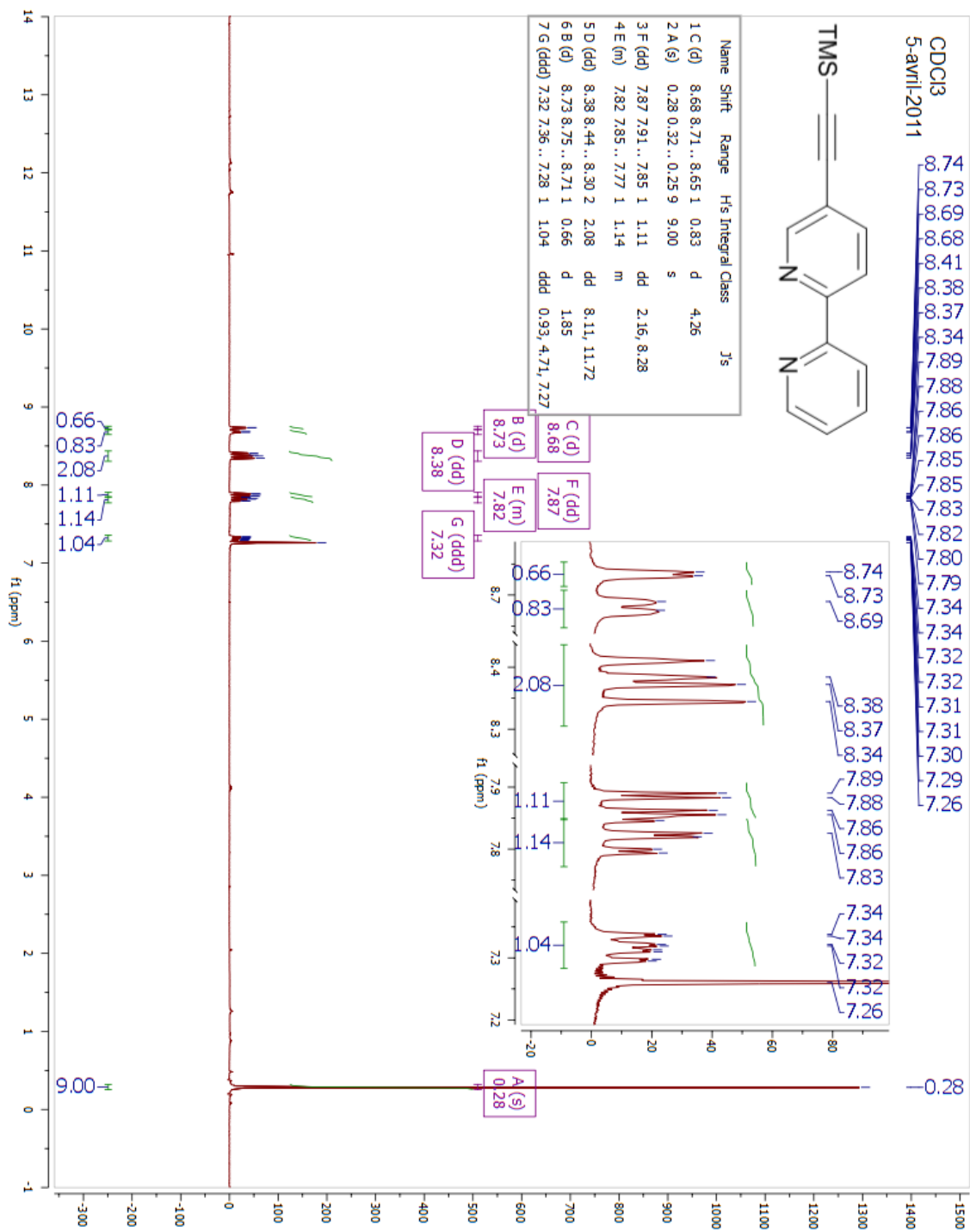


2,5-bis(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (51a):

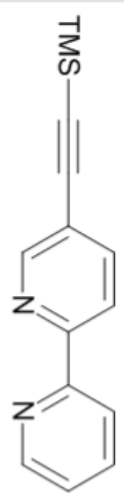




5-((trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridine (52):

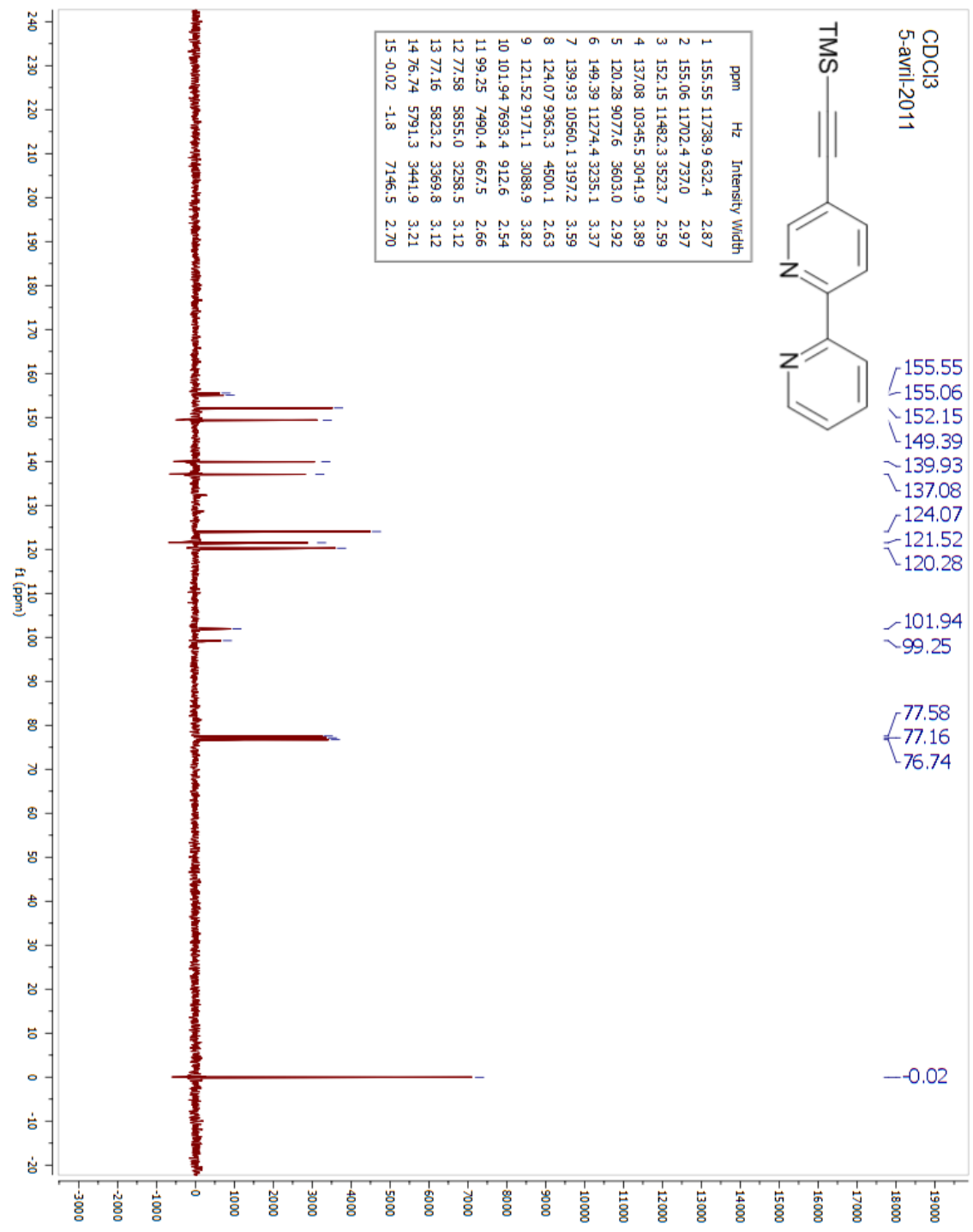


CDCl₃
5-avril-2011

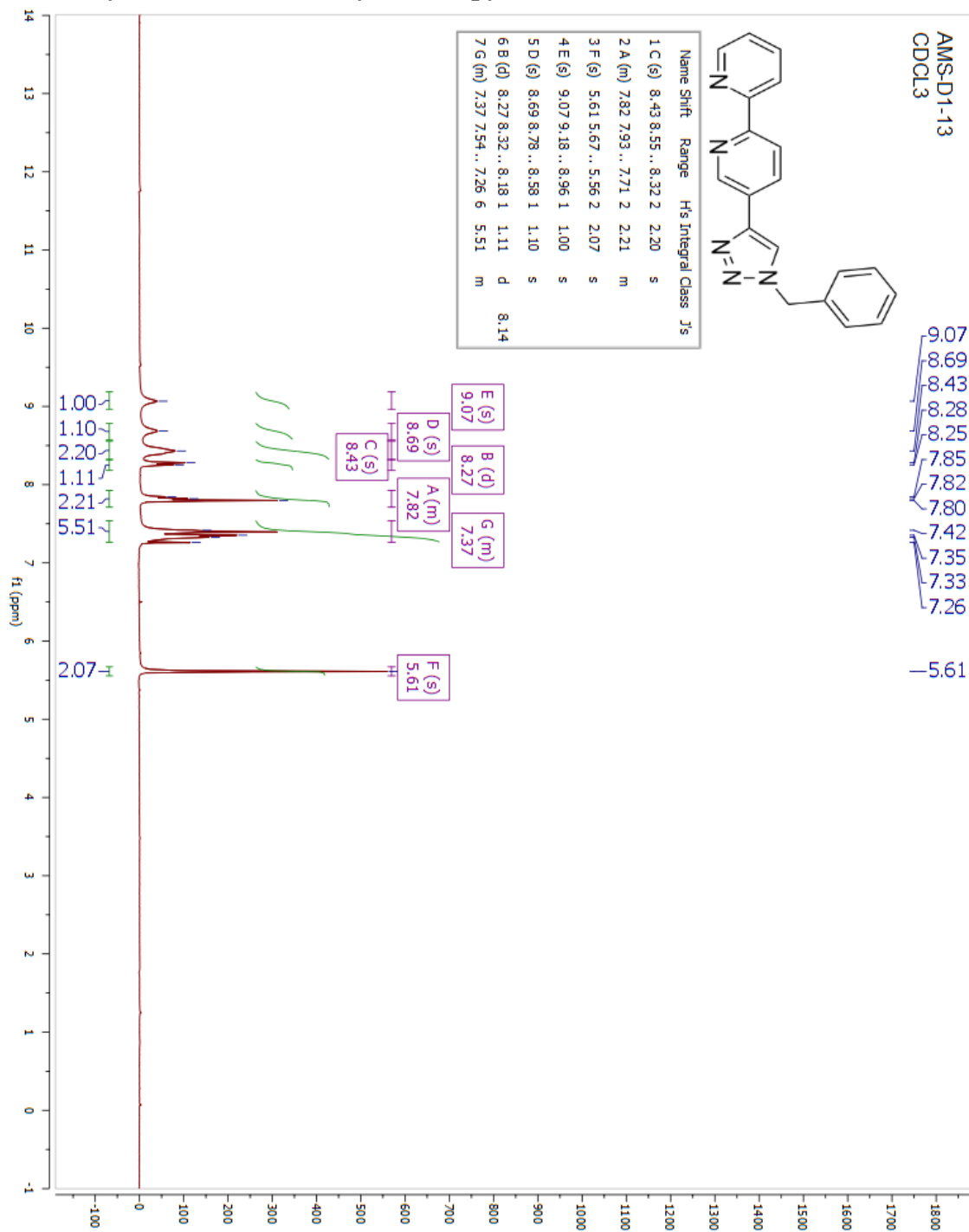


- 155.55
- 155.06
- 152.15
- 149.39
- 139.93
- 137.08
- 124.07
- 121.52
- 120.28
- 101.94
- 99.25
- 77.58
- 77.16
- 76.74
- 0.02

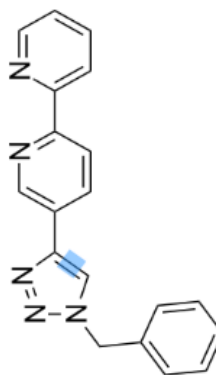
ppm	Hz	Intensity	Width
1	155.55	11738.9	632.4
2	155.06	11702.4	737.0
3	152.15	11482.3	3523.7
4	137.08	10345.5	3041.9
5	120.28	9077.6	3603.0
6	149.39	11274.4	3235.1
7	139.93	10560.1	3197.2
8	124.07	9363.3	4500.1
9	121.52	9171.1	3088.9
10	101.94	7693.4	912.6
11	1199.25	7490.4	667.5
12	77.58	5855.0	3258.5
13	77.16	5823.2	3369.8
14	76.74	5791.3	3441.9
15	-0.02	-1.8	7146.5



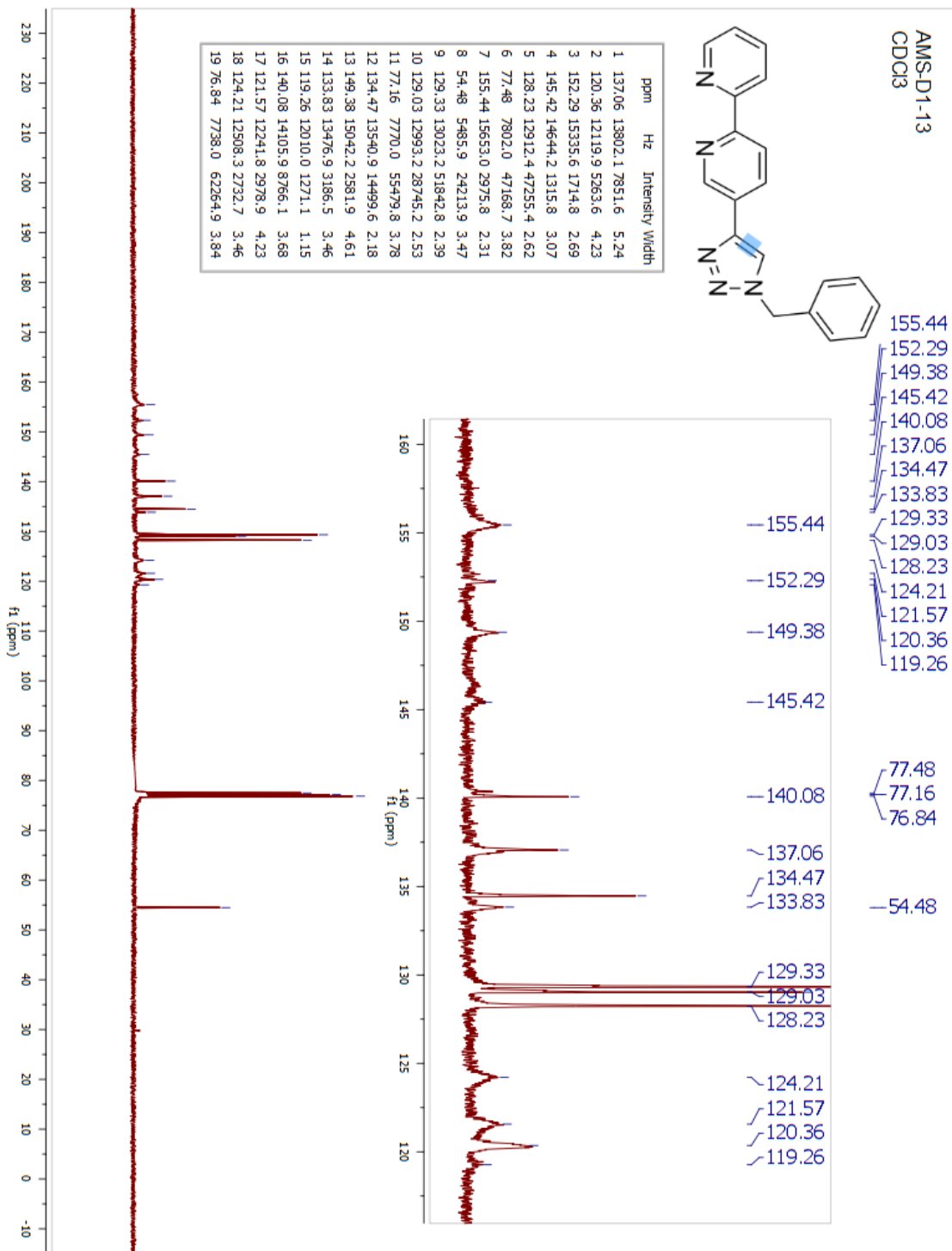
5-(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-2,2'-bipyridine (53a) :



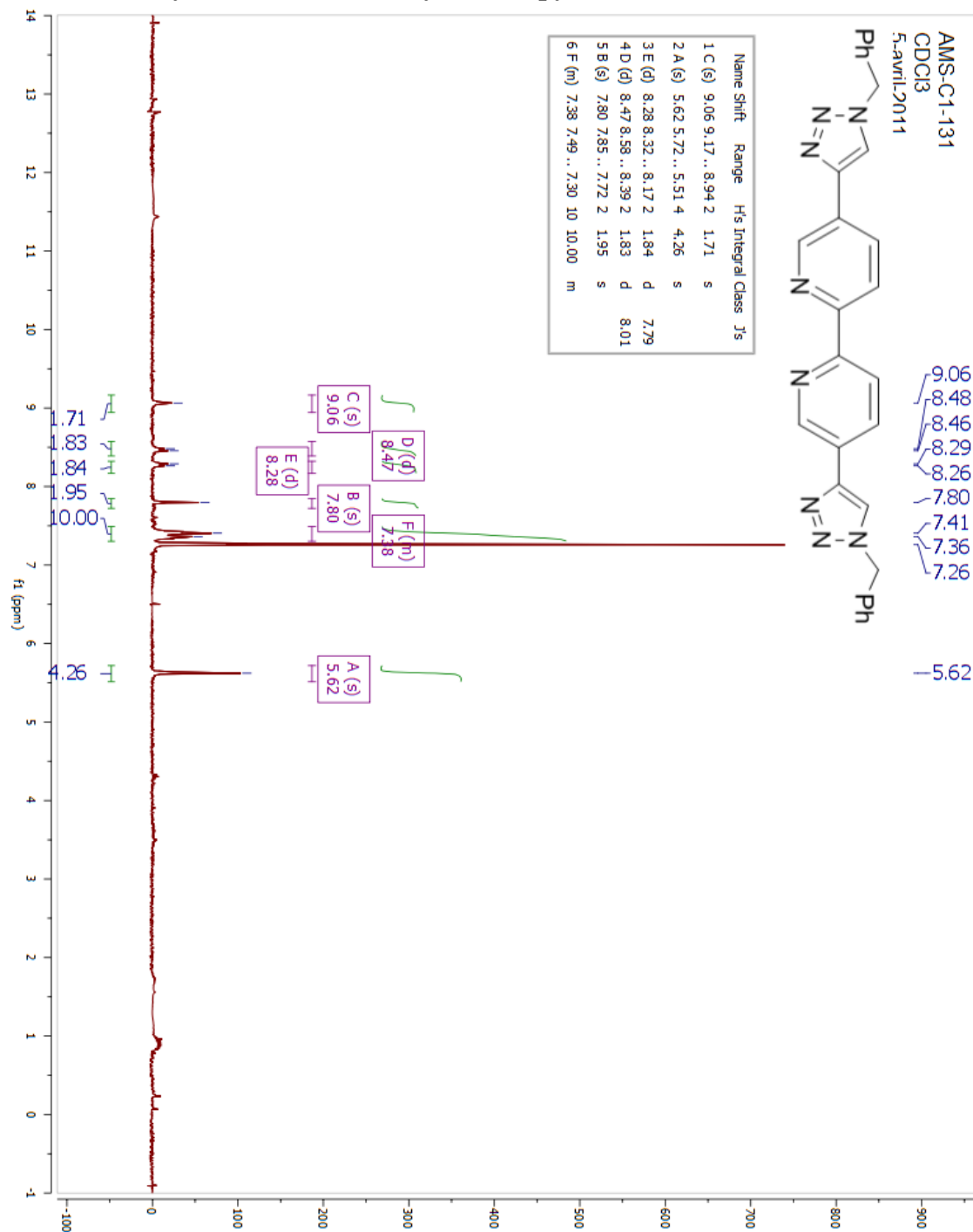
AMS-D1-13
CDCl3



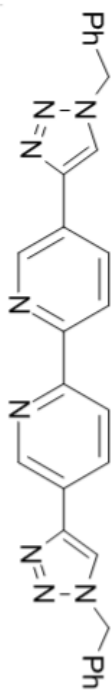
ppm	Hz	Intensity	Width
1	137.06	13802.1	7851.6
2	120.36	12119.9	5263.6
3	152.29	15335.6	1714.8
4	145.42	14644.2	1315.8
5	128.23	12912.4	47255.4
6	77.48	7802.0	47168.7
7	155.44	15653.0	2975.8
8	54.48	5485.9	24213.9
9	129.33	13023.2	51842.8
10	129.03	12993.2	28745.2
11	77.16	7770.0	55479.8
12	134.47	13540.9	14499.6
13	149.38	15042.2	2581.9
14	133.83	13476.9	3186.5
15	119.26	12010.0	1271.1
16	140.08	14105.9	8766.1
17	121.57	12241.8	2978.9
18	124.21	12508.3	2732.7
19	76.84	7738.0	62264.9



5,5'-bis(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-2,2'-bipyridine (55a):



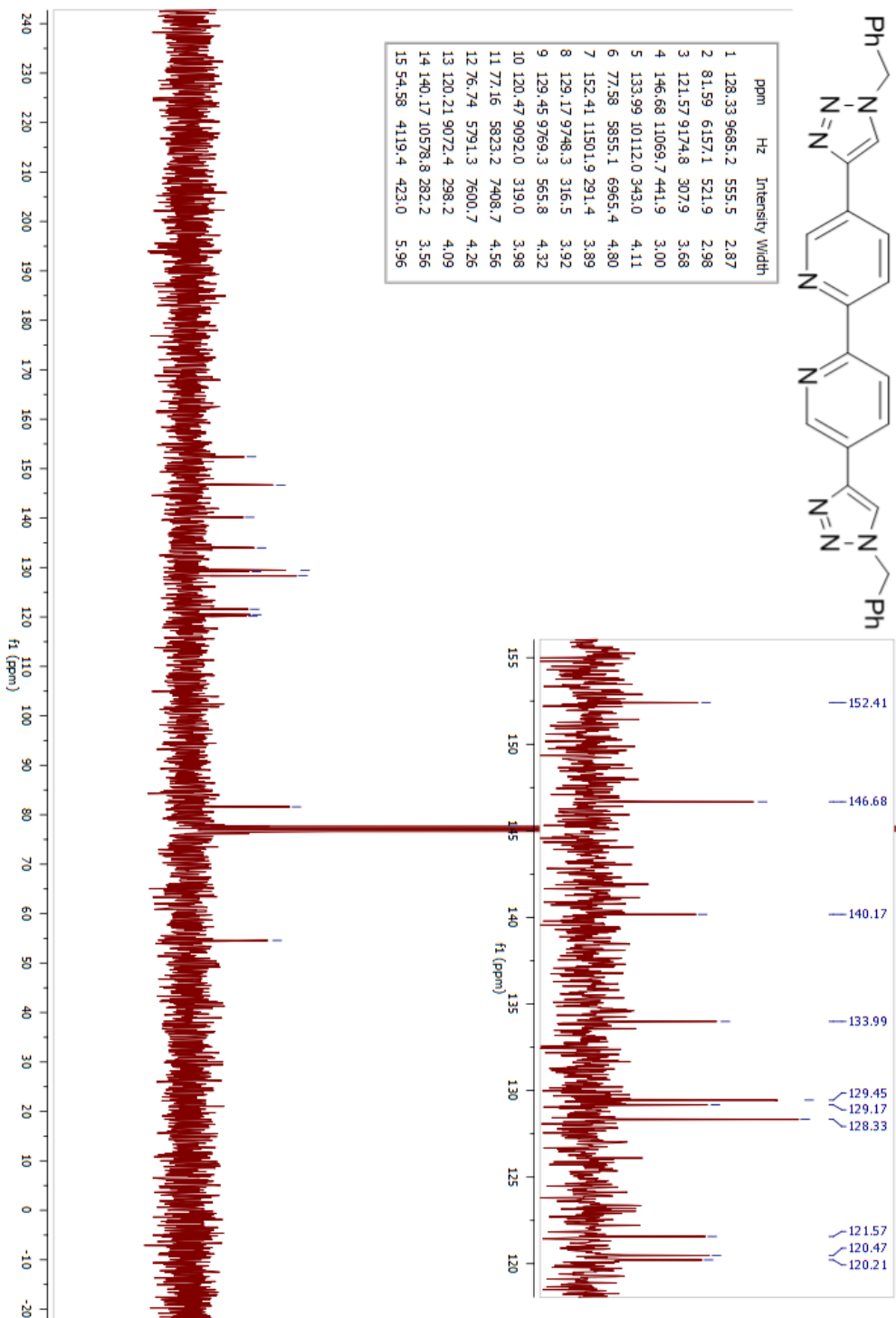
AMS-D1-35
 CDCl3
 5-avril-2011



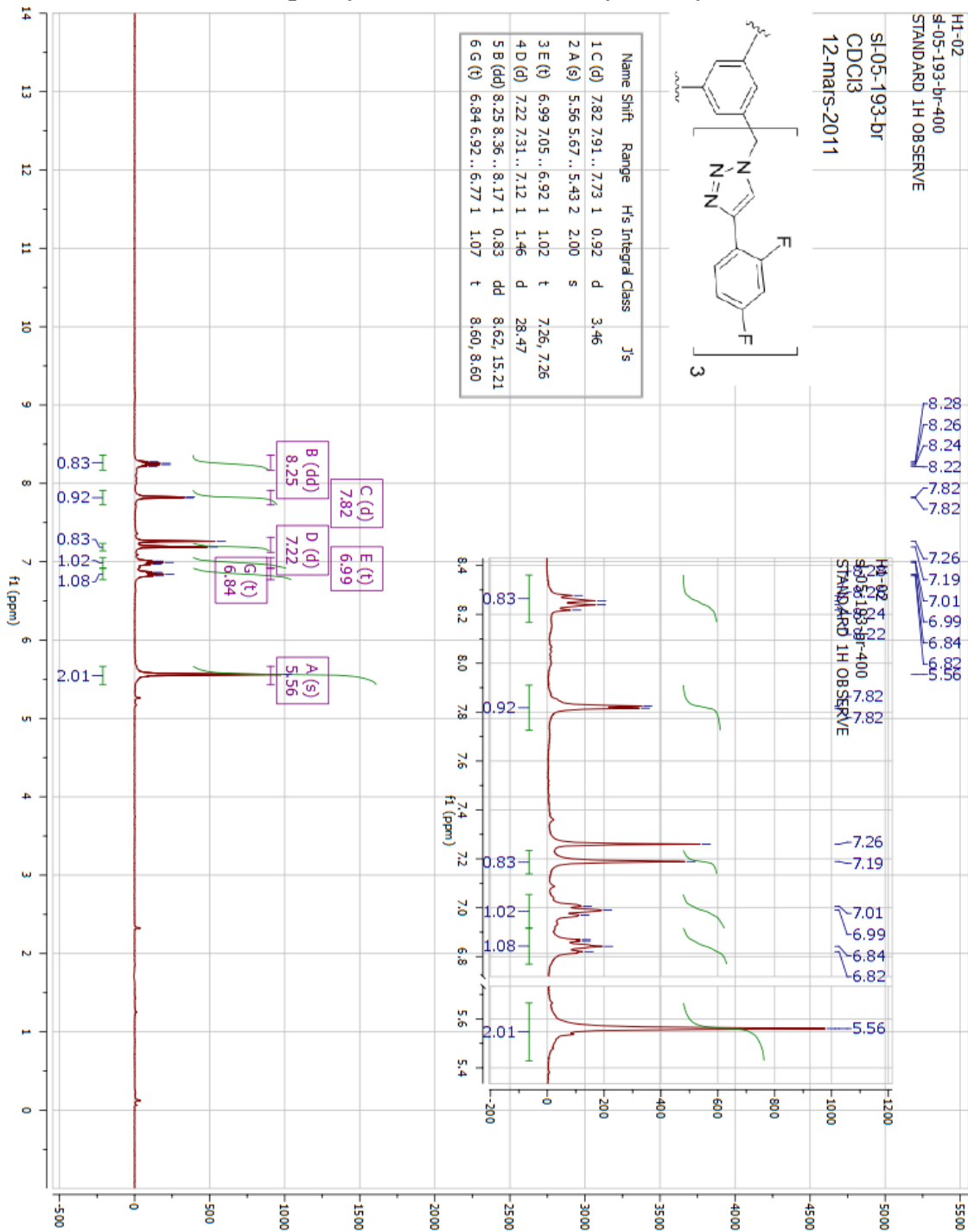
ppm	Hz	Intensity	Width
1	128.33	9685.2	555.5
2	81.59	6157.1	521.9
3	121.57	9174.8	307.9
4	146.68	11069.7	441.9
5	133.99	10112.0	343.0
6	77.58	5855.1	6965.4
7	152.41	11501.9	291.4
8	129.17	9748.3	316.5
9	129.45	9769.3	565.8
10	120.47	9092.0	319.0
11	77.16	5823.2	7408.7
12	76.74	5791.3	7600.7
13	120.21	9072.4	298.2
14	140.17	10578.8	282.2
15	54.58	4119.4	423.0

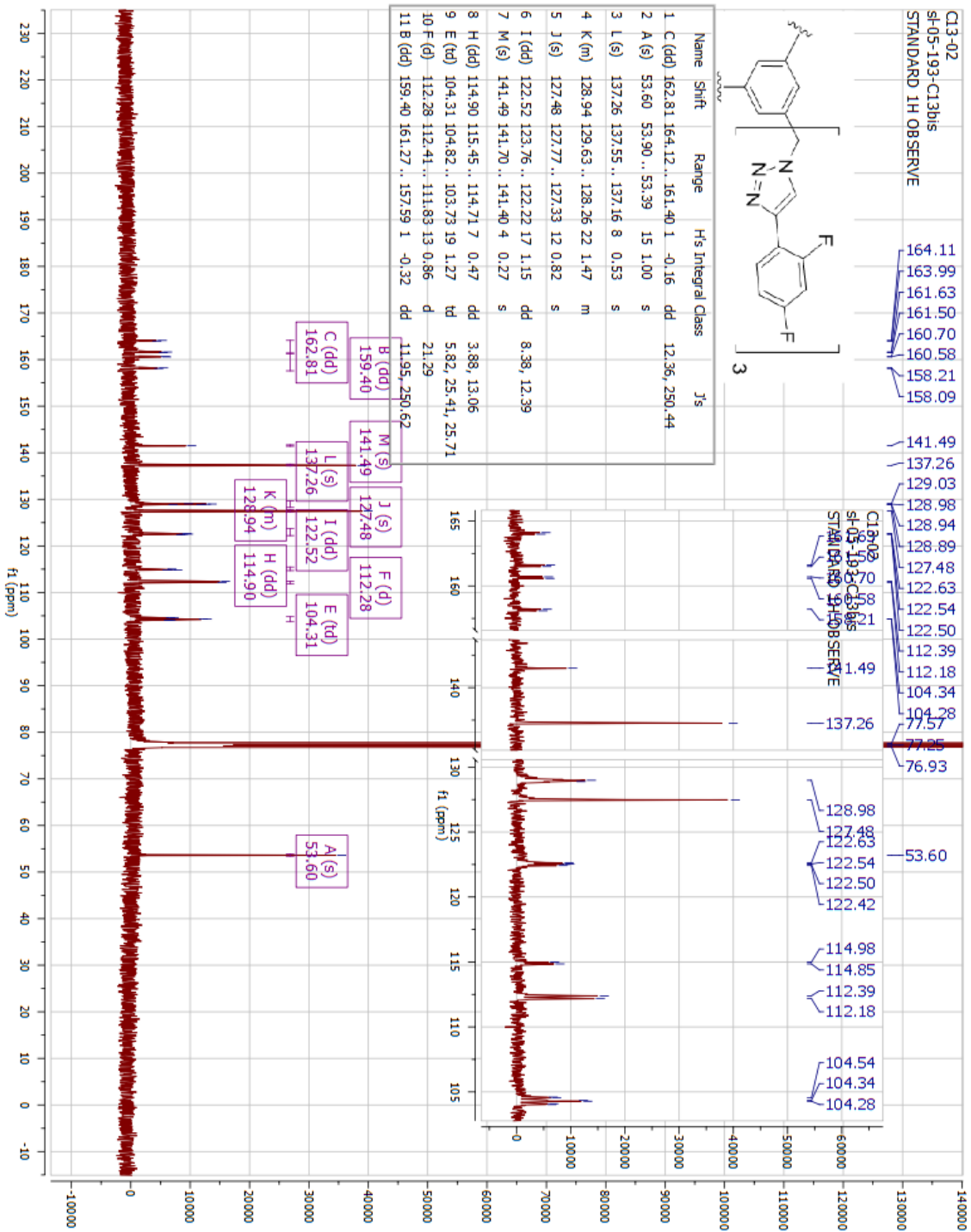
152.41
 146.68
 140.17
 133.99
 129.45
 129.17
 128.33
 121.57
 120.47
 120.21

81.59
 77.58
 77.16
 76.74
 54.58

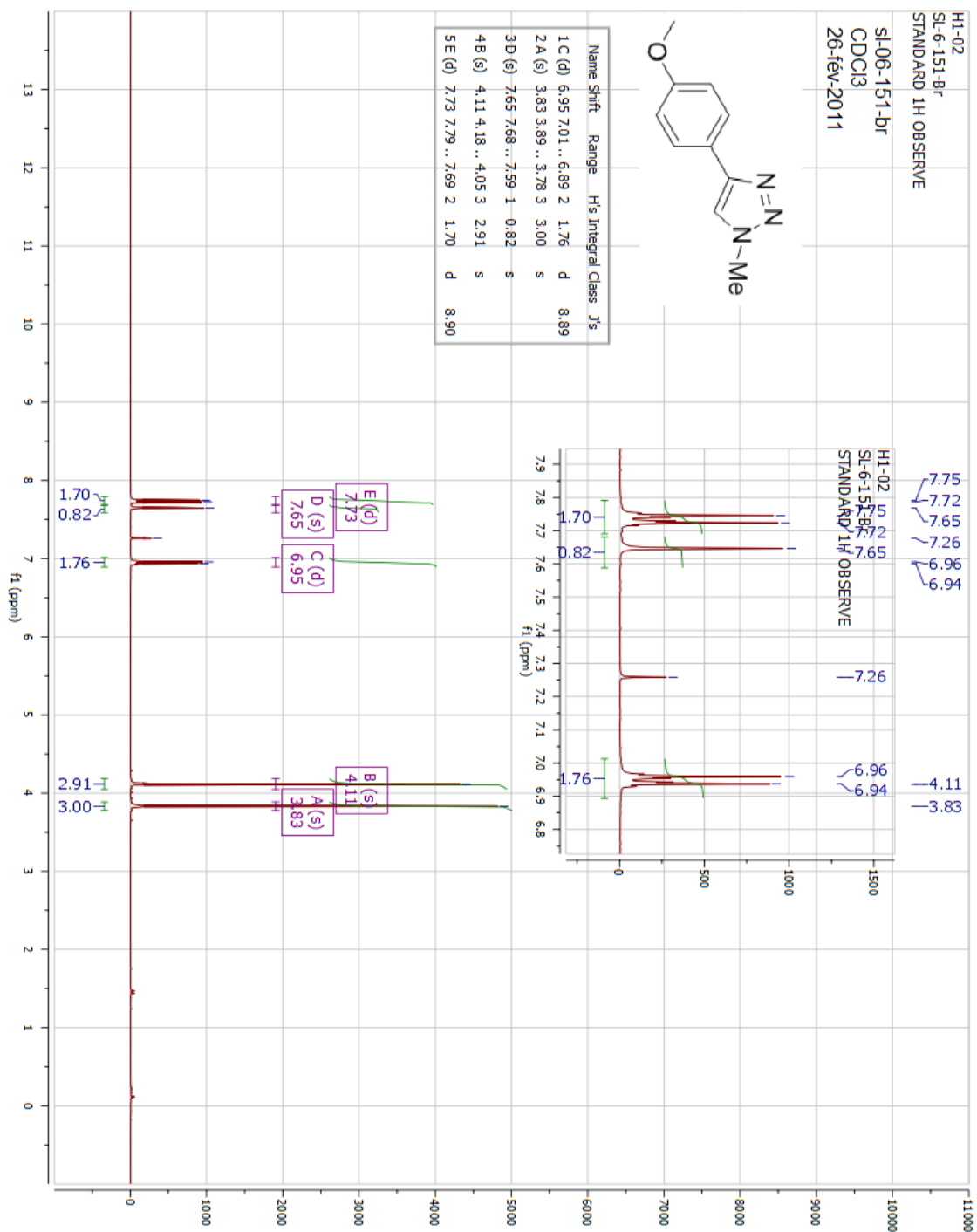


1,3,5-tris((4-(2,4-difluorophenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)benzene (57):

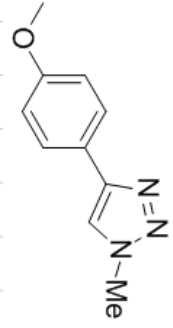




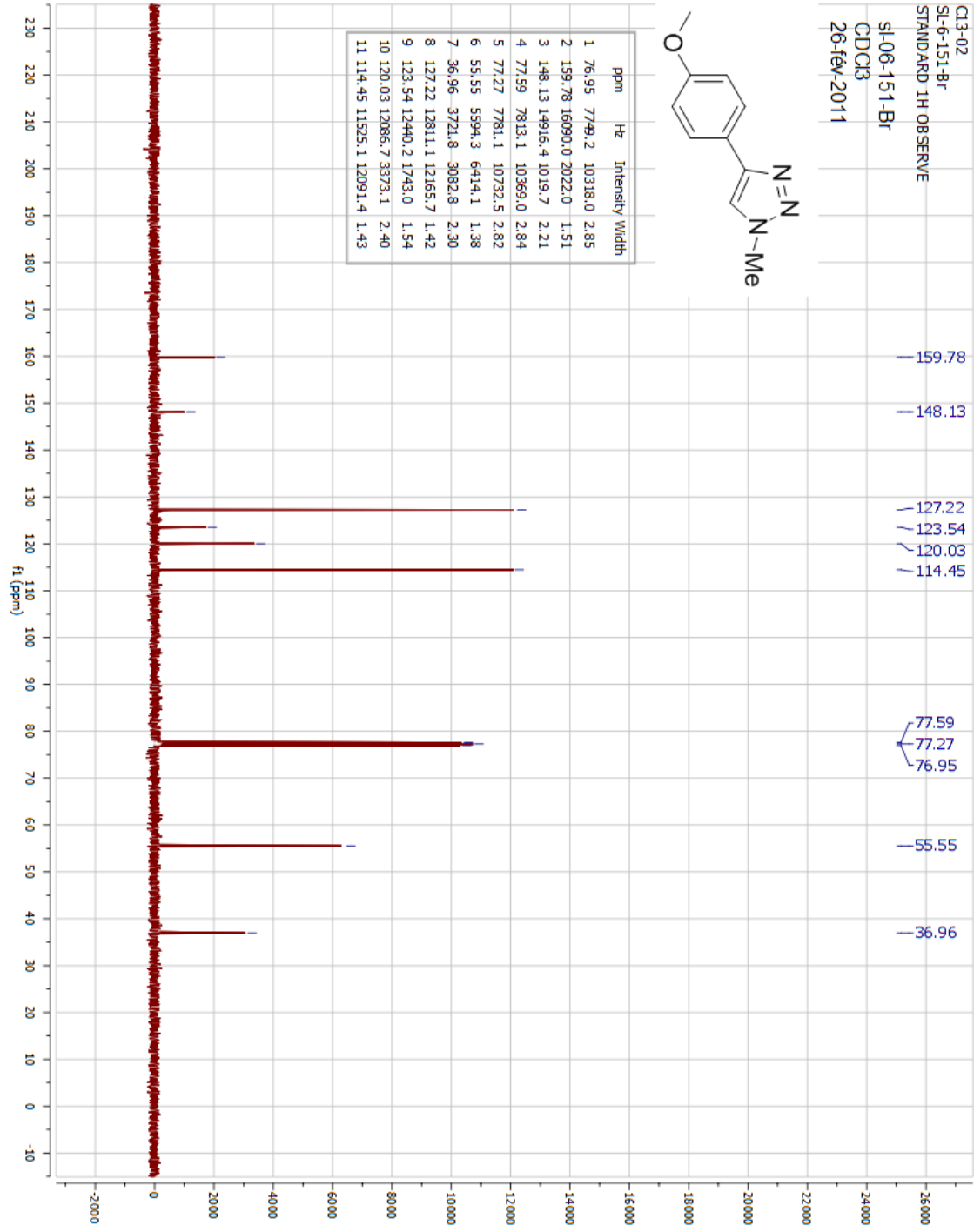
4-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-1H-1,2,3-triazole (59) :



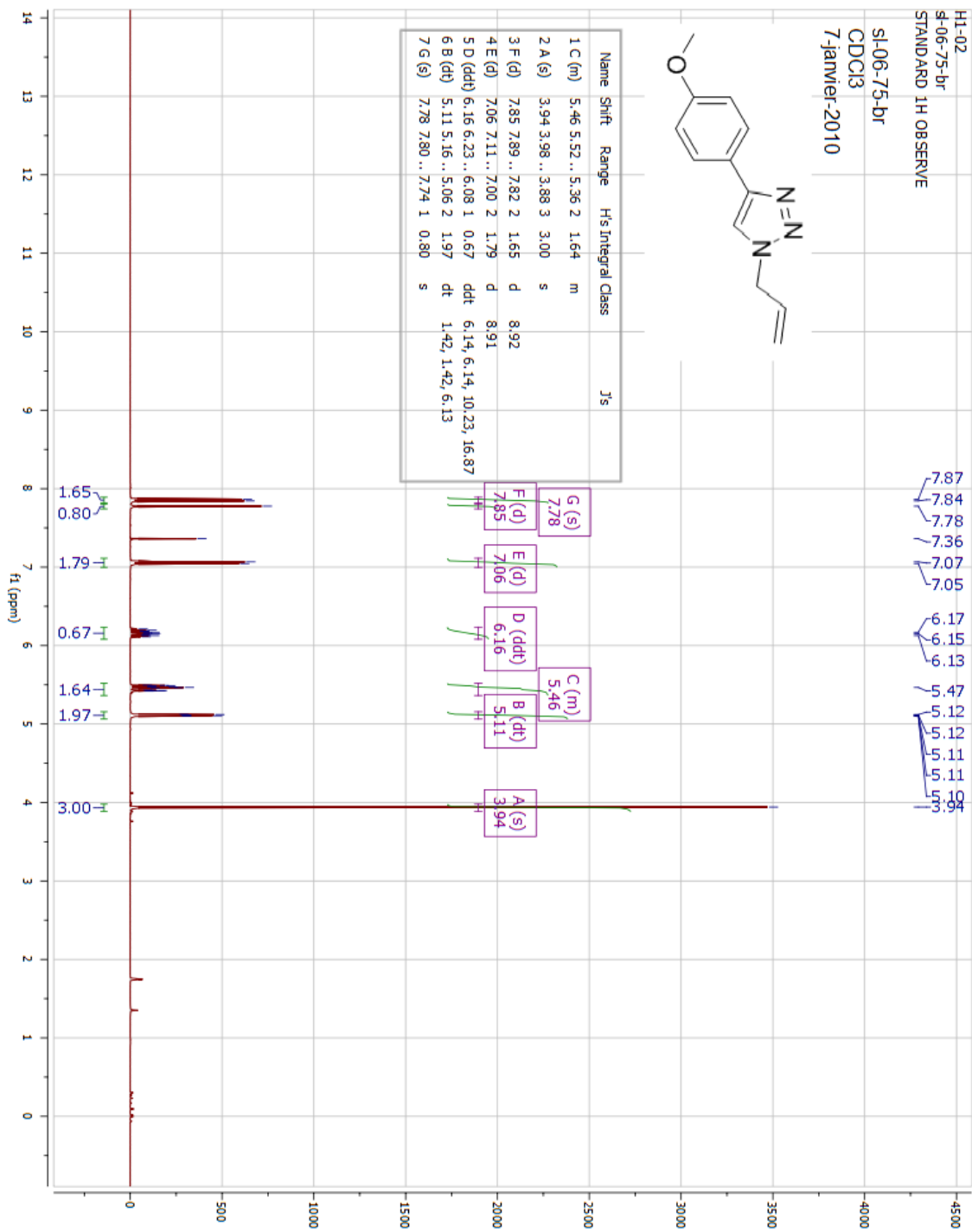
CL3-02
 SI-6-151-Bf
 STANDARD 1H OBSERVE
 SI-06-151-Bf
 CDCl3
 26-fev-2011

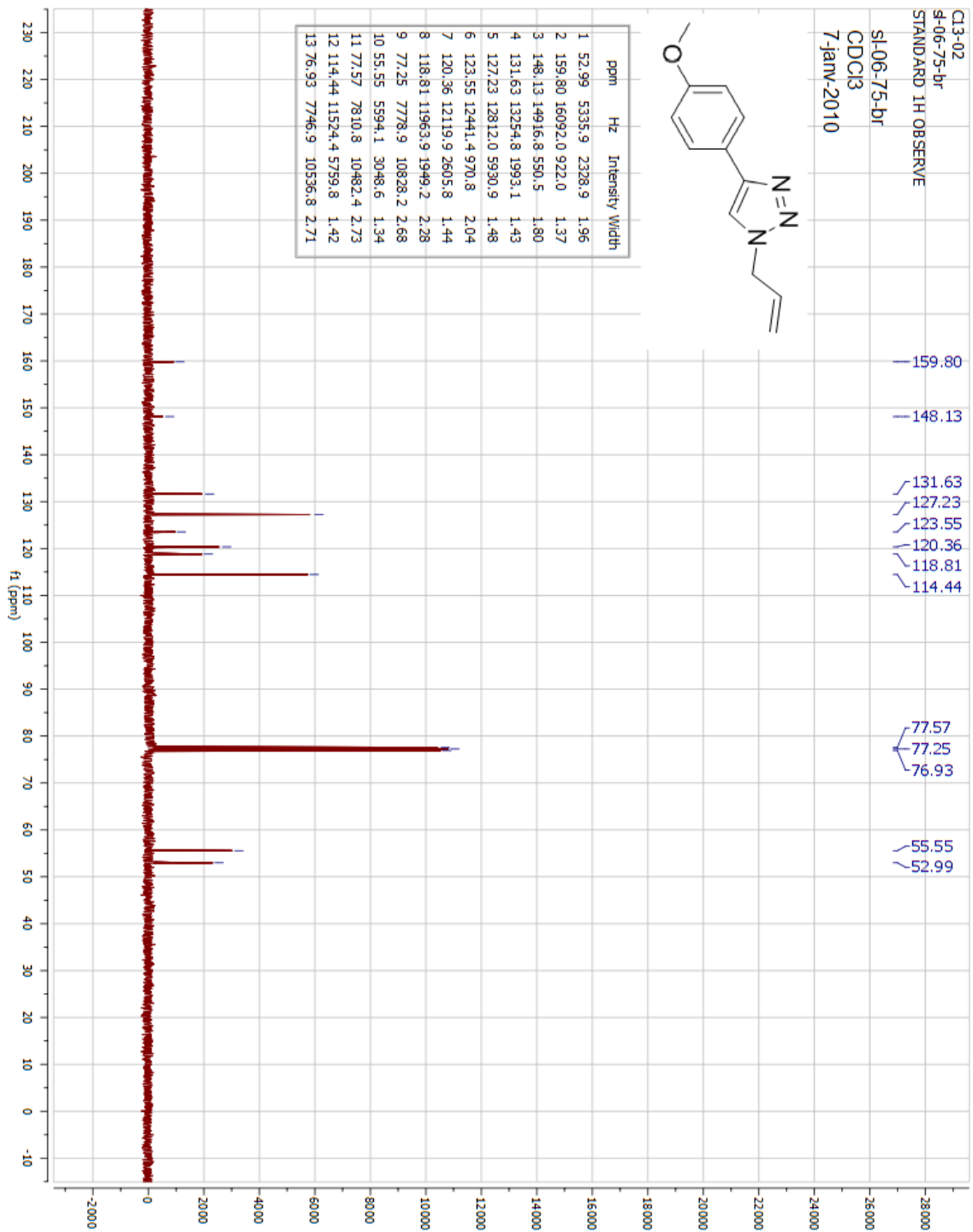


ppm	Hz	Intensity	Width
1	76.95	7749.2	10318.0
2	159.78	16090.0	2022.0
3	148.13	14916.4	1019.7
4	77.59	7813.1	10369.0
5	77.27	7781.1	10732.5
6	55.55	5594.3	6414.1
7	36.96	3721.8	3082.8
8	127.22	12811.1	12165.7
9	123.54	12440.2	1743.0
10	120.03	12086.7	3573.1
11	114.45	11525.1	12091.4

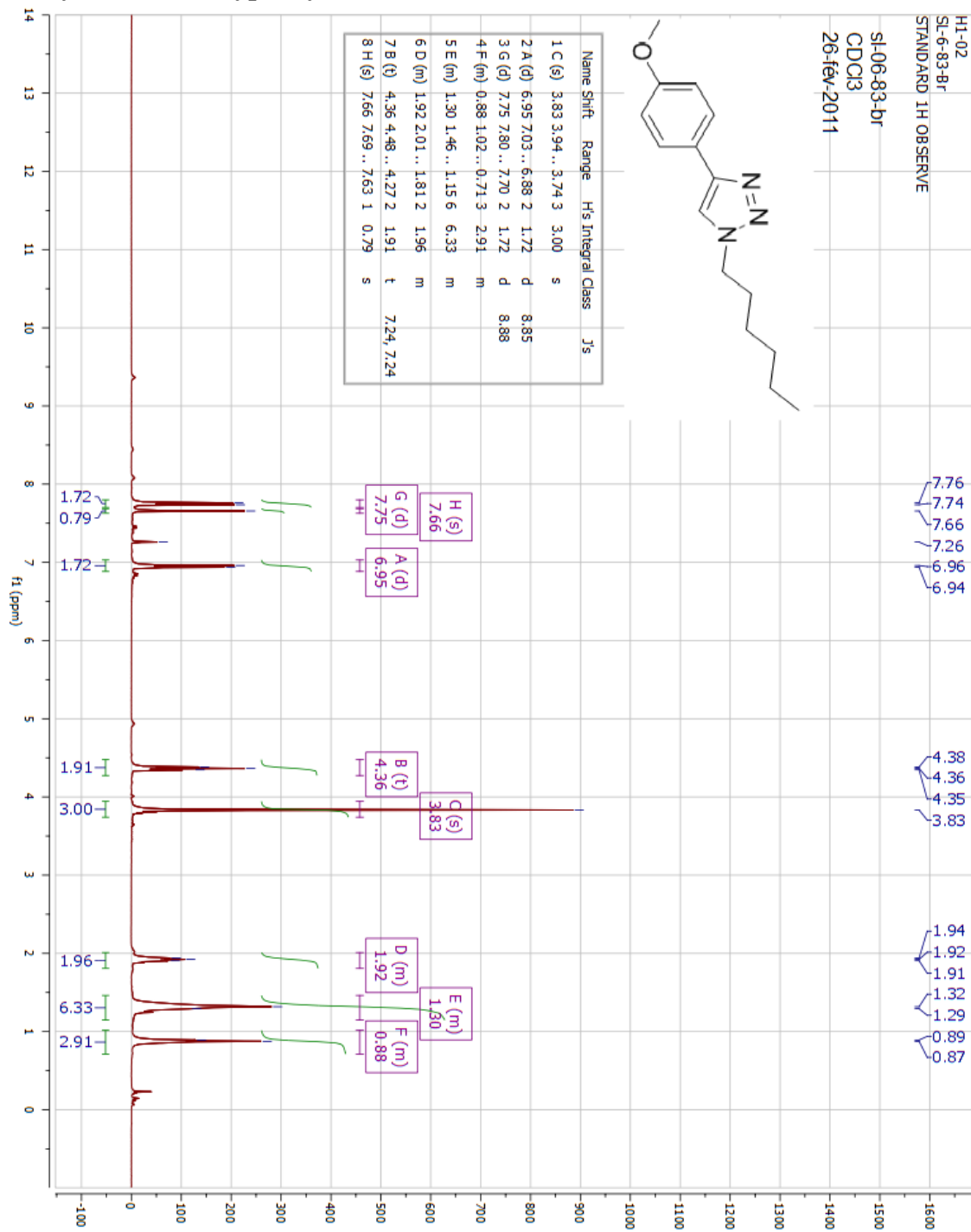


1-allyl-4-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazole (60a):

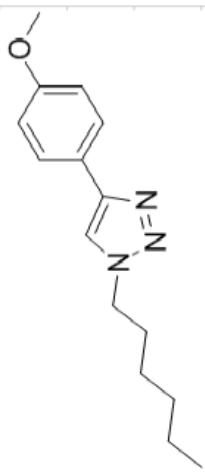




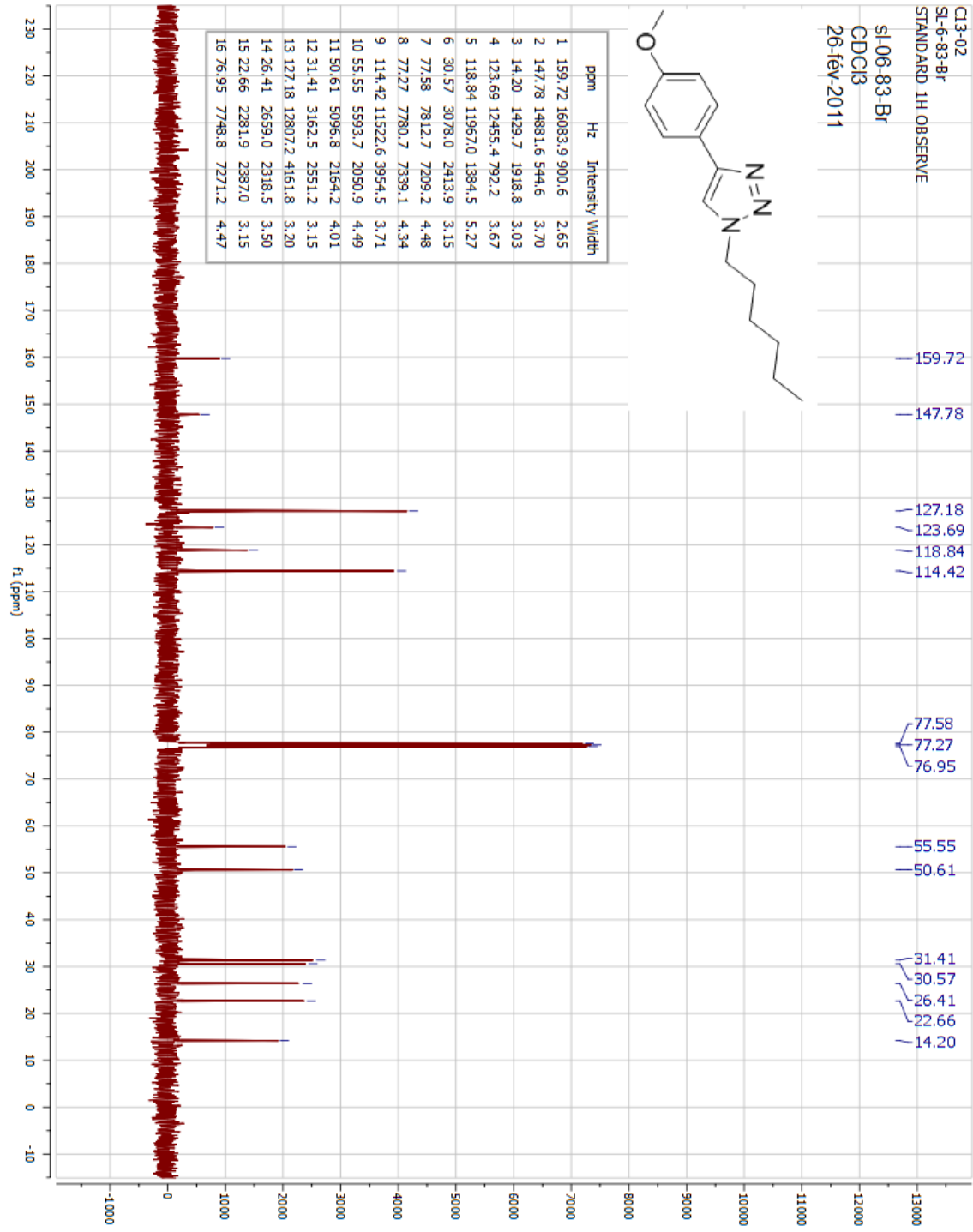
1-hexyl-4-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazole 61a):



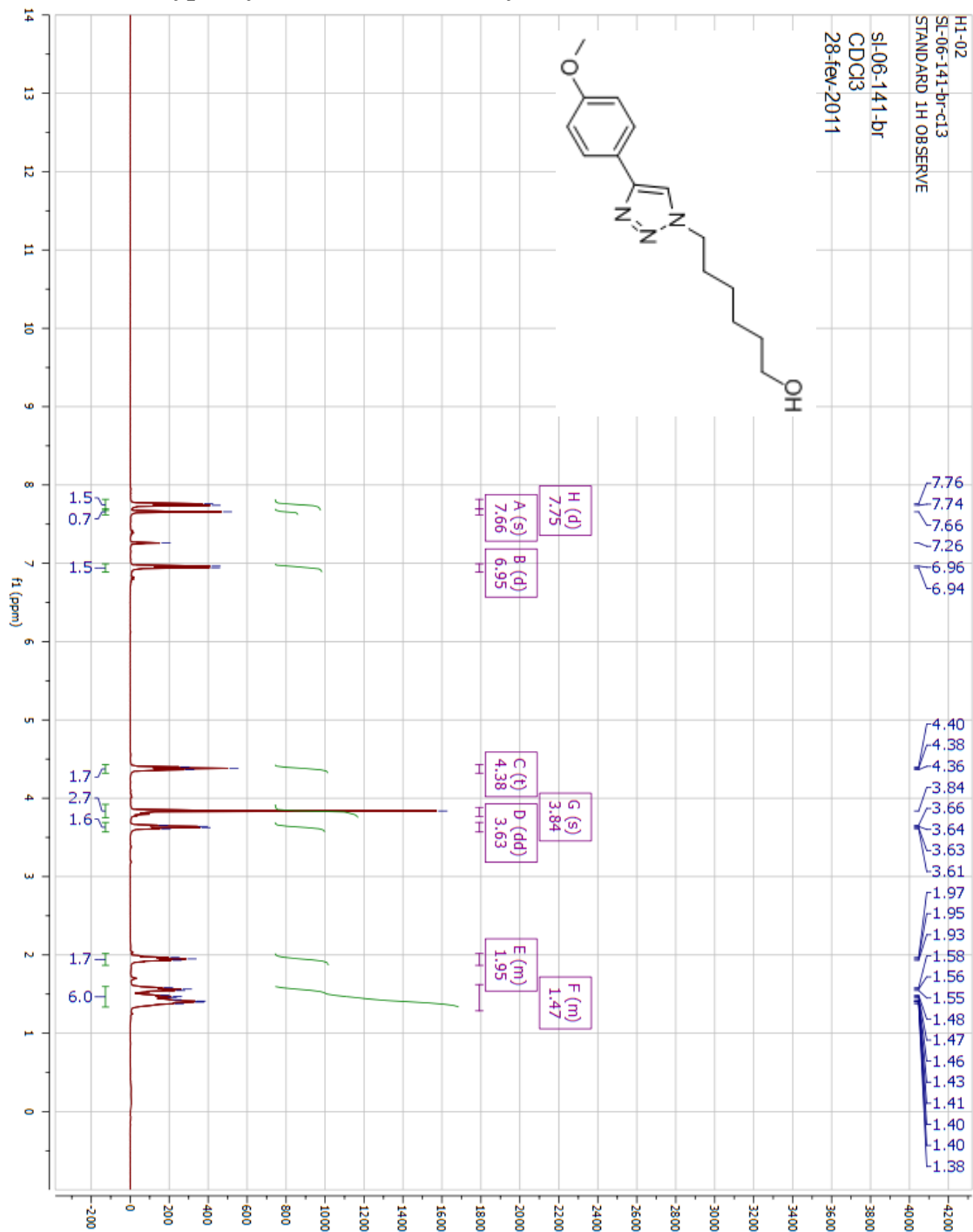
C13-02
 SI-6-83-BF
 STANDARD 1H OBSERVE
 SI-06-83-BF
 CDC13
 26-fév-2011



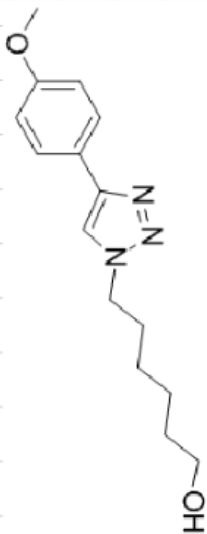
ppm	Hz	Intensity	Width
1	159.72	16083.9	900.6
2	147.78	14881.6	544.6
3	14.20	1429.7	1918.8
4	123.69	12455.4	792.2
5	118.84	11967.0	1384.5
6	30.57	3078.0	2413.9
7	77.58	7812.7	7209.2
8	77.27	7780.7	7339.1
9	114.42	11522.6	3954.5
10	55.55	5593.7	2050.9
11	50.61	5096.8	2164.2
12	31.41	3162.5	2551.2
13	127.18	12807.2	4161.8
14	26.41	2659.0	2318.5
15	22.66	2281.9	2387.0
16	76.95	7748.8	7271.2



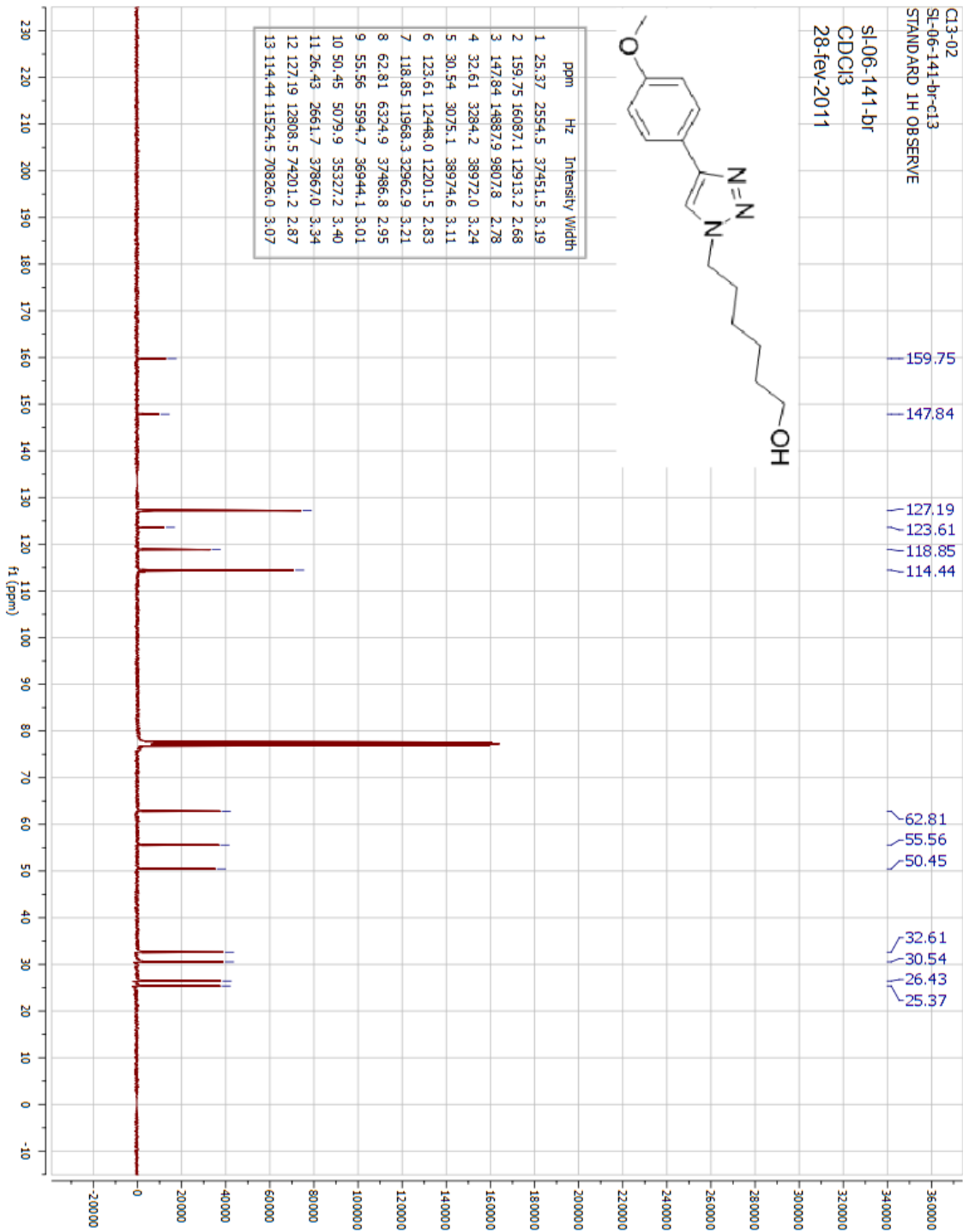
6-(4-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)hexan-1-ol (62) :



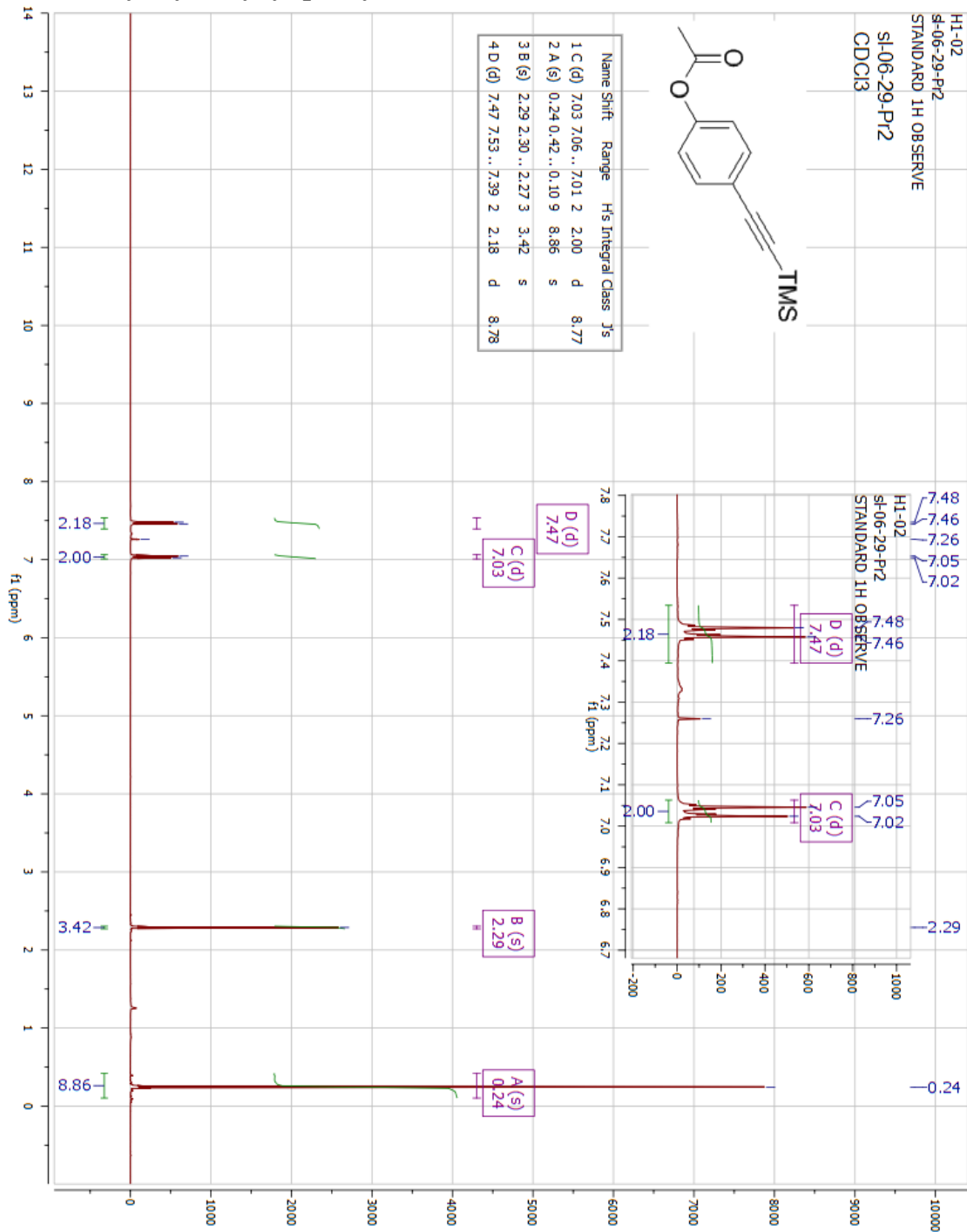
CI-3-02
 SI-06-141-br-cl3
 STANDARD 1H OBSERVE
 SI-06-141-br
 CDCI3
 28-fev-2011



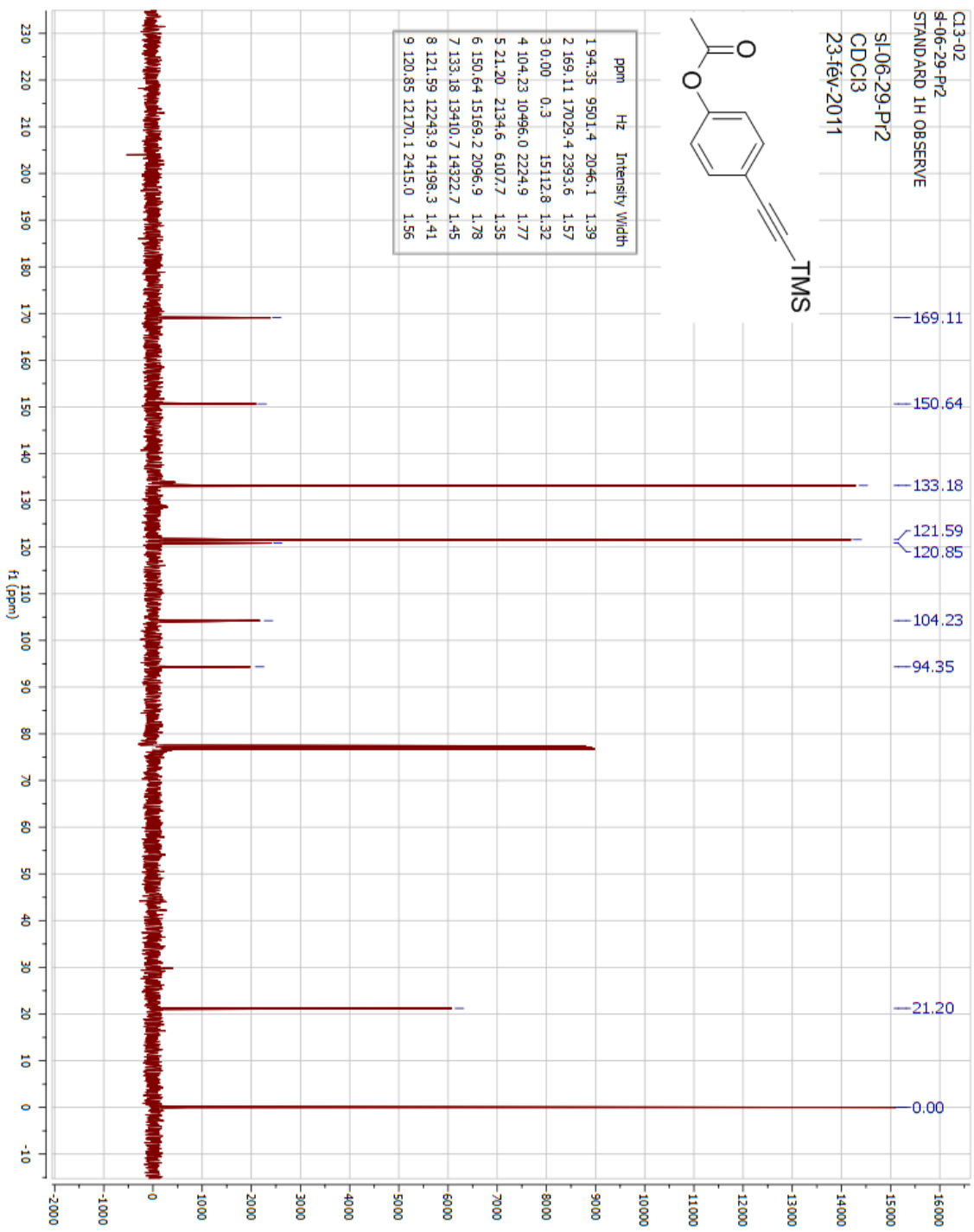
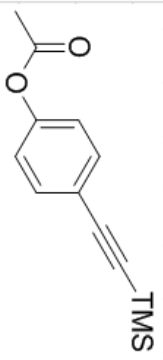
ppm	Hz	Intensity	Width
1	25.37	2554.5	3.19
2	159.75	16087.1	12913.2
3	147.84	14887.9	9807.8
4	32.61	3284.2	38972.0
5	30.54	3075.1	38974.6
6	123.61	12448.0	12201.5
7	118.85	11968.3	32962.9
8	62.81	6324.9	37486.8
9	55.56	5594.7	36944.1
10	50.45	5079.9	35327.2
11	26.43	2661.7	37867.0
12	127.19	12808.5	74201.2
13	114.44	11524.5	70826.0



4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl acetate (89):



C13-02
 8-06-29-P12
 STANDARD 1H OBSERVE
 SI-06-29-P12
 CDCl3
 23-Feb-2011



A-2.2. Caractérisation des complexes d'iridium à base d'aryl-1,2,3-triazole.

Experimental Section

General Procedures. Commercial chemicals were used as supplied. All experiments were carried out with freshly distilled anhydrous solvents obtained from a Pure Solv™ solvent purification system from Innovative Technologies except where specifically mentioned. Triethylamine (Et₃N) and diisopropylamine (iPr₂NH) were distilled over CaH₂ under a nitrogen atmosphere. Solvents employed for the Click reaction were used without further purification: these consisted of commercial lab grade methanol and deionised water, which was accessible in house. Aryltriazoles were prepared following a one-pot protocol¹²⁹ while 2-(2,4-difluorophenyl)-5-methylpyridine(dFMeppyH) was obtained via a Kröhnke condensation.²⁵⁶

All reactions were performed using standard Schlenck techniques under an inert (N₂) atmosphere, save for the Click reactions. Flash column chromatography was performed using silica gel (Silia-P from Silicycle, 60 Å, 40-63µm). Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed with silica plates with aluminum backings (250 µm with indicator F-254). Compounds were visualized under UV light. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on either a Bruker Avance spectrometer at 400 MHz and 100 MHz, respectively or a Bruker Avance spectrometer at 300 MHz and 75MHz, respectively. The following abbreviations have been used for multiplicity assignments: “s” for singlet, “d” for doublet, “t” for triplet, “m” for multiplet, and “br” for broad. Deuterated chloroform (CDCl₃) was used as the solvent of record except where noted below. Spectra were referenced to the solvent peak. Melting points (Mp) were recorded using open-end capillaries on a Meltemp melting point apparatus and are uncorrected. GC-MS samples were separated on a Shimadzu HP5-MS 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm film thickness column. Accurate mass measurements were performed on a LC-MSD-TOF instrument from Agilent Technologies in positive electrospray mode. Protonated molecular ions (M+H)⁺ were used for empirical formula confirmation. Spectra were recorded at the Université de Montréal Mass Spectrometry facility.

Synthesis of [(C[^]N)₂Ir(N[^]N)]⁺PF₆⁻ Complexes.

Method A. This protocol proceeds via isolation of the μ -dichloro bridged iridium(III) dimer described by Nonoyama¹⁵⁸ followed by its cleavage with two equivalents of ancillary N^N ligand. The desired complex was obtained as its PF₆⁻ salt after anion metathesis using NH₄PF₆. Each complex was purified by flash chromatography on silica gel using a gradient of acetone in DCM (0-10% acetone/DCM). The purified complex was redissolved in a minimum amount of MeOH and precipitated again by adding it to an NH₄PF₆ solution (10 mL; 1 g / 10 mL). The solid complex was filtered, washed with water and dried under vacuum. This protocol was used for the synthesis of **1**, **79a-b**.

Method B. This protocol *does not* require dimer isolation. The corresponding C^N ligands (0.58 mmol, 2.2 equiv.) and IrCl₃ (0.27 mmol, 1.0 equiv.) were placed in a mixture of 2-EtOEtOH and H₂O (6/1) for a concentration of ca. 0.04 M of IrCl₃. The suspension was degassed repeatedly and placed under N₂ and heated at 110°C for ca. 19 h. The corresponding N^N ligands (0.30 mmol, 1.1 equiv.) was then added and the solution was stirred at 110°C for ca. 19 h. The colored solution was left to cool to RT, diluted with water and the resulting aqueous phase was washed with portions of Et₂O. The aqueous phase was then heated to 70°C for ca. 10 min to remove trace Et₂O and then cooled to RT. To the reaction mixture was added a solution of NH₄PF₆ (10 mL, 6.13 mmol; 1 g / 10 mL) with the subsequent formation of a precipitate. Each complex was purified by flash chromatography on silica gel using a gradient of DCM in acetone (0-10%). The purified complex was redissolved in a minimum amount of MeOH and precipitated again by adding it to an NH₄PF₆ solution (10 mL; 1 g / 10 mL). The title

complex was filtered, washed with water and dried under vacuum. This protocol was used for the synthesis of **77b**, **78a-b**, **80a-b**.

(1) Iridium(III) Bis[2-phenyl-pyridine-*N,C*^{2'}]-2,2'-bipyridine Hexafluorophosphate

A yellow solid was obtained (304.7 mg, 83 %). **R_f**: 0.33 (Acetone/DCM (1/9)). **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.66 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.13 (td, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 7.92 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 7.76 (td, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 7.40 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 7.03 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H), 6.91 (td, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 2H), 6.29 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 155.8, 150.1, 148.6, 139.8, 138.1, 131.7, 130.8, 130.0, 128.0, 127.0, 126.3, 125.4, 124.8, 123.4, 122.7, 119.6. **HR-MS (C₃₂H₂₄N₄Ir⁺) Calculated**: 657.16247; **Experimental**: 657.16195. The characterization generally matches that found in the literature.¹⁴

(77b) Iridium(III) Bis[2-phenyl-pyridine-*N,C*^{2'}]-4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine Hexafluorophosphate

A yellow solid was obtained (228.8 mg, 76 %). **R_f**: 0.50 (DCM). **Mp**: 219 °C. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.37 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.75 (dt, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2H), 7.66 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 2H), 7.60 (dd, *J* = 5.1, 0.7 Hz, 2H), 7.38 (dd, *J* = 5.9, 1.9 Hz, 2H), 7.08 (ddd, *J* = 7.3, 5.9, 1.4 Hz, 2H), 7.00 (td, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 6.89 (td, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 2H), 6.29 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 1.42 (s, 18H). **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 167.8, 164.0, 155.9, 151.0, 149.9, 149.3, 143.9, 138.2, 131.9, 130.8, 125.5, 124.8, 123.7, 122.6, 121.8, 119.6, 35.9, 30.5. **HR-MS (C₄₀H₄₀N₄Ir⁺) Calculated**: 769.28767; **Experimental**: 769.28811. The characterization generally matches that found in the literature.⁸⁸

(78a). Iridium(III) Bis[1'-phenyl-1,2,3-triazolato-*N,C*^{2'}]-2,2'-bipyridine Hexafluorophosphate

A yellow solid was obtained (58.3 mg, 40 %). **R_f**: 0.52 (Acetone/DCM (1/9)). **Mp**: 182 °C. **¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm)**: 8.46 (dt, *J* = 8.1, 1.2 Hz, 2H), 8.17 – 8.05 (m, 4H), 7.55 – 7.44 (m, 4H), 7.43 – 7.35 (m, 4H), 7.25 – 7.16 (m, 2H), 6.99 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 6.85 (td, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 6.25 (ddd, *J* = 7.5, 1.1, 0.5 Hz, 2H), 5.46 (d, *J* = 1.9 Hz, 4H). **¹³C NMR (75 MHz,) δ (ppm)**: 158.1, 157.5, 152.2, 147.0, 140.0, 136.7, 135.4, 133.4, 130.0, 129.7, 129.2, 128.8, 128.3, 124.6, 123.6, 123.4, 120.8, 56.1. **HR-MS (C₄₀H₃₂N₈Ir⁺) Calculated: 817.23737; Experimental: 817.2382.**

(78b). Iridium(III) Bis[1'-phenyl-1,2,3-triazolato-*N,C*^{2'}]-4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine Hexafluorophosphate

A yellow solid was obtained (228.5 mg, 63 %). **R_f**: 0.9 (DCM). **Mp**: 245 °C. **¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm)**: 8.45 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 8.12 (s, 2H), 7.98 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.51 (dd, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 7.48 (dd, *J* = 5.9, 2.0 Hz, 2H), 7.43 – 7.33 (m, 4H), 7.29 – 7.14 (m, 4H), 6.98 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 6.84 (td, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 6.24 (dd, *J* = 7.5, 0.6 Hz, 2H), 5.47 (s, 4H), 1.43 (s, 18H). **¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ (ppm)**: 164.7, 158.1, 157.4, 151.6, 147.5, 136.6, 135.4, 133.4, 129.9, 129.7, 129.2, 128.8, 125.3, 123.5, 123.4, 121.8, 120.8, 105.7, 56.1, 36.4, 30.4. **HR-MS (C₄₈H₄₈N₈Ir⁺) Calculated: 929.36257; Experimental: 929.36251.**

(79a) Iridium(III) Bis[2-(2,4-difluorophenyl)-5-methylpyridine-*N,C*^{2'}]-2,2'-bipyridine Hexafluorophosphate

A yellow solid was obtained (162.6 mg, 68 %). **R_f**: 0.43 (Acetone/DCM (1/9)). **Mp**: 215 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.29 – 8.15 (m, 4H), 7.93 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.50 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H), 6.62 – 6.51 (m, 2H), 5.65 (dd, *J* = 8.3, 2.4 Hz, 2H), 2.18 (s, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ (ppm)**: 165.7 (d, *J* = 12.2 Hz), 163.6 (d, *J* = 12.5 Hz), 162.1 (dd, *J* = 33.5, 9.6 Hz), 160.1 (d, *J* = 12.8 Hz), 156.6 (s), 154.7 (d, *J* = 5.3 Hz), 151.8 (s), 150.0 (s), 141.1 (s), 140.6 (s), 135.5 (s), 129.5 (s), 125.9 (s), 124.1 (d, *J* = 19.5 Hz), 114.7 (d, *J* = 17.6 Hz), 99.5 (t, *J* = 27.1 Hz), 18.1 (s). **HR-MS (C₃₄H₂₄N₄F₄Ir⁺) Calculated:** 757.15608; **Experimental:** 757.15793.

(79b) Iridium(III) Bis[2-(2,4-difluorophenyl)-5-methylpyridine-*N*,*C*^{2'}]-4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine Hexafluorophosphate

A yellow solid was obtained (275.7 mg, 57 %). **R_f**: 0.33 (DCM). **Mp**: 359 (dec.) °C. **¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm)**: 8.52 (d, *J* = 1.9 Hz, 4H), 8.22 (dd, *J* = 8.5, 1.7 Hz, 4H), 7.89 (d, *J* = 5.9 Hz, 4H), 7.76 (dd, *J* = 8.5, 1.8 Hz, 4H), 7.54 (dd, *J* = 5.9, 2.0 Hz, 4H), 7.38 – 7.33 (m, 3H), 6.68 (ddd, *J* = 12.6, 9.4, 2.4 Hz, 4H), 5.75 (dd, *J* = 8.7, 2.4 Hz, 3H). **¹³C NMR (101 MHz, CD₃CN) δ (ppm)**: 165.3 (s), 164.0 – 162.4 (m), 162.1 (d, *J* = 7.3 Hz), 160.6 (d, *J* = 13.0 Hz), 156.5 (s), 155.4 (d, *J* = 6.4 Hz), 151.2 (s), 149.9 (s), 141.0 (s), 135.4 (s), 129.0 (dd, *J* = 4.3, 2.9 Hz), 126.3 (s), 124.0 (d, *J* = 19.5 Hz), 123.3 (s), 114.6 (dd, *J* = 17.6, 2.9 Hz), 99.3 (t, *J* = 26.3 Hz), 36.5 (s), 30.4 (s), 18.1 (s). **HR-MS (C₄₂H₄₀N₄F₄Ir⁺) Calculated:** 869.28128; **Experimental:** 869.28462. The characterization generally matches that found in the literature.¹⁵⁹

(80a). Iridium(III) Bis[1'-(4',6'-difluorophenyl)-1,2,3-triazolato-*N,C*^{2'}]-2,2'-bipyridine Hexafluorophosphate

A yellow solid was obtained (185.6 mg, 64 %). **R_f**: 0.45 (Acetone/DCM (1/9)). **Mp**: 183 °C. **¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm)**: 8.47 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.21 – 8.08 (m, 4H), 7.56 – 7.46 (m, 2H), 7.36 (dd, *J* = 7.3, 2.9 Hz, 4H), 7.24 – 7.12 (m, 2), 6.75 – 6.61 (m, 2H), 5.78 (dd, *J* = 8.9, 1.8 Hz, 2H), 5.49 (s, 4H). **¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ (ppm)**: 165.6 (d, *J* = 11.7 Hz), 162.2 (d, *J* = 10.6 Hz), 160.0 (d, *J* = 12.4 Hz), 157.3 (s), 156.6 (d, *J* = 12.8 Hz), 153.2 (s), 152.6 (s), 150.9 (d, *J* = 4.9 Hz), 140.6 (s), 135.2 (s), 129.9 (d, *J* = 13.5 Hz), 128.7 (d, *J* = 7.3 Hz), 124.8 (s), 122.7 (s), 115.8 (d, *J* = 18.5 Hz), 105.7(s), 98.9 (t, *J* = 25.5 Hz), 56.3 (s). **HR-MS (C₄₀H₂₈N₈F₄Ir⁺) Calculated**: 889.19968; **Experimental**: 889.19969.

(80b). Iridium(III) Bis[1'-(4',6'-difluorophenyl)-1,2,3-triazolato-*N,C*^{2'}]-4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine Hexafluorophosphate

A yellow solid was obtained (513.7 mg, 44 %). **R_f**: 0.20 (Et₃N/DCM/Hexanes (4/48/48)). **Mp**: 236 °C. **¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ (ppm)**: 8.44 (d, *J* = 1. Hz, 2H), 8.17 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.48 (dd, *J* = 5.9, 2.0 Hz, 2H), 7.41 – 7.28 (m, 4H), 7.19 (dd, *J* = 6.4, 3.2 Hz, 2H), 6.66 (td, *J* = 9.9, 2.2 Hz, 2H), 5.77 (dd, *J* = 8.9, 2.2 Hz, 2H), 5.49 (s, 4H). **¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ (ppm)**: 165.56 (d, *J* = 11.1 Hz), 165.3 (s), 162.2 (d, *J* = 10.8 Hz), 160.0 (d, *J* = 13.1 Hz), 157.2 (s), 156.6 (d, *J* = 12.7 Hz), 153.2 (s), 152.0 (s), 151.4 (d, *J* = 3.9 Hz), 135.2 (s), 129.8 (d, *J* = 10.7 Hz), 125.5 (s), 122.7 (s), 122.0 (s), 115.7 (d, *J* = 18.3 Hz), 98.8 (t, *J* = 25.6 Hz), 56.3 (s), 36.4

(s), 30.4 (s). **HR-MS** ($C_{48}H_{44}N_8F_4Ir^+$) **Calculated:** 1001.32488; **Experimental:** 1001.32511.

X-ray crystallography. The crystals for **78a**, **80a** were grown by slow evaporation of a dichloromethane/acetone solvent mixture while crystals for **79b** were grown from a chloroform solution. One single crystal of 0.30 mm X 0.20 mm X 0.05 mm for **78a**, one single crystal of 0.20 mm X 0.30 mm X 0.30 mm for **80a** and one single crystal of 0.20 mm X 0.30 mm X 0.70 mm for **79b** were each individually mounted using a glass fiber on the goniometer. Data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 automatic diffractometer at the Université de Sherbrooke using omega scans at 198(2) K. The DIFRAC²¹³ program was used for centering, indexing, and data collection. One standard reflection was measured every 100 reflections, no intensity decay was observed during data collection. The data were corrected for absorption by empirical methods based on psi scans and reduced with the NRCVAX²¹⁴ programs. They were solved using SHELXS-97²¹⁵ and refined by full-matrix least squares on F2 with SHELXL-97.²¹⁵ The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were placed at idealized calculated geometric position and refined isotropically using a riding model. A summary of the refinement parameters and the resulting factors for **78a**, **80a** and **79b** is given in **Tableau A- 12**.

Density Functional Theory (DFT) Calculations. Calculations were performed with Gaussian 09²⁵⁷ at the Université de Sherbrooke with Mammouth super computer supported by le Réseau Québécois de Calculs de Haute Performances. The DFT²¹⁸⁻²²¹ and TD-DFT²³⁴⁻²³⁶ were calculated with the B3LYP²²²⁻²²⁴ method; excited-state triplet geometries were calculated using the unrestricted B3LYP method (UB3LYP). The 3-

21G*²²⁵⁻²³⁰ basis set was used for C, H and N, and the VDZ (valence double ζ) with SBKJC effective core potential^{134,229,231-233} basis set was used for Iridium. The predicted phosphorescence wavelengths were obtained by energy differences between the Triplet and Singlet optimized states.¹⁸ The energy, oscillator strength and related MO contributions for the 100 lowest singlet-singlet excitations were obtained from the TD-DFT/Singlets output file. The calculated absorption spectra was visualized with gausssum 2.1 (fwhm: 1000 cm⁻¹).²³⁷

Photophysical Characterization. All samples were prepared in either HPLC grade acetonitrile (ACN) or a mixture of spectroscopic grade methanol (MeOH) and ethanol (EtOH), with concentrations on the order of 25 μ M. Absorption spectra were recorded at room temperature and at 77 K in a 1.0 cm capped quartz cuvette and an NMR tube, respectively using a Shimadzu UV-1800 double beam spectrophotometer. Molar absorptivity determination was verified by linear least squares fit of values obtained from at least three independent solutions at varying concentrations with absorptions ranging from (0.01-2.6 M). Steady-state emission spectra were obtained by exciting at the longest wavelength absorption maxima using a Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer equipped with double monochromators and a photomultiplier tube detector (Hamamatsu model R955). Emission quantum yields were determined using the optically dilute method.²¹⁶ A stock solution for each complex with an absorbance of ca. 0.5 was prepared and then four dilutions were obtained with dilution factors of 40, 20, 13.3 and 10 resulting in optical dilution absorbances of ca. 0.013, 0.025, 0.038 and 0.05, respectively. The Beer-Lambert law was assumed to remain linear at the concentrations of the solutions. The emission spectra were then measured after the solutions were

rigorously degassed with solvent-saturated nitrogen gas (N₂) for 20 minutes prior to spectrum acquisition using septa-sealed quartz cells from Starna. For each sample, linearity between absorption and emission intensity was verified through linear regression analysis and additional measurements were acquired until the Pearson regression factor (R²) for the linear fit of the data set surpassed 0.9. Individual relative quantum yield values were calculated for each solution and the values reported represent slope obtained from the linear fit of these results. The equation $\Phi_s = \Phi_r(A_r/A_s)(I_s/I_r)(n_s/n_r)^2$ was used to calculate the relative quantum yield of the sample, where Φ_r is the absolute quantum yield of the reference, n is the refractive index of the solvent, A is the absorbance at the excitation wavelength, and I is the integrated area under the corrected emission curve. The subscripts s and r refer to the sample and reference, respectively. A solution of [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ in ACN ($\Phi_r = 0.095$)²⁰ was used as the external reference. The experimental uncertainty in the emission quantum yields is conservatively estimated to be 10%, though we have found that statistically we can reproduce PLQYs to 3% relative error.

Time-resolved excited-state lifetime measurements were determined using the time-correlated single photon counting (TCSPC) option of the Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer. A pulsed NanoLED at 341 nm, (pulse duration < 1 ns; fwhm = 14 nm), mounted directly on the sample chamber at 90° to the emission monochromator, was used to excite the samples and photons were collected using a FluoroHub single-photon-counting detector from Horiba Jobin Yvon. The luminescence lifetimes were obtained using the commercially available Horiba Jobin Yvon Decay Analysis Software version 6.4.1, included within the spectrofluorimeter. Lifetimes were determined through an assessment of the goodness of its mono exponential fit by minimizing the chi-squared function (χ^2) and by visual inspection of the weighted residuals.

Electrochemical Characterization. Cyclic voltammetry were performed on an Electrochemical Analyzer potentiostat model 600D from CH Instruments. Solutions for cyclic voltammetry were prepared in ACN and degassed with ACN-saturated nitrogen bubbling for ca. 15 min prior to scanning. Tetra(*n*-butyl)ammoniumhexafluorophosphate (TBAPF₆; ca. 0.1 M in ACN) was used as the supporting electrolyte. It was recrystallized twice from EtOH and dried under vacuum prior to use. A non-aqueous Ag/Ag⁺ electrode (silver wire in a solution of 0.1 M AgNO₃ in ACN) was used as the pseudoreference electrode; a glassy-carbon electrode was used for the working electrode and a Pt electrode was used as the counter electrode. The redox potentials are reported relative to a saturated calomel (SCE) electrode with a ferrocenium/ferrocene (Fc⁺/Fc) redox couple as an internal reference (0.40 V vs SCE).⁹⁵

Tableau A- 12 Crystallographic data for complexes **78a** (sI03169f1), **79b** (sI06191f1) and **80a** (sI03169f1).

Identification code	sI03169f1	sI06191f1	sI03169f1
Empirical formula	C40 H32 F6 Ir N8 P	C43 H41 Cl3 F10 Ir N4 P	C41 H30 Cl2 F10 Ir N8 P
Formula weight	961.91	1133.32	1118.8
Temperature	293(2) K	293(2) K	198(2) K
Wavelength	1.54176 Å	1.54176 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/c	P21/n	P21/C
Unit cell dimensions	a = 15.837(4) Å b = 15.516(4) Å c = 18.061(4) Å	a = 12.106(8) Å b = 24.022(14) Å c = 15.686(11) Å	a = 15.248(7) Å b = 16.489(7) Å c = 18.317(7) Å
	α = 90° β = 115.297(19)° γ = 90°		α = 90° β = 94.88(6)° γ = 90°
Volume	4012.6(17) Å ³	4545(5) Å ³	4273(3) Å ³
Z	4	4	4
Density (calculated)	1.592 Mg/m ³	1.656 Mg/m ³	1.739 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.404 mm ⁻¹	8.322 mm ⁻¹	3.373 mm ⁻¹
F(000)	1896	2240	2192
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.05 mm ³	0.7 x 0.3 x 0.2 mm ³	0.50 x 0.30 x 0.20 mm ³
Theta range for data collection	3.93 to 70.04°	3.37 to 70.02°	1.44 to 25.55°
Index ranges	-19<=h<=17, 0<=k<=18, 0<=l<=22	-14<=h<=14, 0<=k<=29, 0<=l<=19	-18<=h<=17, 0<=k<=20, 0<=l<=22
Reflections collected	7448	8192	7685
Independent reflections	7448 [R(int) = 0.0000]	8192 [R(int) = 0.0000]	7685 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 25.03°	98.10%	95.00%	96.10%
Absorption correction	Psi-Scan	Psi-Scan	Psi-Scan
Max. and min. transmission	0.7085 and 0.2148	0.19 and 0.10	0.5519 and 0.2834
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7448 / 54 / 483	8192 / 1 / 542	7685 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F ²	0.942	0.958	0.86
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0850, wR2 = 0.1749	R1 = 0.0950, wR2 = 0.2322	R1 = 0.0848, wR2 = 0.1432
R indices (all data)	R1 = 0.2207, wR2 = 0.2222	R1 = 0.1509, wR2 = 0.2656	R1 = 0.2464, wR2 = 0.1807
Extinction coefficient	0.00138(11)	0.0025(2)	
Largest diff. peak and hole	1.103 and -1.904 e.Å ⁻³	1.904 and -1.577 e.Å ⁻³	1.855 and -2.210 e.Å ⁻³

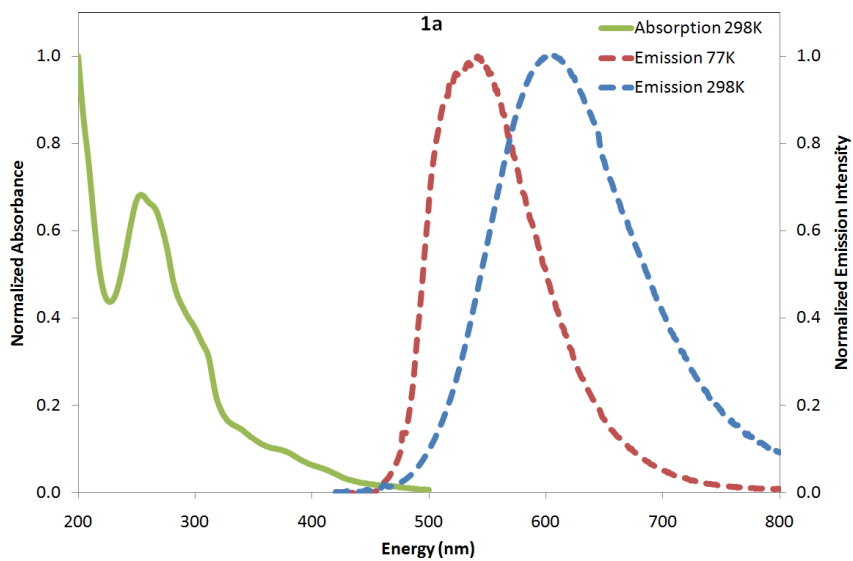


Figure A- 28. Absorption and emission spectra for **1** [Ir(ppy)₂bpy]PF₆:

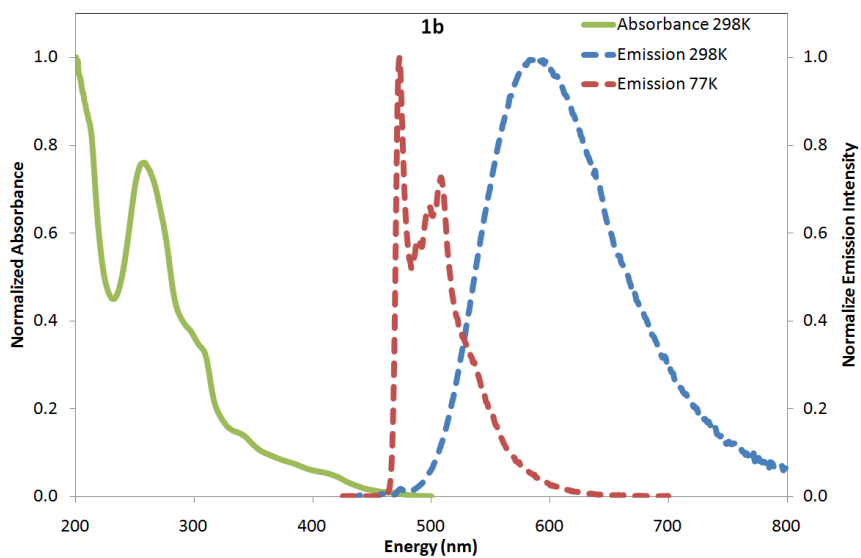


Figure A- 29. Absorption and emission spectra for **77b** [Ir(ppy)₂dtBubpy]PF₆.

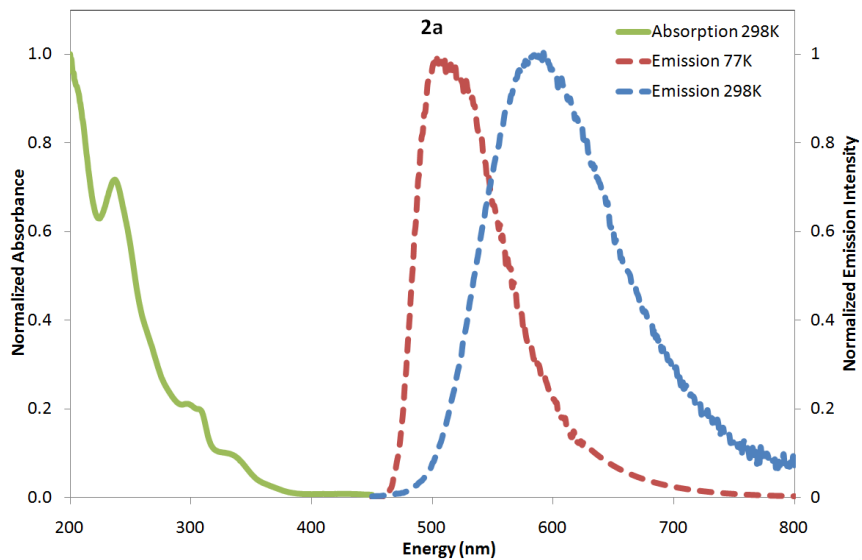


Figure A- 30. Absorption and emission spectra for **78a** [Ir(phtl)₂bpy]PF₆.

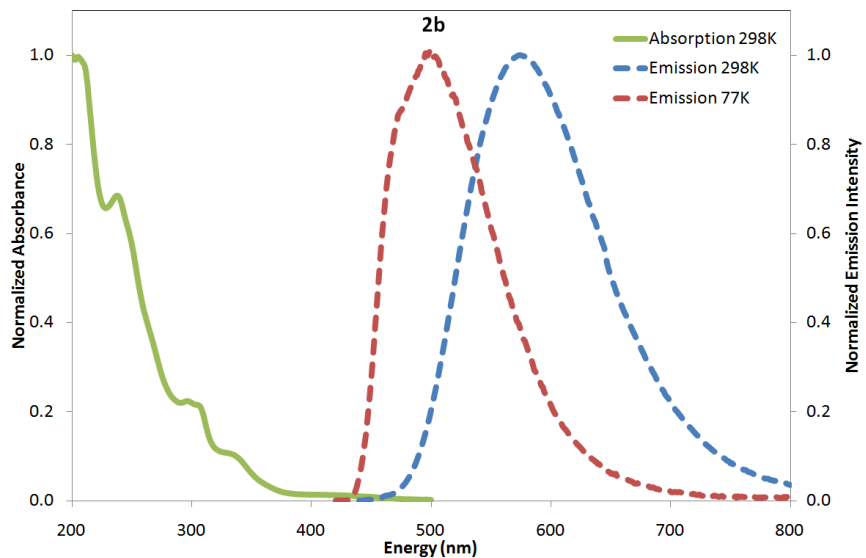


Figure A- 31. Absorption and emission spectra for **78b** [Ir(phtl)₂dtBubpy]PF₆

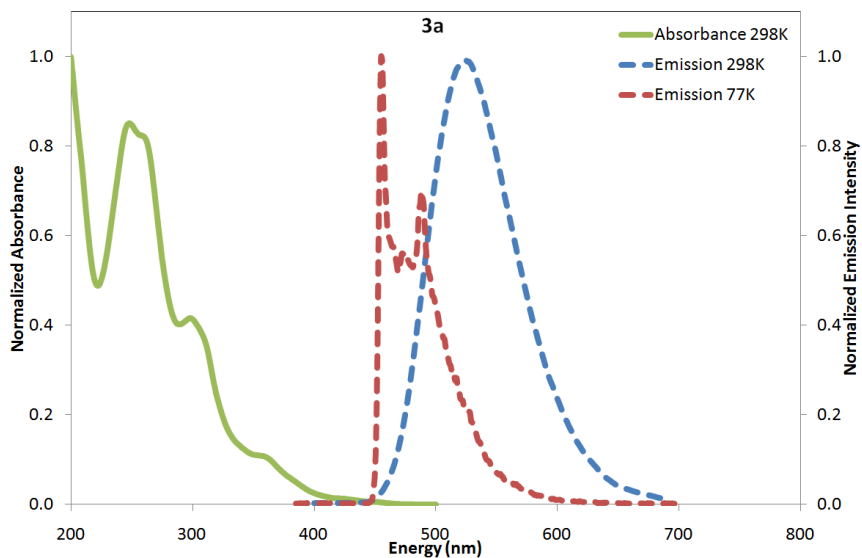


Figure A- 32. Absorption and emission spectra for **79a** [Ir(dFMeppy)₂bpy]PF₆

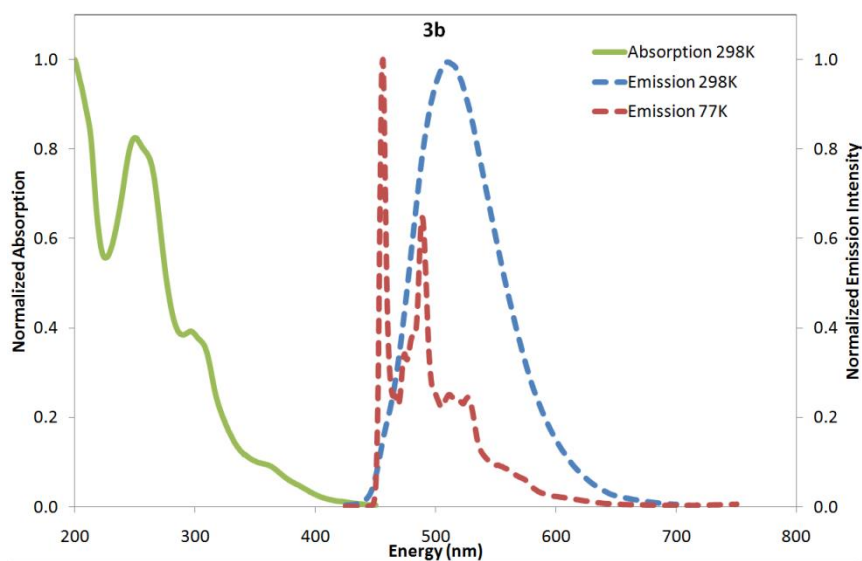


Figure A- 33. Absorption and emission spectra for **79b** [Ir(dFMeppy)₂dtBubpy]PF₆.

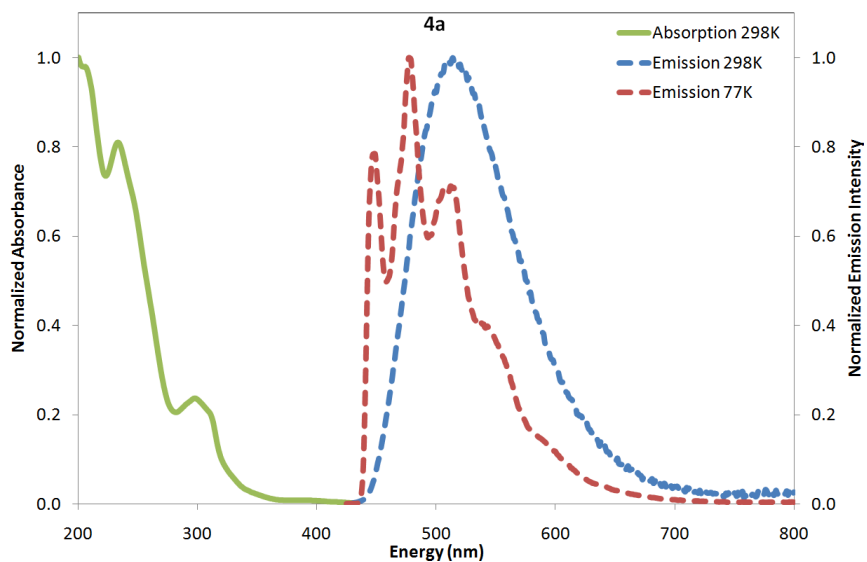


Figure A- 34. Absorption and emission spectra for **80a** [Ir(dFphtl)₂bpy]PF₆

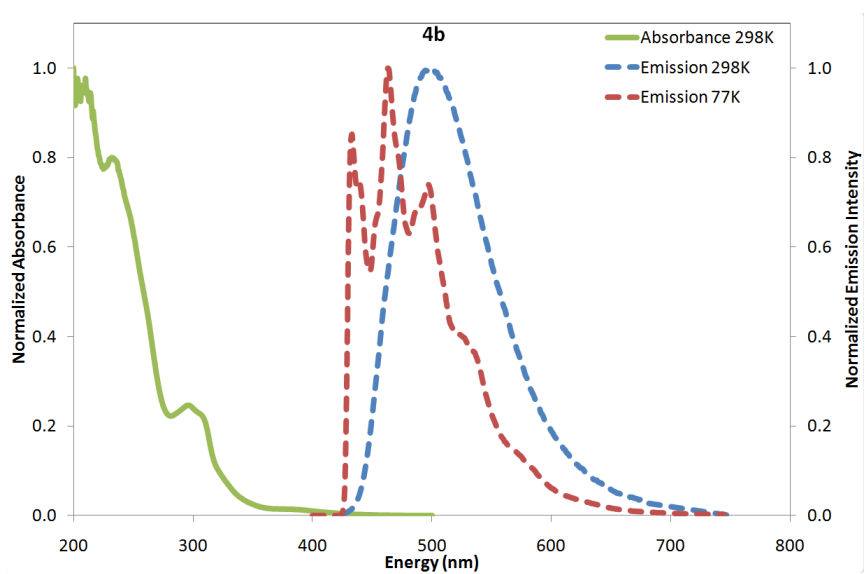


Figure A- 35. Absorption and emission spectra for **80b** [Ir(dFphtl)₂dtBubpy]PF₆.

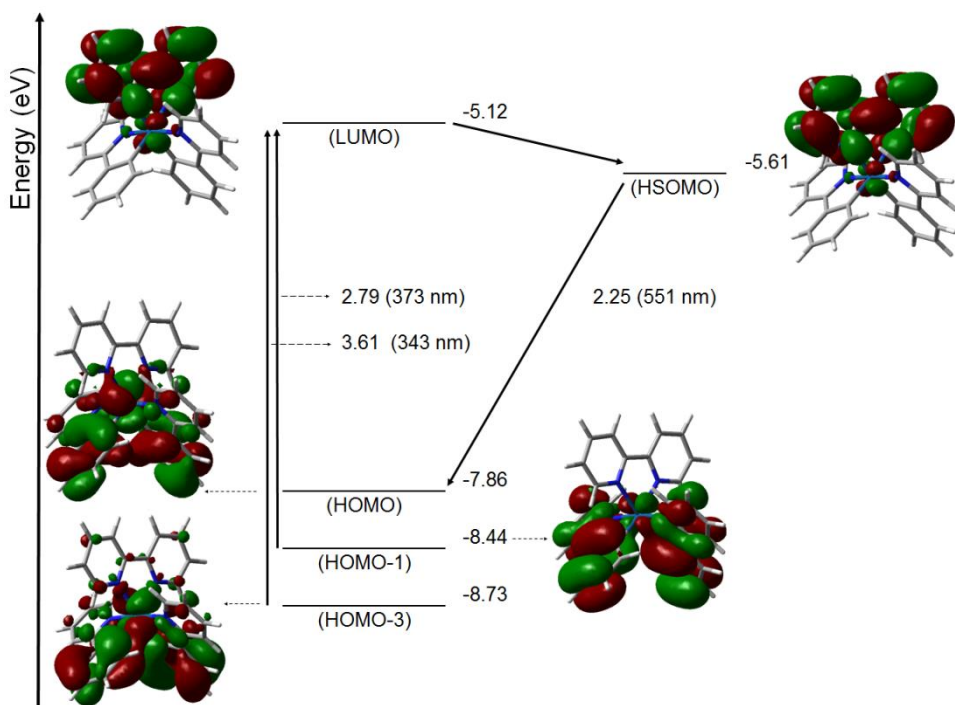


Figure A- 36. Jablonski diagram for complex 1

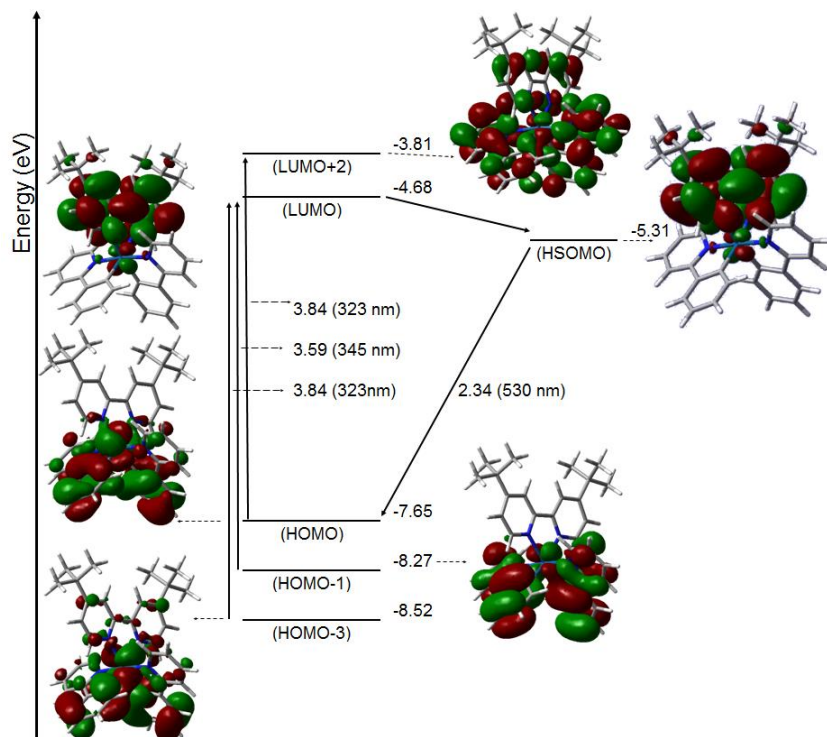


Figure A- 37. Jablonski diagram for complex **77b**

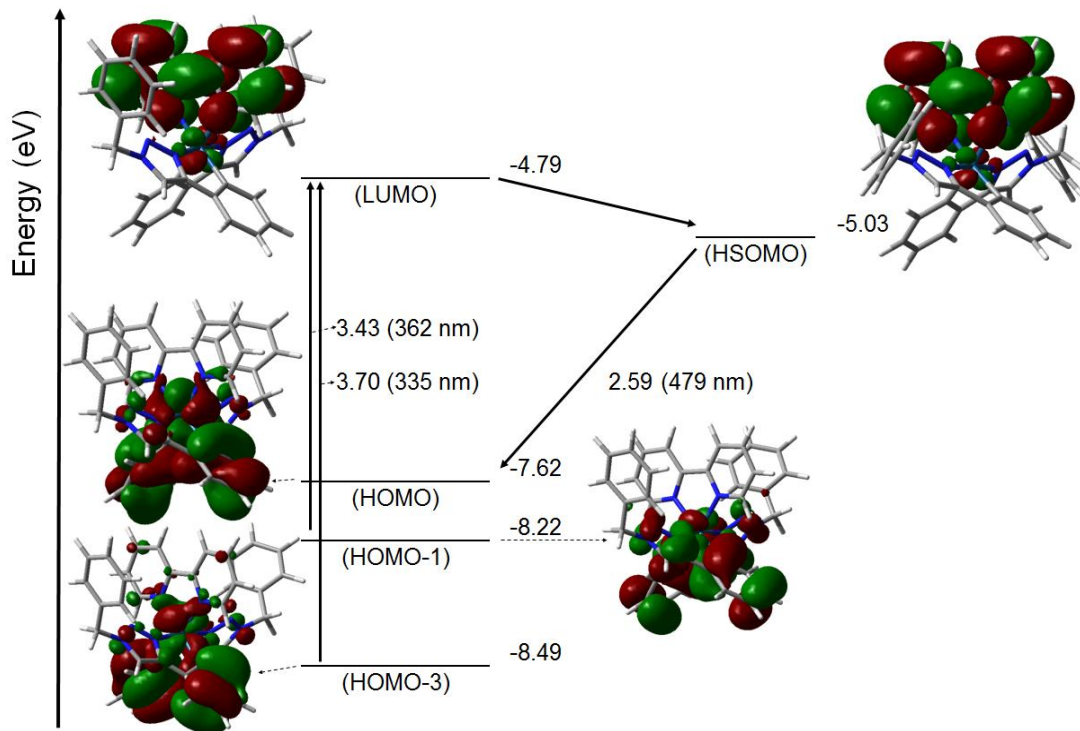


Figure A- 38. Jablonski diagram for complex **78a**.

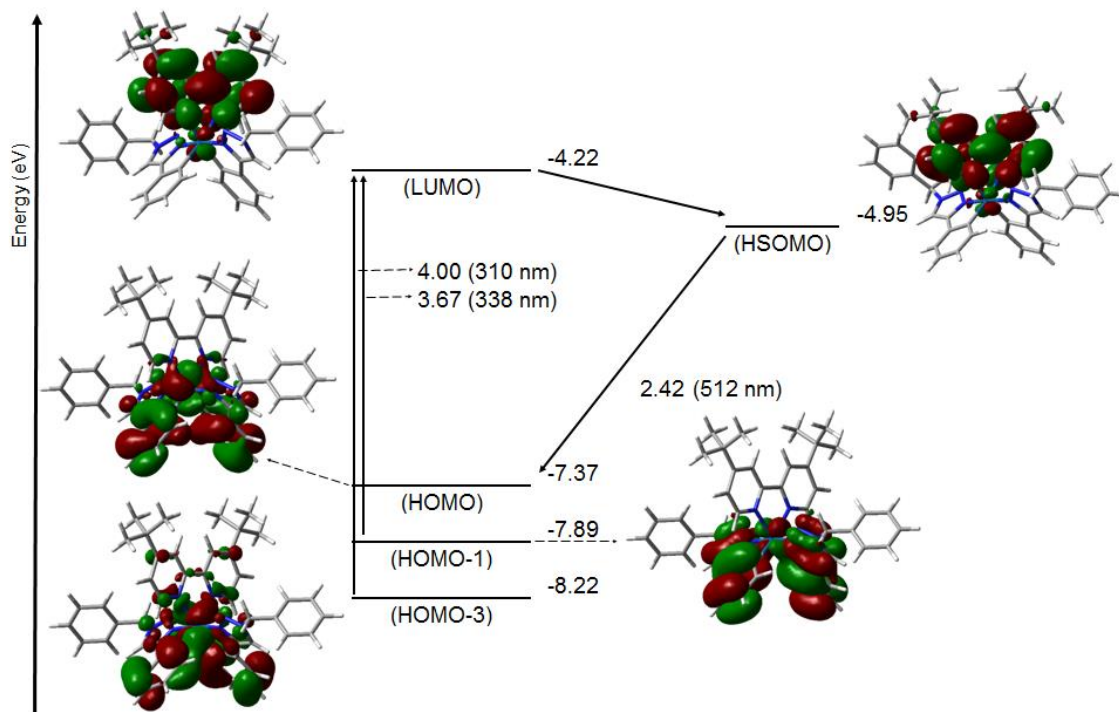


Figure A- 39. Jablonski diagram for complex 78b

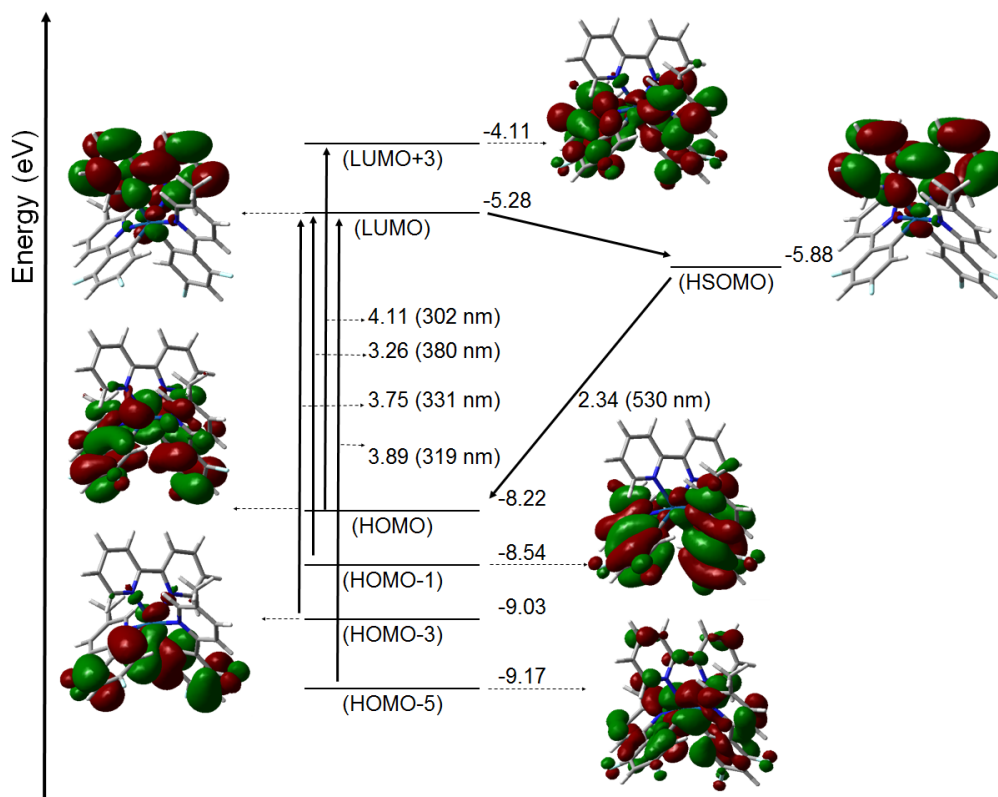


Figure A- 40. Jablonski diagram for complex 79a.

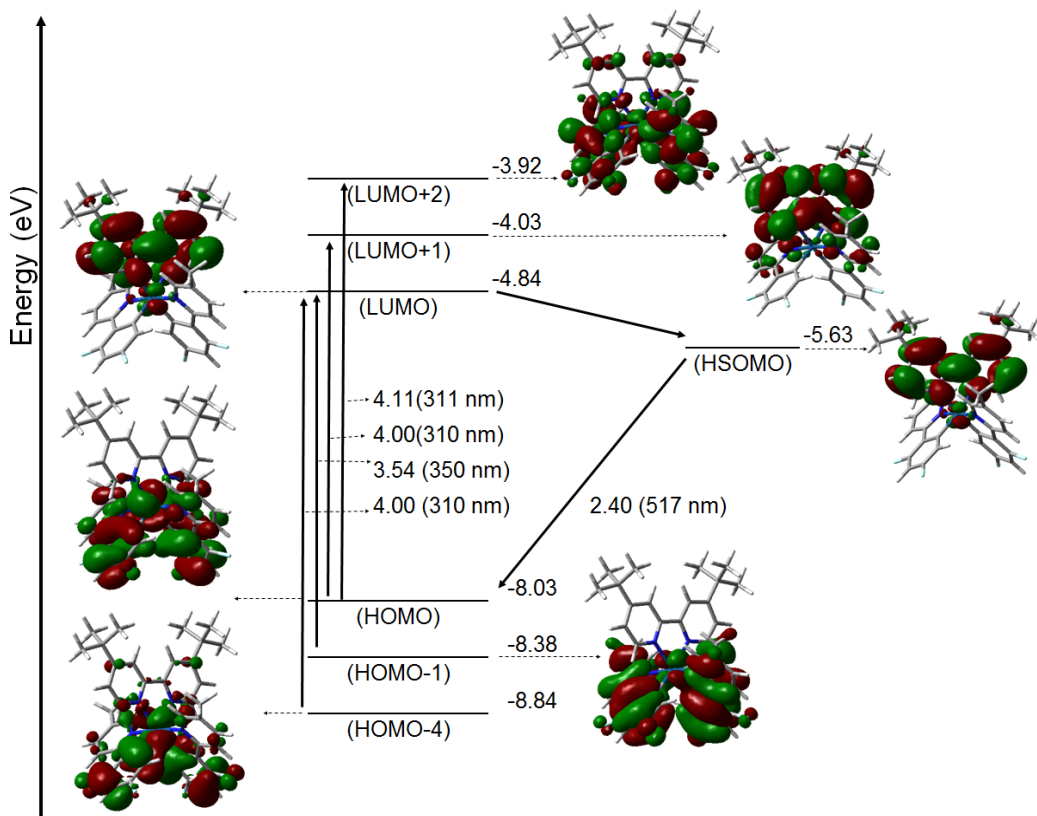


Figure A- 41. Jablonski diagram for complex **79b**.

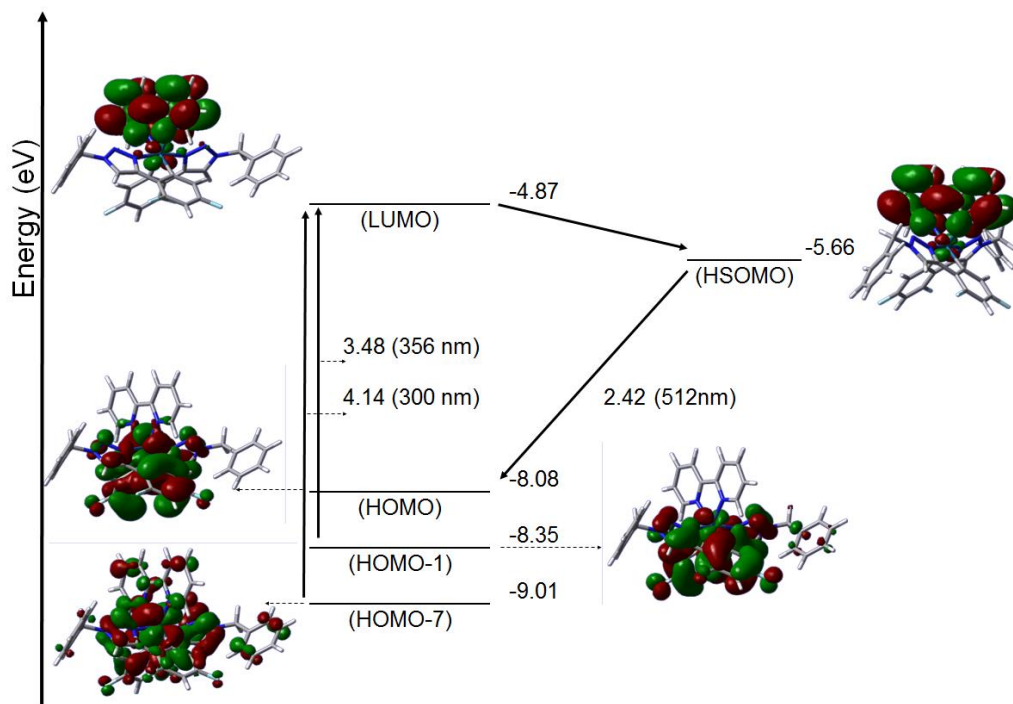


Figure A- 42. Jablonski diagram for complex **80a**.

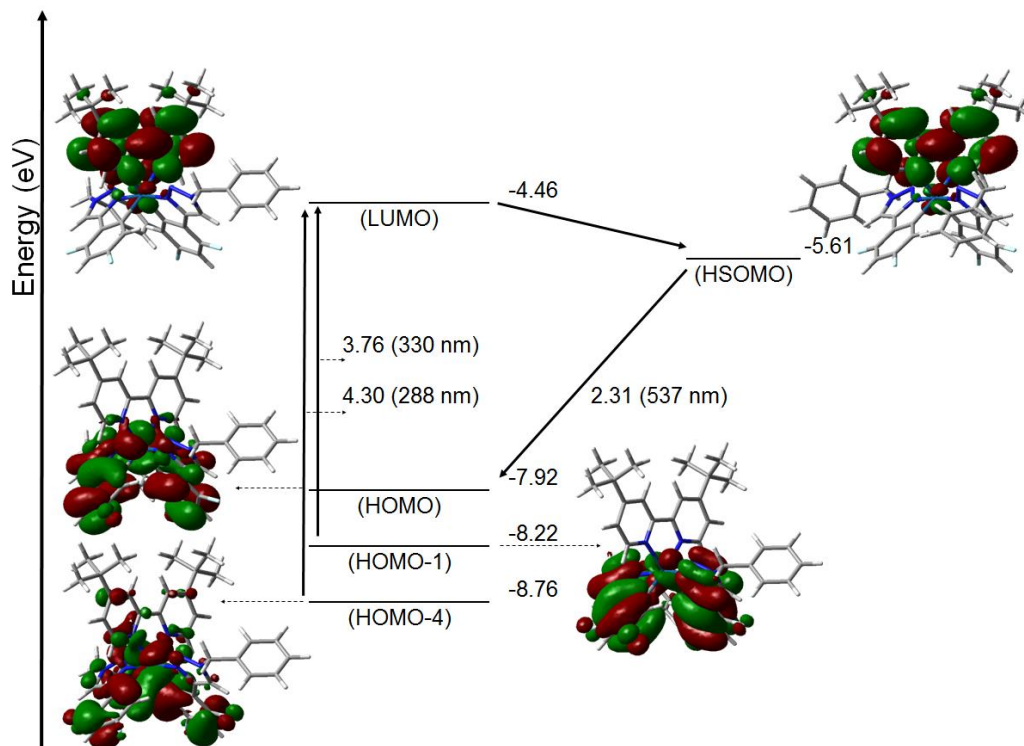


Figure A- 43. Jablonski diagram for complex **80b**.

Cyclic voltammetry: General section

All cyclic voltammograms shown below were measured in ACN (with ca. 0.1M TBAH as the supporting electrolyte) at a scan rate of 50 mV/sec. Potential windows of either -2 to 1.5 V or -2 V to 2 V were used during voltammogram acquisition. The reversibility and the potentials were found to be independent of the scan rate (from 50 to 200 mV/sec).

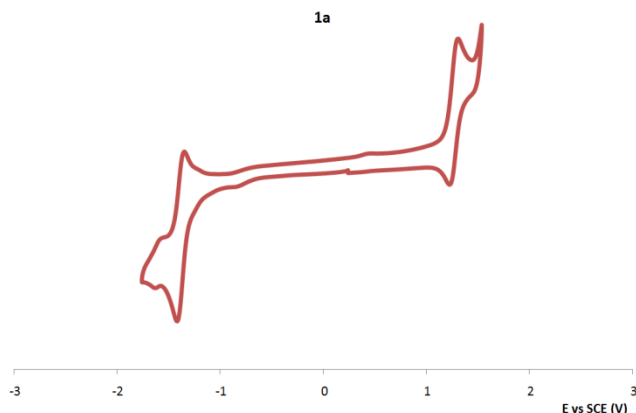


Figure A- 44. Cyclic voltammogram of complex **1**

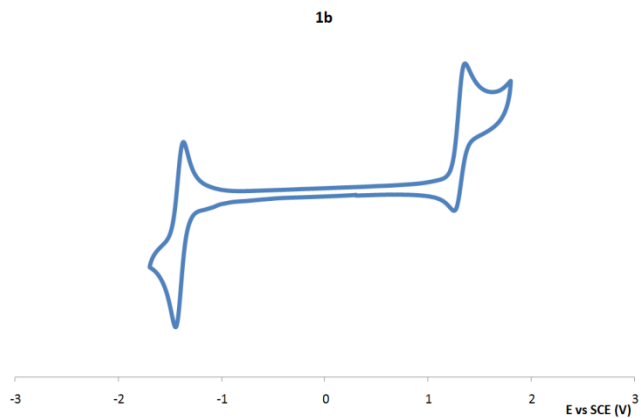


Figure A- 45 Cyclic voltammogram of complex **77b**

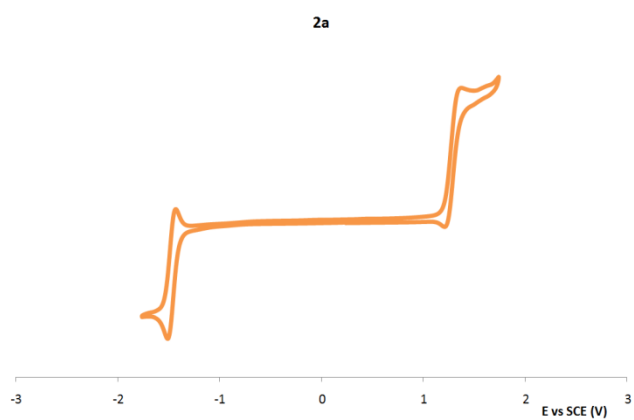


Figure A- 46. Cyclic v voltammogram of complex **78a**

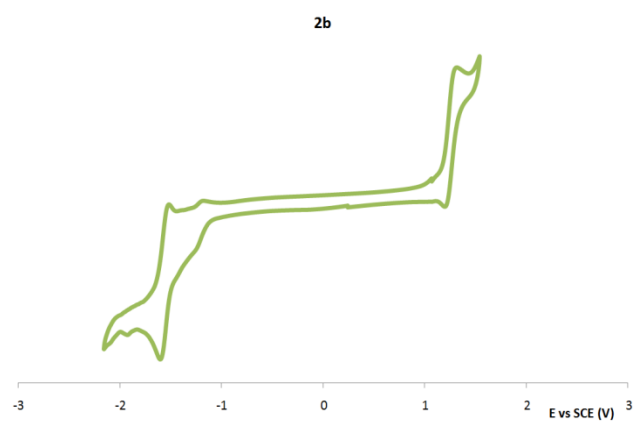


Figure A- 47. Cyclic voltammogram of complex **78b**

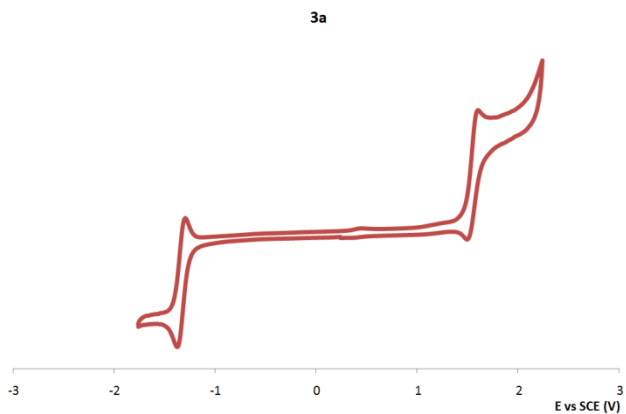


Figure A- 48. Cyclic voltammogram of complex **79a**

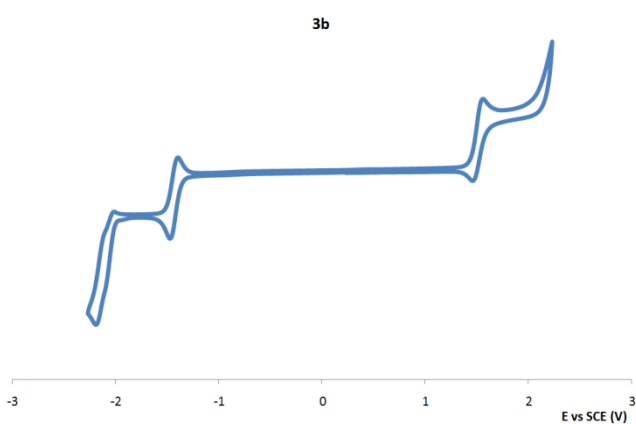


Figure A- 49. Cyclic voltammogram of complex **79b**

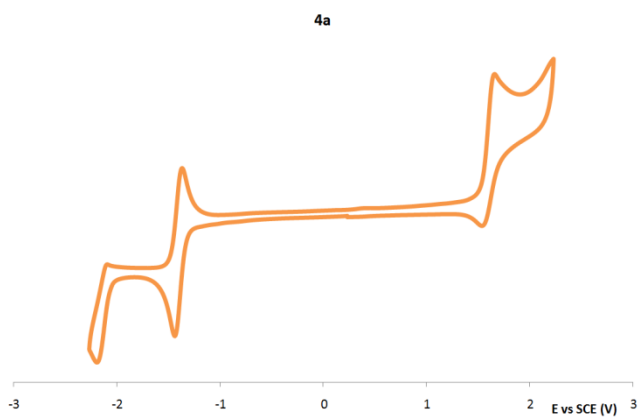


Figure A- 50. Cyclic voltammogram of complex **80a**

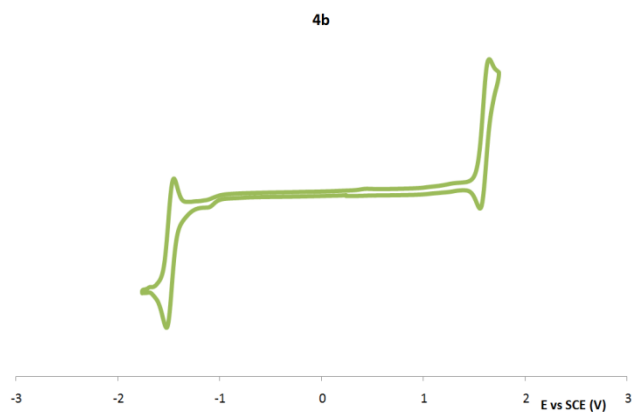


Figure A- 51. Cyclic voltammogram of complex **80b**

Tableau A- 13 Visualisation of MOs of **1** [Ir(ppy)₂bpy]PF₆

Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image
HOMO -7.86		LUMO -5.12		HSOMO -5.61	
HOMO-1 -8.44		LUMO+1 -4.16			
HOMO-2 -8.60		LUMO+2 -4.00			
HOMO-3 -8.73		LUMO+3 -4.00			
HOMO-4 -8.84		LUMO+4 -3.92			
HOMO-5 -8.95		LUMO+5 -3.40			
HOMO-6 -9.99		LUMO+6 -3.35			
HOMO-7 -10.1		LUMO+7 -2.67			

Tableau A- 14 Visualisation of MOs of **77b** [Ir(ppy)₂dtBubpy]PF₆

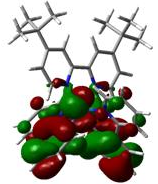
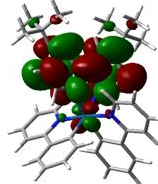
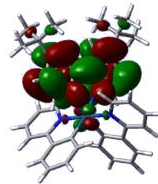
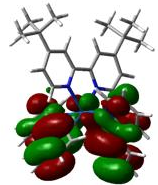
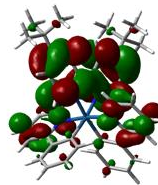
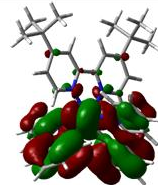
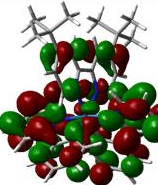
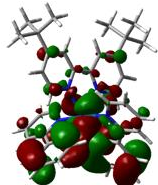
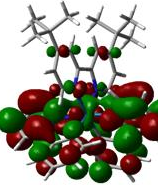
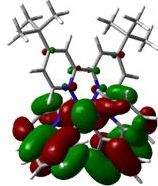
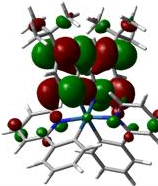
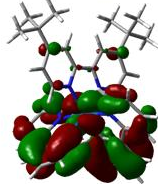
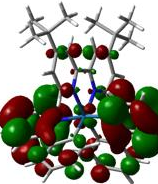
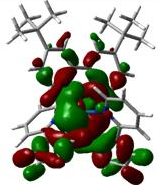
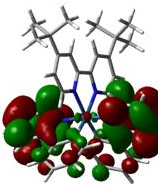
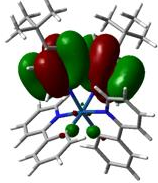
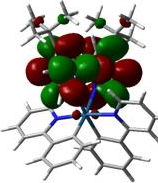
Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image
HOMO -7.65		LUMO -4.68		HSOMO -5.31	
HOMO-1 -8.27		LUMO+1 -3.86			
HOMO-2 -8.41		LUMO+2 -3.81			
HOMO-3 -8.52		LUMO+3 -3.73			
HOMO-4 -8.65		LUMO+4 -3.65			
HOMO-5 -8.73		LUMO+5 -3.24			
HOMO-6 -9.77		LUMO+6 -3.18			
HOMO-7 -9.80		LUMO+7 -2.29			

Tableau A- 15 Visualisation of MOs of 78a [Ir(phtl)₂bpy]PF₆

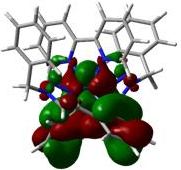
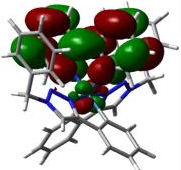
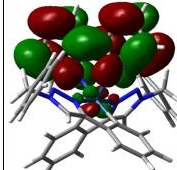
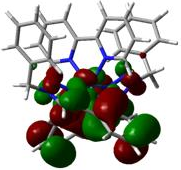
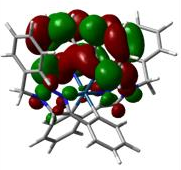
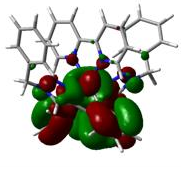
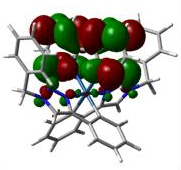
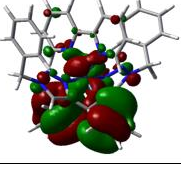
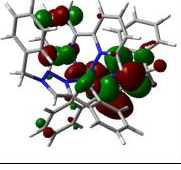
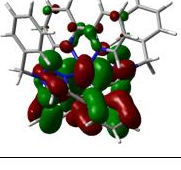
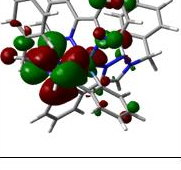
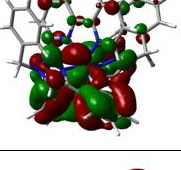
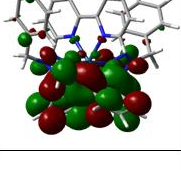
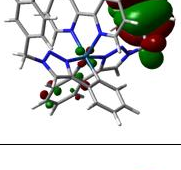
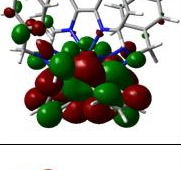
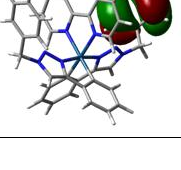
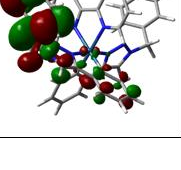
Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image
HOMO -7.62		LUMO -4.63		HSOMO -5.03	
HOMO-1 -8.11		LUMO+1 -3.70			
HOMO-2 -8.33		LUMO+2 -3.54			
HOMO-3 -8.49		LUMO+3 -3.40			
HOMO-4 -8.63		LUMO+4 -3.37			
HOMO-5 -8.71		LUMO+5 -2.91			
HOMO-6 -8.93		LUMO+6 -2.75			
HOMO-7 -9.03		LUMO+7 -2.37			

Tableau A- 16 Visualisation of MOs of **78b** [Ir(phtl)₂dtBubpy]PF₆

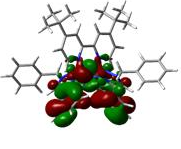
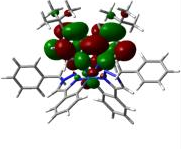
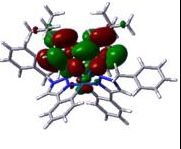
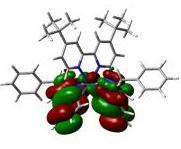
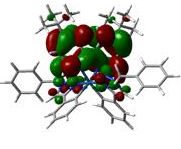
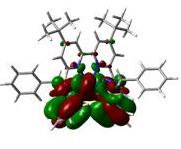
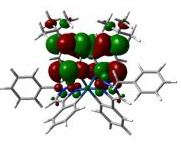
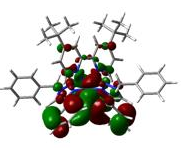
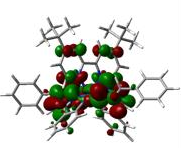
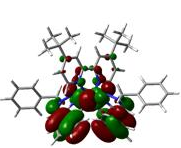
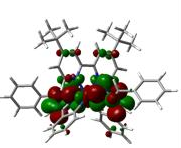
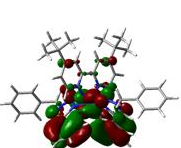
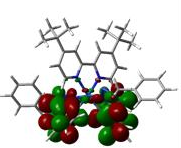
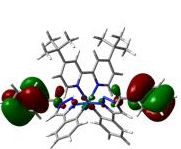
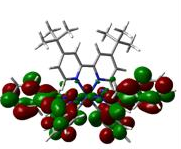
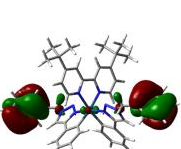
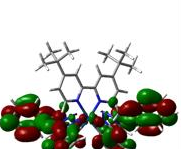
Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image
HOMO -7.37		LUMO -4.22		HSOMO -4.95	
HOMO-1 -7.89		LUMO+1 -3.40			
HOMO-2 -8.08		LUMO+2 -3.21			
HOMO-3 -8.22		LUMO+3 -3.10			
HOMO-4 -8.35		LUMO+4 -3.10			
HOMO-5 -8.44		LUMO+5 -2.61			
HOMO-6 -9.09		LUMO+6 -2.50			
HOMO-7 -9.09		LUMO+7 -2.45			

Tableau A- 17 Visualisation of MOs of **79a** [Ir(dFppy)₂bpy]PF₆

Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image
HOMO -8.22		LUMO -5.28		HSOMO -5.88	
HOMO-1 -8.54		LUMO+1 -4.33			
HOMO-2 -8.68		LUMO+2 -4.19			
HOMO-3 -9.03		LUMO+3 -4.11			
HOMO-4 -9.03		LUMO+4 -4.00			
HOMO-5 -9.17		LUMO+5 -3.37			
HOMO-6 -10.26		LUMO+6 -3.32			
HOMO-7 -10.31		LUMO+7 -2.86			

Tableau A- 18 Visualisation of MOs of **79b** [Ir(dFppy)₂dtBubpy]PF₆

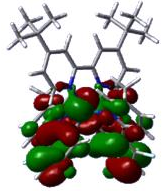
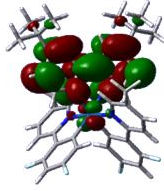
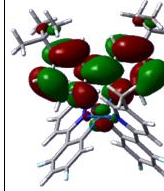
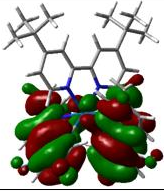
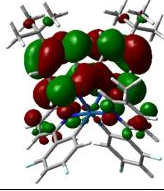
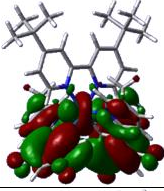
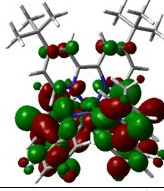
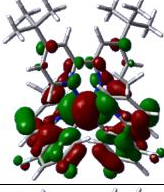
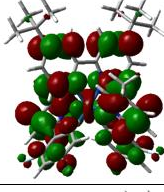
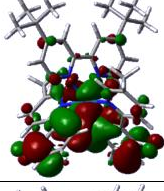
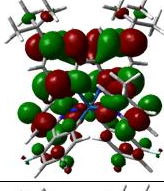
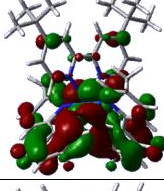
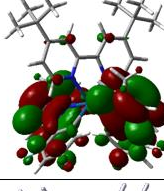
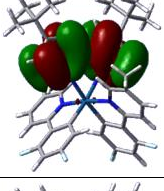
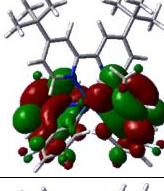
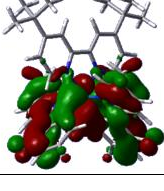
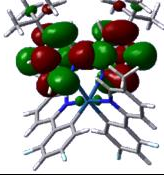
Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image
HOMO -8.03		LUMO -4.84		HSOMO -5.63	
HOMO-1 -8.38		LUMO+1 -4.03			
HOMO-2 -8.49		LUMO+2 -3.92			
HOMO-3 -8.82		LUMO+3 -3.86			
HOMO-4 -8.84		LUMO+4 -3.81			
HOMO-5 -8.93		LUMO+5 -3.18			
HOMO-6 -9.96		LUMO+6 -3.16			
HOMO-7 -10.1		LUMO+7 -2.45			

Tableau A- 19 Visualisation of MOs of **80a** [Ir(dFphtl)₂bpy]PF₆

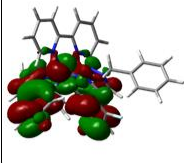
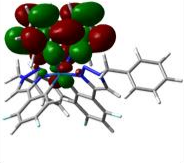
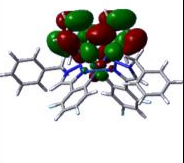
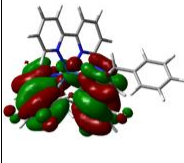
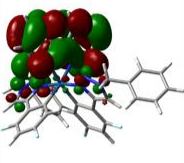
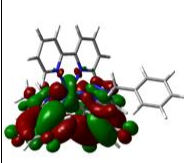
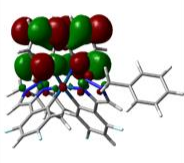
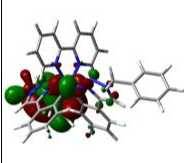
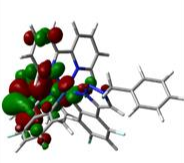
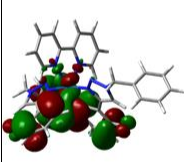
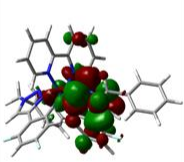
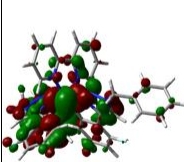
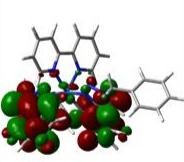
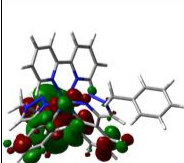
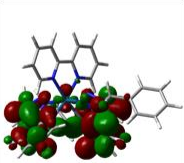
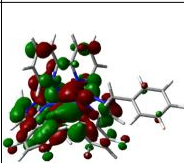
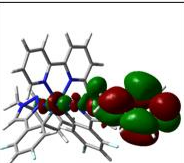
Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image
HOMO -8.08		LUMO -4.87		HSOMO -5.66	
HOMO-1 -8.35		LUMO+1 -3.92			
HOMO-2 -8.52		LUMO+2 -3.76			
HOMO-3 -8.90		LUMO+3 -3.62			
HOMO-4 -8.90		LUMO+4 -3.54			
HOMO-5 -8.93		LUMO+5 -3.02			
HOMO-6 -8.98		LUMO+6 -2.88			
HOMO-7 -9.01		LUMO+7 -2.64			

Tableau A- 20 Visualisation of MOs of **80b** [Ir(dFphtl)₂dtBubpy]PF₆

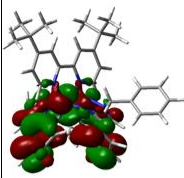
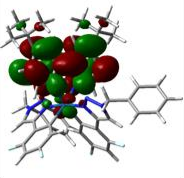
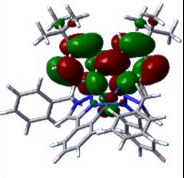
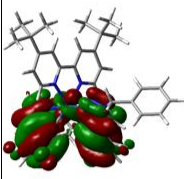
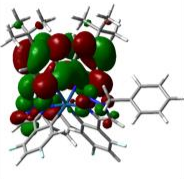
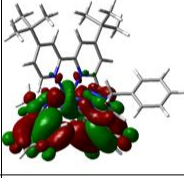
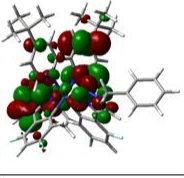
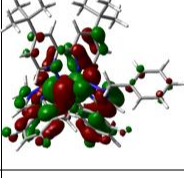
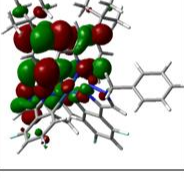
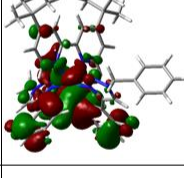
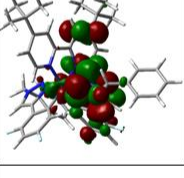
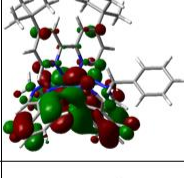
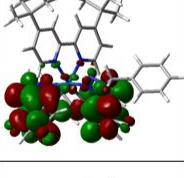
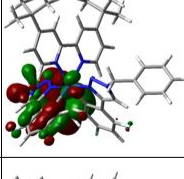
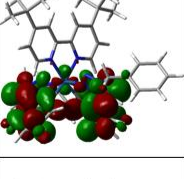
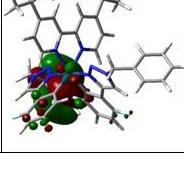
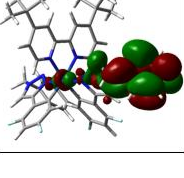
Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image	Orbital Energy (eV)	Image
HOMO -7.92		LUMO -4.46		HSOMO -5.61	
HOMO-1 -8.22		LUMO+1 -3.65			
HOMO-2 -8.38		LUMO+2 -3.48			
HOMO-3 -8.71		LUMO+3 -3.43			
HOMO-4 -8.76		LUMO+4 -3.37			
HOMO-5 -8.82		LUMO+5 -2.91			
HOMO-6 -8.82		LUMO+6 -2.78			
HOMO-7 -8.87		LUMO+7 -2.53			

Tableau A- 21 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions of **1**

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	16464.3093	607.374402	0.0002	Singlet-A	HOMO->LUMO (99%)
2	22152.977	451.4066	0.0005	Singlet-A	H-4->LUMO (21%), H-2->LUMO (78%)
3	22517.5421	444.098204	0.0121	Singlet-A	H-1->LUMO (99%)
4	24567.8176	407.036562	0.0445	Singlet-A	H-3->LUMO (85%)
5	24619.4374	406.183124	0.001	Singlet-A	HOMO->L+1 (96%)
6	25004.9731	399.920446	0.035	Singlet-A	HOMO->L+3 (94%)
7	25403.4138	393.647881	0.0002	Singlet-A	H-4->LUMO (76%), H-2->LUMO (-21%)
8	25546.9814	391.435678	0.0023	Singlet-A	HOMO->L+2 (76%), HOMO->L+4 (-21%)
9	26112.38	382.960113	0.0001	Singlet-A	H-5->LUMO (11%), HOMO->L+2 (15%), HOMO->L+4 (64%)
10	26460.0074	377.928844	0.032	Singlet-A	H-5->LUMO (77%), HOMO->L+4 (-12%)
11	30127.4357	331.923371	0.0085	Singlet-A	H-1->L+1 (91%)
12	30468.6106	328.20663	0.0004	Singlet-A	H-4->L+1 (11%), H-2->L+1 (66%), HOMO->L+5 (-19%)
13	30533.1354	327.513041	0.0092	Singlet-A	H-2->L+1 (16%), HOMO->L+5 (72%)
14	30814.6248	324.521232	0.0098	Singlet-A	H-1->L+3 (81%)
15	30874.3102	323.893876	0.0001	Singlet-A	HOMO->L+6 (94%)
16	30906.5726	323.555773	0.0287	Singlet-A	H-2->L+3 (49%), H-1->L+2 (11%), H-1->L+4 (-11%)
17	31263.0722	319.866197	0.0225	Singlet-A	H-2->L+3 (-15%), H-1->L+2 (74%)
18	31619.5717	316.259818	0.0212	Singlet-A	H-1->L+4 (76%)
19	31786.5296	314.598672	0	Singlet-A	H-3->L+3 (21%), H-2->L+2 (32%), H-2->L+4 (-18%)
20	31892.9955	313.548472	0.0139	Singlet-A	H-3->L+1 (11%), H-2->L+2 (29%), H-2->L+4 (32%)
21	32079.3109	311.727395	0.041	Singlet-A	H-3->L+1 (63%), H-2->L+2 (-12%)
22	32900.389	303.947774	0.0442	Singlet-A	H-5->L+2 (13%), H-3->L+2 (59%), H-3->L+4 (-11%)
23	33045.5698	302.612425	0.011	Singlet-A	H-6->LUMO (92%)
24	33146.3898	301.691981	0.0068	Singlet-A	H-4->L+1 (71%), H-2->L+1 (-12%)
25	33298.023	300.31813	0.0093	Singlet-A	H-3->L+1 (10%), H-3->L+3 (39%), H-2->L+4 (14%)
26	33337.5445	299.962104	0.0345	Singlet-A	H-3->L+4 (55%)
27	34093.2912	293.312838	0.002	Singlet-A	H-5->L+1 (66%), H-3->L+3 (11%)
28	34177.98	292.586045	0.0514	Singlet-A	H-4->L+3 (64%), H-2->L+3 (-12%)
29	34405.4299	290.651796	0.0443	Singlet-A	H-4->L+2 (31%), H-4->L+4 (-28%), H-1->L+5 (-18%)
30	34446.5645	290.304713	0.0001	Singlet-A	H-9->LUMO (-11%), H-7->LUMO (78%)
31	34560.2894	289.349429	0.0063	Singlet-A	H-5->L+1 (10%), H-5->L+3 (50%), H-4->L+2 (10%)
32	34820.8083	287.184603	0.0022	Singlet-A	H-4->L+2 (38%), H-4->L+4 (35%), H-2->L+4 (-12%)
33	34879.6872	286.699819	0.0069	Singlet-A	H-5->L+2 (-31%), H-5->L+4 (32%), H-3->L+2 (10%)
34	35185.3734	284.209006	0.0002	Singlet-A	H-9->LUMO (42%), H-5->L+2 (-19%), H-5->L+4 (-17%)
35	35392.6594	282.544465	0.0003	Singlet-A	H-9->LUMO (44%), H-5->L+2 (19%), H-5->L+4 (11%)
36	36386.3413	274.828401	0.005	Singlet-A	H-2->L+6 (-38%), H-1->L+5 (50%)
37	36432.3152	274.481595	0.0056	Singlet-A	H-2->L+5 (48%), H-1->L+6 (-40%)
38	36732.3555	272.239552	0.0012	Singlet-A	HOMO->L+7 (98%)
39	37384.8626	267.487943	0.0143	Singlet-A	H-3->L+5 (46%), H-2->L+6 (-22%), H-1->L+5 (-13%)
40	37623.6043	265.79059	0.2322	Singlet-A	H-5->L+4 (-10%), H-3->L+6 (-26%), H-2->L+5 (14%), H-1->L+6 (33%)
41	37987.3629	263.245439	0.2955	Singlet-A	H-8->LUMO (65%)
42	38207.5538	261.72835	0.2391	Singlet-A	H-3->L+6 (53%)
43	38357.5739	260.704705	0.099	Singlet-A	H-3->L+5 (35%), H-2->L+6 (14%)
44	38984.271	256.51371	0.0006	Singlet-A	HOMO->L+9 (42%), HOMO->L+10 (-33%)
45	39137.5174	255.509308	0.006	Singlet-A	H-10->LUMO (99%)
46	39281.8917	254.570225	0.0142	Singlet-A	H-4->L+5 (79%), H-2->L+5 (-11%)
47	39602.9026	252.506745	0.0046	Singlet-A	H-4->L+6 (75%), H-2->L+6 (-14%)
48	39706.9488	251.845088	0.0013	Singlet-A	H-11->LUMO (97%)
49	39982.7923	250.107594	0.0001	Singlet-A	H-5->L+5 (78%)
50	40036.0253	249.775045	0.0327	Singlet-A	H-5->L+6 (53%), HOMO->L+8 (29%), H-5->L+6 (32%), HOMO->L+8 (-25%), HOMO-

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
51	40386.8789	247.60517	0.1395	Singlet-A	>L+13 (-10%)
52	41047.4515	243.620484	0.002	Singlet-A	H-6->L+1 (94%)
53	41363.623	241.75832	0.0002	Singlet-A	H-6->L+3 (68%)
54	41501.5448	240.954886	0.0021	Singlet-A	H-6->L+3 (-15%), H-4->L+9 (-11%), H-4->L+10 (10%), H-2->L+9 (-17%), H-2->L+10 (18%)
55	41598.332	240.394254	0.0002	Singlet-A	H-7->L+3 (29%), H-6->L+2 (-20%), H-6->L+4 (35%)
56	41820.136	239.119261	0.0016	Singlet-A	H-5->L+9 (14%), H-5->L+10 (-11%), H-3->L+9 (10%), H-1->L+7 (22%)
57	42155.665	237.216042	0.0061	Singlet-A	H-7->L+3 (11%), H-6->L+2 (49%), H-6->L+4 (10%)
58	42170.9896	237.12984	0.0148	Singlet-A	H-7->L+1 (-13%), H-6->L+2 (-11%), H-1->L+7 (44%)
59	42402.4723	235.835305	0.0187	Singlet-A	H-12->LUMO (29%), H-8->L+2 (-17%), H-2->L+7 (-25%)
60	42474.2562	235.43673	0.0058	Singlet-A	H-7->L+1 (63%), H-1->L+7 (11%)
61	42740.421	233.970555	0.0112	Singlet-A	H-13->LUMO (34%), H-8->L+1 (-28%)
62	42873.5034	233.244293	0.0004	Singlet-A	H-12->LUMO (40%), H-2->L+7 (44%)
63	43200.9667	231.476302	0.011	Singlet-A	H-7->L+3 (-39%), H-6->L+4 (41%)
64	43270.3309	231.105235	0.0174	Singlet-A	H-7->L+2 (40%), H-7->L+4 (-33%), H-6->L+3 (10%)
65	43441.3216	230.195575	0.0066	Singlet-A	H-9->L+1 (75%)
66	43779.2702	228.418609	0.0016	Singlet-A	H-7->L+2 (38%), H-7->L+4 (39%)
67	43805.8867	228.279821	0.0007	Singlet-A	H-13->LUMO (-21%), H-5->L+7 (13%), H-3->L+7 (42%)
68	43867.9918	227.956639	0.0077	Singlet-A	H-9->L+3 (81%)
69	44093.0221	226.793255	0.037	Singlet-A	H-9->L+2 (27%), H-9->L+4 (-15%), HOMO->L+9 (-15%), HOMO->L+10 (-24%)
70	44392.2558	225.264515	0.014	Singlet-A	H-9->L+2 (38%), HOMO->L+9 (15%), HOMO->L+10 (20%)
71	44720.5258	223.610967	0.0446	Singlet-A	H-15->LUMO (10%), H-13->LUMO (19%), H-8->L+1 (30%), H-3->L+7 (27%)
72	44722.1389	223.602901	0.0235	Singlet-A	H-12->LUMO (14%), H-9->L+4 (-16%), H-8->L+2 (25%)
73	44794.7293	223.24055	0.013	Singlet-A	H-9->L+2 (15%), H-9->L+4 (46%)
74	44880.2246	222.815284	0.0729	Singlet-A	HOMO->L+8 (-19%), HOMO->L+12 (49%), HOMO->L+13 (14%)
75	45112.5139	221.667984	0.0014	Singlet-A	H-8->L+3 (90%)
76	45412.5542	220.203425	0.0131	Singlet-A	H-4->L+7 (69%)
77	45839.2245	218.153778	0.0012	Singlet-A	H-8->L+4 (84%)
78	45931.1723	217.717064	0.0073	Singlet-A	H-4->L+8 (22%), H-2->L+8 (45%)
79	45945.6904	217.648269	0.0019	Singlet-A	H-14->LUMO (-12%), H-1->L+8 (37%), HOMO->L+11 (-30%)
80	45999.7299	217.392581	0.0092	Singlet-A	H-14->LUMO (72%), H-1->L+8 (11%)
81	46048.9301	217.160311	0.0073	Singlet-A	H-5->L+7 (78%), H-3->L+7 (-16%)
82	46907.1099	213.187298	0.0008	Singlet-A	H-10->L+1 (92%)
83	47078.1006	212.412987	0.0022	Singlet-A	H-1->L+9 (43%), HOMO->L+13 (23%)
84	47080.5203	212.402071	0.0001	Singlet-A	H-6->L+5 (71%)
85	47111.1696	212.263887	0.0007	Singlet-A	H-6->L+5 (13%), H-5->L+8 (20%), H-3->L+8 (22%), HOMO->L+11 (17%)
86	47278.1275	211.514299	0.0023	Singlet-A	H-10->L+3 (-12%), H-6->L+6 (50%), H-1->L+10 (-11%)
87	47412.0165	210.916994	0.0065	Singlet-A	H-10->L+3 (-24%), H-1->L+10 (27%)
88	47433.7936	210.820161	0.0002	Singlet-A	H-11->L+1 (76%)
89	47625.7549	209.970425	0.0038	Singlet-A	H-10->L+3 (18%), H-7->L+5 (35%), H-6->L+6 (21%)
90	47654.791	209.84249	0.0455	Singlet-A	H-16->LUMO (61%)
91	47761.257	209.374724	0.0006	Singlet-A	H-11->L+3 (23%), H-10->L+2 (15%), H-10->L+4 (-18%), H-7->L+6 (-15%)
92	47933.8608	208.620792	0.0019	Singlet-A	H-18->LUMO (11%), H-15->LUMO (73%)
93	48233.0946	207.326527	0.0001	Singlet-A	H-11->L+1 (-10%), H-10->L+2 (75%)
94	48449.2526	206.401533	0.0155	Singlet-A	H-10->L+3 (-11%), H-7->L+5 (47%), H-6->L+6 (-23%)
95	48683.9616	205.406456	0.0023	Singlet-A	H-11->L+2 (89%)
96	48711.3846	205.290818	0.0101	Singlet-A	H-7->L+6 (30%), H-2->L+9 (-18%), H-2->L+10 (-10%)
97	48727.5158	205.222857	0.0122	Singlet-A	H-7->L+6 (33%), H-2->L+9 (13%)
98	48879.9557	204.582837	0.0157	Singlet-A	H-19->LUMO (10%), H-17->LUMO (62%)
99	48999.3266	204.084438	0.0005	Singlet-A	H-11->L+3 (42%), H-10->L+4 (55%)
100	49090.4678	203.705535	0.0268	Singlet-A	H-11->L+4 (-26%), H-10->L+3 (-18%), H-9->L+5 (29%)

Tableau A- 22 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions of **77b**

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	18338.7547	545.293296	0.0003	Singlet-A	HOMO->LUMO (99%)
2	23836.2677	419.528767	0.0009	Singlet-A	H-4->LUMO (13%), H-2->LUMO (86%)
3	24471.0304	408.646462	0.0292	Singlet-A	H-1->LUMO (96%)
4	24697.6738	404.896433	0.0305	Singlet-A	HOMO->L+1 (34%), HOMO->L+2 (63%)
5	25490.5222	392.302673	0.0035	Singlet-A	HOMO->L+1 (64%), HOMO->L+2 (-34%)
6	25579.2438	390.941971	0.0011	Singlet-A	HOMO->L+3 (94%)
7	26054.3077	383.813691	0.054	Singlet-A	H-3->LUMO (79%)
8	26999.596	370.375912	0.0152	Singlet-A	HOMO->L+4 (90%)
9	27505.3091	363.566174	0.0001	Singlet-A	H-4->LUMO (86%), H-2->LUMO (-14%)
10	28326.3872	353.027724	0.0179	Singlet-A	H-5->LUMO (90%)
11	30221.8032	330.886941	0.0036	Singlet-A	HOMO->L+5 (82%)
12	30447.64	328.43268	0.0165	Singlet-A	H-1->L+1 (39%), H-1->L+2 (35%)
13	30471.0302	328.180568	0.0336	Singlet-A	H-2->L+1 (16%), H-2->L+2 (41%), HOMO->L+5 (-15%)
14	30533.9419	327.504389	0.0004	Singlet-A	HOMO->L+6 (90%)
15	31034.8157	322.218766	0.0037	Singlet-A	H-2->L+1 (61%), H-1->L+3 (23%)
16	31150.1538	321.025703	0.0097	Singlet-A	H-2->L+3 (17%), H-1->L+1 (47%), H-1->L+2 (-22%)
17	31416.3186	318.305914	0.0426	Singlet-A	H-2->L+2 (28%), H-1->L+3 (53%)
18	31514.7189	317.312048	0.0022	Singlet-A	H-3->L+2 (-16%), H-2->L+3 (29%), H-1->L+2 (34%)
19	32401.9349	308.623545	0.0476	Singlet-A	H-3->L+1 (61%), H-2->L+3 (12%)
20	32484.204	307.841928	0.0077	Singlet-A	H-1->L+4 (80%)
21	32690.6834	305.897552	0.0196	Singlet-A	H-3->L+2 (-13%), H-2->L+4 (64%)
22	32804.4083	304.837079	0.081	Singlet-A	H-3->L+3 (73%)
23	33381.0987	299.570727	0.014	Singlet-A	H-3->L+2 (42%), H-2->L+3 (15%), H-2->L+4 (17%)
24	33943.271	294.609202	0.0331	Singlet-A	H-4->L+1 (61%), H-4->L+2 (12%)
25	34026.3467	293.889911	0.0008	Singlet-A	H-3->L+4 (72%), H-1->L+4 (-15%)
26	34336.8723	291.232117	0.0216	Singlet-A	H-5->L+1 (25%), H-5->L+2 (28%), H-1->L+5 (14%)
27	34413.4955	290.583675	0.0146	Singlet-A	H-4->L+1 (-19%), H-4->L+2 (59%)
28	34537.7058	289.53863	0.0078	Singlet-A	H-5->L+1 (-12%), H-4->L+3 (59%), H-2->L+3 (-10%)
29	34718.3752	288.031912	0.004	Singlet-A	H-6->LUMO (91%)
30	34893.3987	286.587159	0.005	Singlet-A	H-5->L+3 (65%), H-2->L+5 (12%)
31	35083.7469	285.03227	0.0224	Singlet-A	H-5->L+1 (47%), H-5->L+2 (-32%)
32	36020.9696	277.61607	0.0061	Singlet-A	H-4->L+4 (78%)
33	36033.068	277.522858	0.002	Singlet-A	H-2->L+5 (53%), H-1->L+6 (-32%)
34	36073.396	277.212603	0.0042	Singlet-A	H-2->L+6 (49%), H-1->L+5 (-37%)
35	36241.967	275.923213	0.0006	Singlet-A	H-9->LUMO (10%), H-8->LUMO (81%)
36	36518.6171	273.832932	0.0051	Singlet-A	H-5->L+4 (71%), H-3->L+4 (-14%)
37	37083.2091	269.663825	0.0087	Singlet-A	H-3->L+5 (56%), H-1->L+5 (-22%)
38	37225.9702	268.629667	0.0053	Singlet-A	H-9->LUMO (86%)
39	37417.9315	267.251545	0.1436	Singlet-A	H-3->L+6 (44%), H-1->L+6 (-35%)
40	37699.421	265.256063	0.2483	Singlet-A	H-5->L+3 (-10%), H-3->L+6 (44%)
41	37989.7826	263.228672	0.1331	Singlet-A	H-4->L+3 (-13%), H-3->L+5 (28%), H-2->L+6 (16%)
42	38109.1534	262.40415	0.0001	Singlet-A	HOMO->L+7 (91%)
43	38148.6749	262.132303	0.3945	Singlet-A	H-7->LUMO (68%)
44	39146.3896	255.451399	0.0003	Singlet-A	HOMO->L+9 (28%), HOMO->L+10 (42%)
45	39236.7243	254.863273	0.0225	Singlet-A	H-4->L+5 (82%)
46	39520.6334	253.032382	0.0064	Singlet-A	H-4->L+6 (80%), H-2->L+6 (-10%)
47	39856.969	250.897152	0.0007	Singlet-A	H-5->L+5 (80%)
48	39903.7494	250.603017	0.0124	Singlet-A	H-5->L+6 (70%), HOMO->L+8 (18%)
49	40420.7544	247.397659	0.1675	Singlet-A	H-5->L+6 (-18%), HOMO->L+8 (37%), HOMO->L+13 (15%)
50	41014.3826	243.816909	0.001	Singlet-A	H-6->L+1 (21%), H-6->L+2 (62%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
51	41236.9931	242.500707	0.002	Singlet-A	H-10->LUMO (95%)
52	41332.9738	241.937589	0.0004	Singlet-A	H-8->L+2 (27%), H-6->L+3 (53%)
53	41501.5448	240.954886	0.0044	Singlet-A	H-4->L+10 (11%), H-2->L+9 (17%), H-2->L+10 (33%)
54	41658.0174	240.04983	0.0001	Singlet-A	H-6->L+1 (60%), H-6->L+2 (-19%)
55	41710.4438	239.748108	0.0015	Singlet-A	H-5->L+10 (13%), H-3->L+9 (15%), H-3->L+10 (22%), H-1->L+10 (10%)
56	41813.6835	239.15616	0.0039	Singlet-A	H-11->LUMO (90%)
57	42075.8155	237.666219	0.0406	Singlet-A	H-12->LUMO (43%), H-7->L+1 (27%)
58	42387.9542	235.91608	0.0191	Singlet-A	H-13->LUMO (45%), H-7->L+4 (-30%)
59	42794.4605	233.675104	0.0452	Singlet-A	H-8->L+2 (35%), H-6->L+3 (-32%), H-6->L+4 (-10%)
60	43035.6219	232.365644	0.0019	Singlet-A	H-8->L+1 (41%), H-6->L+4 (50%)
61	43087.2418	232.087263	0.0126	Singlet-A	H-8->L+3 (74%)
62	43390.5083	230.46515	0	Singlet-A	H-9->L+1 (12%), H-8->L+1 (36%), H-8->L+2 (-16%), H-6->L+4 (-29%)
63	43528.4301	229.734911	0.0024	Singlet-A	H-9->L+1 (11%), H-9->L+2 (35%), H-1->L+7 (32%)
64	43715.552	228.751544	0.0046	Singlet-A	H-9->L+1 (-12%), H-9->L+2 (-14%), H-7->L+2 (12%), H-1->L+7 (42%)
65	43726.8438	228.692472	0.0014	Singlet-A	H-7->L+1 (18%), H-7->L+2 (54%)
66	43799.4342	228.313451	0.0456	Singlet-A	H-2->L+7 (39%), HOMO->L+9 (21%), HOMO->L+10 (-13%)
67	44101.8942	226.74763	0.0134	Singlet-A	H-2->L+7 (37%), HOMO->L+9 (-15%), HOMO->L+10 (16%)
68	44318.8589	225.637579	0.0019	Singlet-A	H-9->L+3 (68%), H-7->L+3 (-10%)
69	44336.6032	225.547274	0.0071	Singlet-A	H-9->L+1 (51%), H-9->L+2 (-27%)
70	44465.6528	224.892684	0.0018	Singlet-A	H-7->L+3 (78%)
71	44710.847	223.659373	0.0616	Singlet-A	HOMO->L+8 (-19%), HOMO->L+12 (46%), HOMO->L+13 (18%)
72	44743.916	223.494072	0.0031	Singlet-A	H-8->L+4 (84%)
73	44897.969	222.727224	0.003	Singlet-A	H-12->LUMO (15%), H-3->L+7 (39%), H-1->L+7 (-17%)
74	45660.9747	219.005399	0.0132	Singlet-A	H-4->L+8 (10%), H-3->L+7 (11%), H-2->L+8 (35%)
75	45683.5584	218.897134	0.0003	Singlet-A	H-9->L+4 (62%), H-1->L+8 (13%)
76	45854.5491	218.080871	0.0074	Singlet-A	H-9->L+4 (-20%), H-1->L+8 (25%), HOMO->L+11 (23%)
77	45854.5491	218.080871	0.0318	Singlet-A	H-12->LUMO (-10%), H-7->L+1 (10%), H-3->L+7 (20%), H-2->L+8 (-17%)
78	46013.4414	217.3278	0.1192	Singlet-A	H-15->LUMO (25%), H-13->LUMO (25%), H-7->L+4 (24%)
79	46683.6928	214.207562	0.0008	Singlet-A	H-6->L+5 (85%)
80	46748.2176	213.911899	0.002	Singlet-A	H-5->L+8 (10%), H-4->L+7 (-17%), H-3->L+8 (25%), HOMO->L+11 (-18%)
81	46901.464	213.212961	0.0036	Singlet-A	H-14->LUMO (18%), H-6->L+6 (52%)
82	46959.5363	212.949292	0.0002	Singlet-A	H-4->L+7 (61%)
83	47005.5102	212.741016	0.0047	Singlet-A	H-14->LUMO (53%), H-6->L+6 (-24%)
84	47055.517	212.514932	0.0031	Singlet-A	H-1->L+9 (-20%), HOMO->L+13 (30%)
85	47416.8558	210.895468	0.0023	Singlet-A	H-10->L+1 (18%), H-10->L+2 (19%), H-8->L+5 (31%)
86	47594.299	210.109198	0.0085	Singlet-A	H-15->LUMO (-10%), H-11->L+2 (-15%), H-10->L+3 (19%), H-8->L+6 (16%)
87	47646.7254	209.878012	0.0024	Singlet-A	H-5->L+7 (82%)
88	47743.5126	209.45254	0.0046	Singlet-A	H-3->L+9 (-12%), H-3->L+10 (-11%), H-1->L+9 (21%), H-1->L+10 (43%)
89	47798.3587	209.212205	0.1836	Singlet-A	H-15->LUMO (47%), H-7->L+4 (-14%)
90	47894.3394	208.792942	0.001	Singlet-A	H-16->LUMO (85%)
91	48100.0122	207.900155	0.0018	Singlet-A	H-10->L+1 (61%), H-8->L+5 (-19%)
92	48135.5008	207.746878	0.0059	Singlet-A	H-17->LUMO (63%)
93	48179.8616	207.555598	0.0171	Singlet-A	H-10->L+2 (30%), H-9->L+5 (-15%), H-8->L+5 (-24%), H-6->L+6 (13%)
94	48296.8128	207.053	0.0001	Singlet-A	H-18->LUMO (82%)
95	48322.6227	206.94241	0	Singlet-A	H-2->L+9 (46%), H-2->L+10 (-18%)
96	48400.0525	206.611346	0.0088	Singlet-A	H-9->L+6 (14%), H-8->L+6 (55%)
97	48538.7808	206.020832	0.0019	Singlet-A	H-19->LUMO (95%)
98	48648.473	205.556298	0.0071	Singlet-A	H-11->L+1 (68%), H-11->L+2 (-11%)
99	48755.7454	205.104033	0.0138	Singlet-A	H-7->L+5 (85%)
100	48903.3459	204.484986	0.0643	Singlet-A	H-10->L+2 (-10%), H-9->L+5 (-18%), H-1->L+10 (12%), HOMO->L+12 (18%), HOMO->L+13 (-12%)

Tableau A- 23 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions of **78a**

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	18560.5587	538.776884	0.0001	Singlet-A	HOMO->LUMO (99%)
2	23801.5856	420.140077	0.0088	Singlet-A	H-1->LUMO (98%)
3	24135.5014	414.327418	0.0005	Singlet-A	H-4->LUMO (22%), H-2->LUMO (76%)
4	26302.7282	380.188699	0.0435	Singlet-A	H-5->LUMO (10%), H-3->LUMO (87%)
5	26490.6566	377.491586	0.0003	Singlet-A	HOMO->L+1 (96%)
6	27099.6094	369.009008	0.0002	Singlet-A	H-4->LUMO (75%), H-2->LUMO (-22%)
7	27703.7229	360.962317	0.0006	Singlet-A	HOMO->L+2 (97%)
8	27844.8709	359.132569	0.0008	Singlet-A	HOMO->L+3 (89%)
9	28252.1837	353.954941	0.0017	Singlet-A	HOMO->L+4 (85%)
10	28307.8363	353.259072	0.0173	Singlet-A	H-5->LUMO (81%), H-3->LUMO (-11%)
11	31328.4035	319.199157	0.0023	Singlet-A	H-1->L+1 (95%)
12	31415.512	318.314086	0.0002	Singlet-A	H-6->LUMO (99%)
13	32113.1864	311.39856	0.004	Singlet-A	H-4->L+1 (12%), H-2->L+1 (72%)
14	32208.3605	310.478393	0	Singlet-A	H-7->LUMO (99%)
15	32440.6498	308.255231	0.0001	Singlet-A	H-8->LUMO (99%)
16	32568.0862	307.049052	0.0077	Singlet-A	H-1->L+2 (54%), HOMO->L+5 (25%)
17	32622.9323	306.532837	0.0268	Singlet-A	H-1->L+2 (-37%), HOMO->L+5 (49%)
18	32799.569	304.882055	0	Singlet-A	H-9->LUMO (100%)
19	32926.1989	303.709518	0.0139	Singlet-A	H-1->L+3 (69%)
20	33239.9507	300.842805	0.0088	Singlet-A	H-1->L+4 (55%), HOMO->L+6 (15%)
21	33431.1054	299.122625	0.0161	Singlet-A	H-2->L+2 (33%), H-2->L+3 (12%), H-1->L+4 (-11%)
22	33612.5814	297.507647	0.0012	Singlet-A	H-3->L+1 (39%), H-1->L+4 (12%), HOMO->L+6 (-20%)
23	33684.3653	296.873636	0.0556	Singlet-A	H-2->L+2 (31%), H-2->L+3 (-21%), HOMO->L+6 (-10%)
24	33757.7622	296.228166	0.0544	Singlet-A	H-3->L+1 (23%), H-2->L+3 (-13%), H-2->L+4 (16%), HOMO->L+6 (16%)
25	34312.6755	291.437489	0.0063	Singlet-A	H-2->L+4 (26%), HOMO->L+6 (-15%)
26	34665.1422	288.474224	0.0034	Singlet-A	H-11->LUMO (-16%), H-5->L+2 (13%), H-3->L+2 (56%)
27	34666.7554	288.4608	0.0071	Singlet-A	H-11->LUMO (69%), H-3->L+2 (10%)
28	34743.3786	287.824628	0.0005	Singlet-A	H-4->L+1 (61%), H-2->L+1 (-15%)
29	35342.6526	282.94424	0.0936	Singlet-A	H-3->L+3 (39%), H-3->L+4 (26%), H-2->L+3 (-11%)
30	35708.8309	280.042772	0.0129	Singlet-A	H-5->L+1 (49%), H-4->L+2 (-10%), H-3->L+1 (-10%), H-3->L+4 (-11%)
31	36021.7762	277.609853	0.0028	Singlet-A	H-5->L+1 (28%), H-4->L+2 (13%), H-3->L+3 (-12%), H-3->L+4 (18%)
32	36078.2354	277.175419	0.0013	Singlet-A	H-13->LUMO (-22%), H-12->LUMO (73%)
33	36348.433	275.115024	0.0134	Singlet-A	H-4->L+2 (52%)
34	36664.6045	272.742612	0.0088	Singlet-A	H-13->LUMO (-19%), H-12->LUMO (-11%), H-5->L+2 (22%), H-4->L+3 (11%), H-3->L+2 (-11%)
35	36680.7357	272.622667	0.0061	Singlet-A	H-13->LUMO (36%), H-12->LUMO (10%), H-4->L+3 (27%)
36	36977.5498	270.43436	0.0054	Singlet-A	H-13->LUMO (-12%), H-5->L+2 (-17%), H-4->L+4 (20%)
37	37185.6422	268.920997	0.0075	Singlet-A	H-5->L+3 (11%), H-4->L+4 (-17%), H-1->L+5 (37%)
38	37255.0064	268.4203	0.0052	Singlet-A	H-5->L+4 (-10%), H-4->L+4 (16%), H-1->L+5 (21%)
39	37676.8373	265.415059	0.001	Singlet-A	H-5->L+3 (18%), H-5->L+4 (30%), H-1->L+6 (-19%)
40	38279.3376	261.23754	0.1154	Singlet-A	H-10->LUMO (-17%), H-2->L+5 (27%), H-1->L+6 (-15%)
41	38365.6395	260.649897	0.0904	Singlet-A	H-10->LUMO (-16%), H-6->L+1 (21%), H-6->L+3 (10%)
42	38448.7152	260.086714	0.0065	Singlet-A	H-6->L+1 (37%), H-6->L+3 (15%)
43	38492.2694	259.792424	0.104	Singlet-A	H-10->LUMO (27%), H-5->L+2 (-10%), H-2->L+5 (32%)
44	38685.0373	258.497877	0.0067	Singlet-A	HOMO->L+7 (46%), HOMO->L+8 (12%)
45	38857.6411	257.349641	0.0036	Singlet-A	HOMO->L+7 (-17%), HOMO->L+8 (71%)
46	39232.6915	254.889471	0.2043	Singlet-A	H-1->L+6 (36%)
47	39360.128	254.064214	0.0154	Singlet-A	H-7->L+1 (69%), H-7->L+3 (17%)
48	39464.9808	253.389202	0.0039	Singlet-A	H-3->L+5 (60%), H-2->L+6 (-20%)
49	39654.5224	252.178047	0.0195	Singlet-A	H-8->L+1 (-25%), H-6->L+1 (-14%), H-6->L+3 (29%)
50	39702.916	251.870669	0.007	Singlet-A	H-8->L+1 (44%), H-8->L+4 (-10%), H-6->L+1 (-11%), H-6->L+3 (26%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
51	39845.6771	250.968254	0.0685	Singlet-A	H-2->L+6 (20%)
52	39918.2675	250.511874	0.0302	Singlet-A	H-3->L+6 (27%), HOMO->L+12 (28%)
53	40163.4618	248.982522	0.0003	Singlet-A	H-9->L+1 (86%), H-9->L+4 (-10%)
54	40324.7738	247.986512	0.0007	Singlet-A	H-6->L+2 (94%)
55	40404.6232	247.49643	0.003	Singlet-A	HOMO->L+7 (-12%), HOMO->L+11 (10%), HOMO->L+13 (10%), HOMO->L+14 (42%)
56	40553.0302	246.590697	0.0161	Singlet-A	H-3->L+6 (43%), HOMO->L+12 (-16%)
57	40618.3616	246.194076	0.0004	Singlet-A	H-7->L+1 (-19%), H-7->L+3 (74%)
58	40845.005	244.827979	0.0031	Singlet-A	H-8->L+1 (20%), H-8->L+2 (15%), H-8->L+4 (58%)
59	40939.3725	244.263637	0.0051	Singlet-A	HOMO->L+9 (86%)
60	41126.4944	243.152259	0.0001	Singlet-A	H-7->L+2 (94%)
61	41319.2622	242.017874	0.0034	Singlet-A	HOMO->L+10 (88%)
62	41370.8821	241.7159	0.0015	Singlet-A	H-9->L+2 (-13%), H-9->L+4 (-23%), H-8->L+2 (50%)
63	41410.4035	241.48521	0	Singlet-A	H-9->L+2 (21%), H-9->L+4 (25%), H-8->L+2 (31%), H-8->L+4 (-14%)
64	41546.7122	240.692933	0.0808	Singlet-A	H-5->L+5 (17%), H-4->L+5 (43%), H-2->L+5 (- 11%)
65	41710.4438	239.748108	0.0005	Singlet-A	H-14->LUMO (98%)
66	41779.0014	239.354691	0.0395	Singlet-A	H-5->L+5 (45%), H-4->L+5 (-11%)
67	41788.6802	239.299254	0.0004	Singlet-A	H-9->L+2 (61%), H-9->L+4 (-36%)
68	41837.0738	239.022453	0.0012	Singlet-A	HOMO->L+11 (75%)
69	42091.1402	237.579689	0.0056	Singlet-A	H-4->L+6 (33%), H-2->L+14 (11%)
70	42272.6162	236.559762	0.0001	Singlet-A	H-15->LUMO (96%)
71	42461.3512	235.508285	0.0015	Singlet-A	H-11->L+1 (-38%), H-6->L+4 (52%)
72	42464.5774	235.490392	0.0024	Singlet-A	H-11->L+1 (46%), H-6->L+4 (45%)
73	42566.204	234.92816	0.0182	Singlet-A	H-1->L+7 (40%)
74	42677.5093	234.315455	0.1205	Singlet-A	H-5->L+6 (12%), H-5->L+14 (14%), H-3->L+14 (10%)
75	42913.8314	233.025104	0.0755	Singlet-A	H-5->L+6 (21%), H-4->L+6 (-15%), H-1->L+7 (- 10%)
76	43159.8322	231.696916	0.0012	Singlet-A	H-8->L+3 (90%)
77	43204.193	231.459016	0.0315	Singlet-A	H-16->LUMO (10%), H-10->L+1 (39%), H-1- >L+8 (-25%)
78	43306.6261	230.911546	0	Singlet-A	H-7->L+4 (98%)
79	43382.4427	230.507998	0.0131	Singlet-A	H-17->LUMO (-17%), H-10->L+2 (40%)
80	43559.0794	229.573263	0.0582	Singlet-A	H-5->L+6 (18%), H-1->L+7 (35%)
81	43581.663	229.4543	0.0156	Singlet-A	H-12->L+1 (19%), H-11->L+2 (52%), H-9->L+3 (-13%)
82	43589.7286	229.411843	0.0073	Singlet-A	H-9->L+3 (82%)
83	43692.9683	228.869779	0.0106	Singlet-A	H-11->L+2 (-20%), H-10->L+1 (14%), H-1- >L+8 (50%)
84	44005.107	227.246351	0.0044	Singlet-A	H-13->L+1 (-12%), H-12->L+1 (39%), H-11- >L+3 (-22%)
85	44184.1634	226.325435	0.004	Singlet-A	H-12->L+1 (14%), H-11->L+3 (57%), H-11- >L+4 (-11%)
86	44492.2693	224.758147	0.0041	Singlet-A	H-11->L+4 (61%)
87	44575.345	224.339262	0.0621	Singlet-A	H-11->L+4 (11%), H-2->L+8 (-16%), HOMO- >L+13 (19%)
88	44665.6797	223.885544	0.0037	Singlet-A	H-9->L+7 (29%), H-8->L+10 (25%), H-1->L+10 (-21%)
89	44695.5224	223.736058	0.0109	Singlet-A	H-13->L+1 (28%), H-1->L+9 (11%)
90	44764.8866	223.389374	0.0162	Singlet-A	H-13->L+1 (40%)
91	44877.805	222.827298	0.0043	Singlet-A	H-2->L+8 (32%), H-1->L+12 (-14%), HOMO- >L+13 (17%)
92	44900.3886	222.715221	0.0018	Singlet-A	H-2->L+7 (70%)
93	44977.8184	222.331815	0.001	Singlet-A	H-6->L+5 (19%), H-1->L+9 (55%)
94	45231.0782	221.086925	0.0002	Singlet-A	H-13->L+2 (-17%), H-12->L+2 (75%)
95	45299.6358	220.752326	0.0008	Singlet-A	H-13->L+3 (-10%), H-12->L+3 (45%), H-10- >L+3 (24%)
96	45376.259	220.37956	0.0014	Singlet-A	H-6->L+5 (40%), H-6->L+11 (-10%), H-1- >L+11 (16%)
97	45497.243	219.793538	0.0024	Singlet-A	H-1->L+10 (66%)
98	45579.5122	219.396819	0.0047	Singlet-A	H-12->L+3 (-15%), H-10->L+3 (55%)
99	45639.1976	219.1099	0.0265	Singlet-A	H-12->L+3 (-12%), H-12->L+4 (-14%), H-10- >L+4 (-11%), HOMO->L+15 (17%)
100	45668.2338	218.970588	0.0075	Singlet-A	H-12->L+4 (-15%), H-3->L+8 (33%)

Tableau A- 24 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions of **78b**

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	19780.884	505.53858	0.0001	Singlet-A	HOMO->LUMO (99%)
2	25121.1178	398.071459	0.0224	Singlet-A	H-1->LUMO (98%)
3	25228.3902	396.378838	0.0008	Singlet-A	H-4->LUMO (17%), H-2->LUMO (82%)
4	26707.6213	374.424959	0.0003	Singlet-A	HOMO->L+1 (96%)
5	27290.7642	366.424331	0.0664	Singlet-A	H-3->LUMO (86%)
6	28057.8027	356.407096	0.0016	Singlet-A	HOMO->L+3 (91%)
7	28127.1669	355.528164	0.0017	Singlet-A	HOMO->L+2 (71%), HOMO->L+4 (25%)
8	28286.8658	353.520962	0.0006	Singlet-A	HOMO->L+2 (-25%), HOMO->L+4 (72%)
9	28498.991	350.889615	0.0001	Singlet-A	H-4->LUMO (80%), H-2->LUMO (-17%)
10	29583.0077	338.03189	0.0161	Singlet-A	H-5->LUMO (88%), H-3->LUMO (-10%)
11	31646.1882	315.993824	0.011	Singlet-A	H-1->L+1 (92%)
12	32243.0426	310.144428	0.0061	Singlet-A	H-4->L+1 (10%), H-2->L+1 (76%)
13	32756.0147	305.287444	0.0194	Singlet-A	H-1->L+4 (13%), HOMO->L+5 (67%)
14	33025.4058	302.797188	0.0226	Singlet-A	H-1->L+2 (43%), H-1->L+4 (20%), HOMO->L+5 (-11%)
15	33227.8523	300.952343	0.0023	Singlet-A	H-1->L+3 (53%)
16	33230.272	300.930429	0.0046	Singlet-A	H-1->L+2 (40%), H-1->L+4 (-28%)
17	33503.6958	298.474534	0.0081	Singlet-A	H-2->L+2 (20%), H-2->L+4 (31%), HOMO->L+6 (21%), HOMO->L+7 (-15%)
18	33795.6706	295.895889	0.0013	Singlet-A	H-3->L+1 (55%), H-2->L+2 (11%), H-1->L+3 (-15%)
19	33871.4872	295.233567	0.1358	Singlet-A	H-2->L+3 (51%), H-1->L+4 (-26%)
20	34005.3762	294.071148	0.0638	Singlet-A	H-3->L+1 (-21%), H-2->L+2 (46%), HOMO->L+6 (-17%)
21	34458.6629	290.202787	0	Singlet-A	H-3->L+3 (19%), H-2->L+4 (24%), H-1->L+3 (-20%), HOMO->L+6 (-14%)
22	35054.7107	285.268365	0.0128	Singlet-A	H-4->L+1 (13%), H-3->L+2 (64%)
23	35103.1043	284.87509	0.002	Singlet-A	H-4->L+1 (54%), H-3->L+2 (-10%), H-2->L+1 (-11%)
24	35537.8402	281.390201	0.1024	Singlet-A	H-4->L+1 (-12%), H-3->L+4 (62%), H-2->L+3 (-12%)
25	35608.0109	280.835681	0.0076	Singlet-A	H-11->LUMO (74%), H-6->LUMO (14%)
26	35837.0739	279.040639	0	Singlet-A	HOMO->L+6 (21%), HOMO->L+7 (63%)
27	36051.6189	277.380054	0.0094	Singlet-A	H-5->L+1 (46%), H-3->L+3 (17%)
28	36358.1117	275.041787	0.0074	Singlet-A	H-5->L+1 (-32%), H-3->L+3 (32%), H-2->L+4 (-12%)
29	36375.0494	274.913716	0.0001	Singlet-A	H-7->LUMO (98%)
30	36407.3118	274.6701	0.0003	Singlet-A	H-11->LUMO (-12%), H-6->LUMO (84%)
31	36627.5027	273.018886	0	Singlet-A	HOMO->L+8 (98%)
32	36827.5296	271.535998	0.0115	Singlet-A	H-4->L+2 (65%), H-4->L+4 (13%)
33	36921.8971	270.841988	0	Singlet-A	H-8->LUMO (97%)
34	36950.1267	270.635066	0	Singlet-A	H-9->LUMO (99%)
35	37096.1141	269.570014	0.0117	Singlet-A	H-5->L+2 (12%), H-4->L+3 (50%)
36	37259.0392	268.391247	0.012	Singlet-A	H-4->L+2 (-13%), H-4->L+4 (50%), H-1->L+5 (17%)
37	37263.072	268.362201	0.0009	Singlet-A	H-13->LUMO (-16%), H-12->LUMO (79%)
38	37544.5614	266.350161	0.0008	Singlet-A	H-5->L+3 (-35%), H-1->L+5 (41%)
39	37561.4992	266.230055	0.0371	Singlet-A	H-10->LUMO (-11%), H-5->L+2 (39%), H-4->L+3 (-12%), H-3->L+2 (-13%)
40	37853.4739	264.176546	0.0064	Singlet-A	H-5->L+4 (56%), H-1->L+6 (10%)
41	38113.9928	262.370832	0.002	Singlet-A	H-13->LUMO (72%), H-12->LUMO (14%)
42	38417.2594	260.299672	0.1954	Singlet-A	H-10->LUMO (-27%), H-5->L+2 (-12%), H-2->L+5 (33%)
43	38576.1517	259.227517	0.1526	Singlet-A	H-10->LUMO (29%), H-5->L+2 (13%), H-2->L+5 (33%)
44	38610.8338	258.994666	0.0125	Singlet-A	H-5->L+3 (29%), H-2->L+6 (-18%), H-1->L+5 (22%)
45	39149.6158	255.430348	0.0001	Singlet-A	HOMO->L+9 (95%)
46	39164.9405	255.330402	0.0038	Singlet-A	HOMO->L+10 (97%)
47	39310.1213	254.387412	0.1853	Singlet-A	H-5->L+4 (-15%), H-1->L+6 (40%), HOMO->L+12 (11%)
48	39506.1154	253.125368	0.0051	Singlet-A	H-3->L+5 (71%)
49	39566.6074	252.738374	0.0023	Singlet-A	HOMO->L+11 (91%)
50	39844.064	250.978414	0.0658	Singlet-A	H-5->L+3 (13%), H-4->L+4 (-12%), H-2->L+6 (28%), H-2->L+7 (-17%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
51	40019.8941	249.875724	0.0322	Singlet-A	H-4->L+5 (-11%), H-3->L+6 (16%), HOMO->L+12 (36%)
52	40080.3861	249.498595	0.0296	Singlet-A	H-1->L+6 (10%), H-1->L+7 (67%)
53	40542.545	246.654471	0.0003	Singlet-A	H-2->L+6 (-12%), H-2->L+7 (-27%), H-1->L+8 (37%)
54	40613.5222	246.223412	0.0177	Singlet-A	H-3->L+6 (36%), H-3->L+7 (-16%), HOMO->L+12 (-13%)
55	40672.4011	245.866969	0	Singlet-A	H-1->L+8 (47%), HOMO->L+14 (-19%)
56	41370.8821	241.7159	0.002	Singlet-A	H-1->L+8 (11%), HOMO->L+13 (17%), HOMO->L+14 (42%)
57	41870.1427	238.833674	0.0147	Singlet-A	H-5->L+6 (13%), H-4->L+5 (-20%), H-3->L+7 (31%)
58	41950.7987	238.374484	0.1357	Singlet-A	H-5->L+7 (10%), H-4->L+5 (39%), H-2->L+5 (-12%)
59	42038.7138	237.875974	0.0024	Singlet-A	H-5->L+5 (70%)
60	42183.8946	237.057296	0.0005	Singlet-A	H-11->L+1 (21%), H-6->L+1 (44%)
61	42331.495	236.230731	0.0058	Singlet-A	H-7->L+1 (14%), H-2->L+8 (64%)
62	42386.3411	235.925058	0.0115	Singlet-A	H-7->L+1 (36%), H-6->L+4 (13%), H-2->L+8 (-27%)
63	42564.5909	234.937064	0.0046	Singlet-A	H-11->L+1 (33%), H-6->L+1 (-12%)
64	42565.3974	234.932612	0.0496	Singlet-A	H-16->LUMO (-28%), H-10->L+1 (38%)
65	42611.3714	234.67914	0.0037	Singlet-A	H-4->L+6 (36%), H-2->L+6 (-15%)
66	42937.2216	232.898162	0.0069	Singlet-A	H-17->LUMO (17%), H-11->L+1 (25%), H-10->L+2 (-21%), H-8->L+1 (12%)
67	43037.235	232.356934	0.001	Singlet-A	H-9->L+1 (57%), H-9->L+3 (11%), H-8->L+4 (-16%), H-7->L+1 (11%)
68	43045.3006	232.313397	0.003	Singlet-A	H-9->L+4 (-13%), H-8->L+1 (51%), H-8->L+3 (10%)
69	43052.5597	232.274227	0.0069	Singlet-A	H-14->LUMO (89%)
70	43166.2846	231.662282	0.0786	Singlet-A	H-5->L+6 (-16%), H-5->L+7 (10%), H-1->L+9 (49%)
71	43240.4882	231.264734	0.0003	Singlet-A	H-1->L+10 (88%)
72	43329.2098	230.791193	0.1332	Singlet-A	H-5->L+6 (19%), H-5->L+7 (-10%), H-1->L+9 (42%), HOMO->L+15 (10%)
73	43439.7085	230.204123	0.009	Singlet-A	H-4->L+7 (39%), H-2->L+7 (-13%)
74	43559.8859	229.569013	0.002	Singlet-A	H-15->LUMO (82%)
75	43592.1483	229.399109	0.0023	Singlet-A	H-7->L+4 (-13%), H-6->L+1 (23%), H-6->L+3 (-19%), H-3->L+8 (23%)
76	43606.6664	229.322735	0.0005	Singlet-A	H-7->L+1 (31%), H-7->L+3 (-24%), H-6->L+4 (-24%)
77	43630.8632	229.195557	0.0004	Singlet-A	H-3->L+8 (69%)
78	43808.3064	228.267213	0.0104	Singlet-A	H-12->L+1 (24%), H-11->L+2 (54%), H-6->L+2 (10%)
79	43941.3888	227.575875	0.0051	Singlet-A	H-5->L+7 (-19%), H-3->L+6 (20%), H-3->L+7 (22%)
80	44110.7664	226.702023	0	Singlet-A	H-12->L+1 (30%), H-11->L+2 (-16%), H-11->L+4 (-19%)
81	44176.9043	226.362624	0.0056	Singlet-A	H-11->L+3 (45%), H-8->L+1 (-11%), H-8->L+3 (16%)
82	44262.3997	225.925392	0.0011	Singlet-A	H-9->L+1 (27%), H-9->L+3 (-27%), H-8->L+4 (26%)
83	44300.308	225.732065	0.0013	Singlet-A	H-11->L+3 (30%), H-9->L+4 (20%), H-8->L+1 (18%), H-8->L+3 (-18%)
84	44347.895	225.489845	0.0011	Singlet-A	H-1->L+11 (73%)
85	44433.3904	225.055975	0.0024	Singlet-A	H-12->L+1 (14%), H-11->L+4 (41%), H-6->L+2 (-10%), H-4->L+8 (-13%)
86	44494.689	224.745924	0.0002	Singlet-A	H-6->L+2 (-12%), H-4->L+8 (47%)
87	44548.7285	224.473298	0.0377	Singlet-A	H-7->L+2 (51%), H-1->L+12 (10%), HOMO->L+13 (18%)
88	44616.4795	224.132431	0	Singlet-A	H-11->L+2 (-10%), H-11->L+4 (12%), H-6->L+2 (53%)
89	44634.2238	224.043327	0.0291	Singlet-A	H-7->L+2 (36%), H-1->L+12 (-12%), HOMO->L+13 (-22%)
90	44722.9454	223.598869	0.0069	Singlet-A	H-2->L+9 (25%)
91	44740.6898	223.510188	0.0009	Singlet-A	H-2->L+10 (49%)
92	44747.1422	223.477959	0.0009	Singlet-A	H-4->L+6 (11%), H-4->L+7 (14%), H-2->L+9 (27%)
93	45017.3398	222.136626	0.0184	Singlet-A	H-13->L+1 (61%), H-8->L+2 (-12%)
94	45116.5467	221.64817	0.0024	Singlet-A	H-8->L+2 (51%)
95	45117.3533	221.644207	0.0003	Singlet-A	H-9->L+2 (-15%), H-2->L+9 (23%), H-2->L+11 (15%)
96	45133.4845	221.564989	0.0109	Singlet-A	H-8->L+2 (-21%), H-2->L+10 (26%)
97	45142.3566	221.521443	0	Singlet-A	H-9->L+2 (75%)
98	45152.8419	221.470002	0.0097	Singlet-A	H-16->LUMO (10%), H-10->L+1 (13%), H-10->L+3 (49%)
99	45301.249	220.744466	0	Singlet-A	H-2->L+9 (-10%), H-2->L+11 (41%)
100	45417.3936	220.179962	0.0337	Singlet-A	H-12->L+3 (10%), H-5->L+6 (-15%), HOMO->L+12 (-13%), HOMO->L+15 (24%)

Tableau A- 25 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions of **79a**

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	18005.6454	555.381368	0.0002	Singlet-A	HOMO->LUMO (98%)
2	22065.0619	453.205164	0.0095	Singlet-A	H-1->LUMO (99%)
3	22365.1022	447.125164	0.0002	Singlet-A	H-4->LUMO (23%), H-2->LUMO (76%)
4	24239.5477	412.548952	0.0004	Singlet-A	H-4->LUMO (75%), H-2->LUMO (-23%)
5	25680.0638	389.407132	0.0431	Singlet-A	H-5->LUMO (33%), H-3->LUMO (61%)
6	26265.6264	380.725738	0.0005	Singlet-A	HOMO->L+1 (98%)
7	26355.1546	379.432417	0.0232	Singlet-A	H-5->LUMO (61%), H-3->LUMO (-37%)
8	27176.2326	367.96859	0.0404	Singlet-A	HOMO->L+3 (95%)
9	27245.5968	367.031784	0.005	Singlet-A	HOMO->L+2 (90%)
10	28183.6261	354.815948	0.0084	Singlet-A	HOMO->L+4 (90%)
11	29808.8445	335.470904	0.0066	Singlet-A	H-1->L+1 (96%)
12	30441.9941	328.493593	0.0007	Singlet-A	H-2->L+1 (79%), H-1->L+2 (-12%)
13	30950.9334	323.092033	0.0036	Singlet-A	H-1->L+2 (81%)
14	31420.3514	318.26506	0.0277	Singlet-A	H-1->L+3 (78%)
15	31638.9291	316.066323	0.0156	Singlet-A	H-4->L+3 (10%), H-2->L+3 (46%), H-1->L+4 (-37%)
16	31739.7491	315.062352	0.0004	Singlet-A	H-2->L+2 (81%)
17	32322.892	309.378257	0.0823	Singlet-A	H-2->L+3 (31%), H-1->L+4 (52%)
18	32448.7154	308.17861	0.0083	Singlet-A	H-4->L+1 (81%), H-2->L+1 (-10%)
19	32845.5429	304.455312	0.0834	Singlet-A	H-4->L+4 (11%), H-2->L+4 (69%)
20	33239.1442	300.850105	0.0003	Singlet-A	H-5->L+1 (40%), H-4->L+2 (10%), H-3->L+1 (37%)
21	33581.1256	297.786326	0.007	Singlet-A	H-4->L+3 (45%), HOMO->L+5 (38%)
22	33771.4738	296.107895	0.0272	Singlet-A	H-5->L+3 (16%), H-4->L+2 (57%)
23	33868.261	295.261691	0.0065	Singlet-A	H-5->L+2 (44%), H-3->L+2 (16%), HOMO->L+5 (-19%)
24	33968.2744	294.392346	0.0068	Singlet-A	H-4->L+4 (-15%), H-3->L+1 (-18%), HOMO->L+6 (49%)
25	34125.5536	293.035539	0.0375	Singlet-A	H-5->L+2 (18%), H-5->L+4 (13%), H-4->L+3 (-17%), HOMO->L+5 (29%)
26	34148.9438	292.834825	0.0027	Singlet-A	H-5->L+1 (-35%), H-3->L+1 (40%), HOMO->L+6 (15%)
27	34326.387	291.321076	0.0001	Singlet-A	H-5->L+3 (-14%), H-4->L+2 (10%), H-4->L+4 (35%), H-2->L+4 (-14%)
28	34638.5258	288.695889	0.0142	Singlet-A	H-9->LUMO (72%), H-3->L+3 (11%)
29	34773.2213	287.577614	0.0009	Singlet-A	H-9->LUMO (-13%), H-5->L+3 (-10%), H-3->L+3 (64%)
30	34832.1002	287.091503	0.0084	Singlet-A	H-6->LUMO (68%), H-3->L+2 (-13%)
31	35076.4878	285.091257	0.0839	Singlet-A	H-6->LUMO (-15%), H-3->L+4 (60%)
32	35204.7309	284.052732	0.0297	Singlet-A	H-6->LUMO (10%), H-5->L+2 (-14%), H-5->L+4 (14%), H-3->L+2 (51%)
33	35441.8595	282.152238	0.0214	Singlet-A	H-5->L+3 (34%), H-4->L+4 (11%), H-1->L+5 (11%), HOMO->L+6 (21%)
34	35645.1126	280.543369	0.0293	Singlet-A	H-5->L+4 (41%), H-3->L+4 (-27%)
35	36450.0595	274.347975	0.0014	Singlet-A	H-11->LUMO (88%)
36	36676.7029	272.652644	0.0014	Singlet-A	H-8->LUMO (77%), H-7->LUMO (-14%)
37	37171.9307	269.020194	0.0011	Singlet-A	H-10->LUMO (95%)
38	37964.7792	263.402032	0.0096	Singlet-A	H-2->L+6 (35%), H-1->L+5 (56%)
39	38022.045	263.005317	0.2639	Singlet-A	H-8->LUMO (11%), H-7->LUMO (44%), H-1->L+6 (15%)
40	38104.3141	262.437476	0.0796	Singlet-A	H-7->LUMO (-15%), H-2->L+5 (42%), H-1->L+6 (27%)
41	38332.5706	260.874756	0.0017	Singlet-A	HOMO->L+7 (95%)
42	38893.1298	257.114819	0.4613	Singlet-A	H-2->L+5 (-24%), H-1->L+6 (37%), HOMO->L+8 (-14%)
43	39114.9338	255.656831	0.0896	Singlet-A	H-2->L+6 (45%), H-1->L+5 (-20%)
44	39521.44	253.027218	0.0023	Singlet-A	H-4->L+10 (10%), HOMO->L+9 (24%), HOMO->L+10 (42%)
45	40344.9378	247.862571	0.0587	Singlet-A	H-4->L+5 (58%), HOMO->L+8 (-22%)
46	40418.3347	247.412469	0.138	Singlet-A	H-4->L+5 (30%), H-2->L+5 (-13%), HOMO->L+8 (27%)
47	40515.9285	246.816508	0.0011	Singlet-A	H-4->L+6 (40%), H-3->L+5 (41%)
48	40716.7619	245.599098	0	Singlet-A	H-4->L+6 (-42%), H-3->L+5 (44%)
49	40990.9923	243.956036	0.0117	Singlet-A	H-5->L+6 (12%), H-3->L+6 (74%)
50	41102.2976	243.295402	0.0127	Singlet-A	H-12->LUMO (73%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
51	41231.3472	242.533914	0.0048	Singlet-A	H-13->LUMO (88%)
52	41437.02	241.330096	0.0163	Singlet-A	H-12->LUMO (-10%), H-5->L+5 (74%)
53	41549.9384	240.674244	0.0053	Singlet-A	H-5->L+6 (39%), H-5->L+10 (-10%), H-1->L+7 (15%)
54	41608.0107	240.338335	0.0053	Singlet-A	H-5->L+6 (39%), H-5->L+9 (11%), H-5->L+10 (14%)
55	41626.5616	240.231228	0.0114	Singlet-A	H-4->L+9 (13%), H-4->L+10 (29%), H-2->L+10 (15%)
56	41909.6642	238.60845	0.0021	Singlet-A	H-1->L+7 (70%)
57	42629.1157	234.581455	0.0014	Singlet-A	H-9->L+1 (18%), H-2->L+7 (58%)
58	42696.8667	234.209223	0.0141	Singlet-A	H-9->L+1 (69%), H-2->L+7 (-20%)
59	42954.9659	232.801954	0.0056	Singlet-A	H-6->L+1 (85%)
60	43659.8994	229.04313	0.0518	Singlet-A	H-16->LUMO (-14%), H-7->L+1 (53%)
61	43727.6504	228.688254	0.0161	Singlet-A	H-9->L+2 (68%), H-6->L+1 (-10%)
62	43826.8573	228.170593	0.0097	Singlet-A	H-7->L+2 (34%), H-4->L+7 (-22%), H-2->L+7 (14%)
63	43907.5133	227.751454	0.0004	Singlet-A	H-9->L+3 (77%)
64	44034.1432	227.096505	0.0139	Singlet-A	H-6->L+2 (80%)
65	44158.3534	226.457719	0.0129	Singlet-A	H-6->L+3 (67%)
66	44381.7706	225.317735	0.0025	Singlet-A	H-11->L+3 (22%), H-9->L+4 (59%)
67	44454.361	224.949809	0.0657	Singlet-A	HOMO->L+9 (32%), HOMO->L+10 (-18%)
68	44589.0565	224.270276	0.012	Singlet-A	H-8->L+1 (77%)
69	44685.8437	223.784518	0.0038	Singlet-A	H-11->L+1 (86%)
70	44767.3062	223.3773	0.0118	Singlet-A	H-6->L+4 (36%), H-1->L+8 (35%)
71	44779.4046	223.316949	0.0136	Singlet-A	H-4->L+8 (15%), H-2->L+8 (27%), HOMO->L+11 (-11%)
72	44847.1557	222.979581	0.0015	Singlet-A	H-14->LUMO (82%)
73	44968.9462	222.37568	0.0003	Singlet-A	H-10->L+1 (46%), H-6->L+4 (14%), H-4->L+7 (-10%)
74	45111.7074	221.671947	0.0202	Singlet-A	H-10->L+1 (32%), H-7->L+2 (11%), H-4->L+7 (32%)
75	45260.1144	220.945089	0.0171	Singlet-A	H-5->L+7 (46%), H-3->L+7 (27%)
76	45342.3835	220.544207	0.0095	Singlet-A	H-6->L+4 (-21%), H-1->L+8 (26%)
77	45470.6266	219.922195	0.0243	Singlet-A	H-4->L+8 (14%), HOMO->L+8 (-10%), HOMO->L+11 (22%)
78	45584.3515	219.373528	0.0001	Singlet-A	H-11->L+2 (73%), H-8->L+2 (11%)
79	45681.1387	218.908729	0.0402	Singlet-A	H-7->L+3 (76%)
80	45762.6013	218.519047	0.0017	Singlet-A	H-11->L+2 (-12%), H-8->L+2 (69%)
81	45901.3296	217.858613	0.0359	Singlet-A	H-11->L+3 (54%), H-9->L+4 (-16%)
82	46069.9006	217.061462	0.0142	Singlet-A	H-10->L+2 (-13%), H-8->L+3 (47%)
83	46130.3926	216.776824	0.0068	Singlet-A	H-5->L+7 (-27%), H-3->L+7 (50%)
84	46169.9141	216.591263	0.0001	Singlet-A	H-11->L+4 (43%), H-7->L+4 (-33%)
85	46222.3405	216.3456	0.0022	Singlet-A	H-10->L+2 (73%)
86	46474.7938	215.170401	0.0007	Singlet-A	H-11->L+4 (28%), H-7->L+4 (59%)
87	46558.676	214.78274	0.0176	Singlet-A	H-11->L+4 (-10%), H-10->L+3 (29%), H-8->L+4 (23%), H-2->L+9 (-16%)
88	46586.099	214.656307	0.0025	Singlet-A	H-8->L+3 (10%), H-1->L+9 (39%)
89	46782.8997	213.753317	0.011	Singlet-A	H-10->L+3 (14%), H-5->L+8 (12%), H-2->L+9 (22%), HOMO->L+12 (13%)
90	46936.9526	213.051752	0.0039	Singlet-A	H-1->L+10 (49%), HOMO->L+13 (11%)
91	47041.8054	212.576875	0.0024	Singlet-A	H-10->L+3 (-37%), H-8->L+4 (50%)
92	47415.2427	210.902643	0.001	Singlet-A	H-10->L+4 (81%)
93	47477.3478	210.626761	0.0116	Singlet-A	H-5->L+8 (36%), H-4->L+10 (19%), H-2->L+9 (-17%)
94	47579.781	210.173309	0.0092	Singlet-A	H-17->LUMO (54%), H-15->LUMO (21%)
95	47606.3974	210.055802	0.0199	Singlet-A	H-4->L+8 (31%), H-2->L+8 (-29%), H-1->L+10 (18%)
96	47738.6733	209.473773	0.0123	Singlet-A	H-17->LUMO (-13%), H-15->LUMO (71%)
97	47824.9752	209.09577	0.0001	Singlet-A	H-4->L+9 (-24%), H-2->L+10 (45%)
98	48784.7816	204.981957	0.0025	Singlet-A	H-16->LUMO (64%), H-7->L+1 (16%)
99	48807.3653	204.88711	0.0235	Singlet-A	H-5->L+8 (11%), H-4->L+9 (27%), H-4->L+10 (-14%), HOMO->L+12 (-23%)
100	49313.0784	202.785961	0.022	Singlet-A	H-12->L+1 (89%)

Tableau A- 26. Energy and composition of TD-DFT calculated transitions of **79b**

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	19968.8125	500.780906	0.0003	Singlet-A	HOMO->LUMO (98%)
2	24206.4787	413.112544	0.0198	Singlet-A	H-1->LUMO (98%)
3	24283.9085	411.795326	0.0005	Singlet-A	H-3->LUMO (27%), H-2->LUMO (72%)
4	26318.0528	379.96732	0.0009	Singlet-A	H-3->LUMO (70%), H-2->LUMO (-27%)
5	26796.3429	373.185253	0.029	Singlet-A	HOMO->L+1 (-34%), HOMO->L+2 (63%)
6	27159.2949	368.198072	0.0708	Singlet-A	H-5->LUMO (29%), H-4->LUMO (63%)
7	27295.6035	366.359366	0.0081	Singlet-A	HOMO->L+1 (64%), HOMO->L+2 (32%)
8	27681.9458	361.246283	0.0019	Singlet-A	HOMO->L+3 (87%)
9	28441.7253	351.596111	0.0102	Singlet-A	H-5->LUMO (68%), H-4->LUMO (-29%)
10	28671.5949	348.777249	0.0143	Singlet-A	HOMO->L+4 (83%)
11	30819.4642	324.470275	0.0297	Singlet-A	H-1->L+1 (85%)
12	31237.2622	320.130488	0.0128	Singlet-A	H-2->L+1 (38%), H-2->L+2 (-27%), H-1->L+3 (15%)
13	31418.7382	318.2814	0.0038	Singlet-A	H-1->L+1 (11%), H-1->L+2 (68%)
14	31482.4565	317.637221	0.0034	Singlet-A	H-2->L+1 (43%), H-2->L+2 (13%), H-1->L+3 (-16%), H-1->L+4 (10%)
15	32120.4454	311.328186	0.0744	Singlet-A	H-2->L+2 (27%), H-1->L+3 (56%)
16	32414.8398	308.500676	0.0104	Singlet-A	H-1->L+4 (78%)
17	32673.7456	306.056126	0.0616	Singlet-A	H-2->L+3 (42%), H-2->L+4 (-18%), H-1->L+2 (14%)
18	32981.045	303.204462	0.0119	Singlet-A	H-3->L+4 (10%), H-2->L+3 (24%), H-2->L+4 (58%)
19	33243.177	300.813608	0.0116	Singlet-A	H-3->L+1 (42%), H-3->L+2 (-12%), HOMO->L+5 (26%)
20	33444.817	298.999992	0.0015	Singlet-A	H-5->L+1 (-13%), H-5->L+2 (12%), H-4->L+1 (-21%), H-4->L+2 (16%), HOMO->L+6 (28%)
21	33474.6597	298.733433	0.0019	Singlet-A	H-3->L+1 (-30%), H-3->L+2 (-10%), HOMO->L+5 (44%)
22	33725.4998	296.511543	0.0145	Singlet-A	H-5->L+3 (-10%), H-4->L+3 (-13%), H-3->L+2 (31%), H-2->L+2 (-16%), HOMO->L+5 (14%)
23	33837.6117	295.529132	0.0398	Singlet-A	H-4->L+1 (14%), H-3->L+3 (20%), HOMO->L+6 (36%)
24	34081.9994	293.410017	0	Singlet-A	H-4->L+1 (27%), H-3->L+3 (-22%), H-2->L+3 (13%)
25	34636.1061	288.716058	0.145	Singlet-A	H-5->L+3 (11%), H-4->L+3 (46%), H-3->L+2 (13%)
26	34680.4669	288.346752	0.0037	Singlet-A	H-5->L+1 (12%), H-5->L+2 (-18%), H-4->L+2 (46%), H-3->L+4 (-10%)
27	34801.4509	287.344342	0.0001	Singlet-A	H-5->L+1 (10%), H-5->L+2 (-14%), H-4->L+1 (-10%), H-3->L+4 (36%), HOMO->L+6 (14%)
28	35003.0909	285.689056	0.0242	Singlet-A	H-5->L+4 (23%), H-4->L+4 (53%)
29	35288.6131	283.377529	0.0407	Singlet-A	H-3->L+3 (28%), H-3->L+4 (26%)
30	35411.2102	282.396448	0.0124	Singlet-A	H-5->L+3 (47%), H-5->L+4 (-17%), H-4->L+3 (-22%)
31	35435.407	282.203616	0.0189	Singlet-A	H-5->L+1 (43%), H-5->L+2 (26%), H-4->L+1 (-16%)
32	36321.0099	275.322741	0.0148	Singlet-A	H-8->LUMO (95%)
33	36662.1848	272.760613	0.0019	Singlet-A	H-7->LUMO (15%), H-5->L+4 (34%), H-4->L+4 (-29%)
34	37088.855	269.622775	0.0003	Singlet-A	H-7->LUMO (82%)
35	37782.4966	264.672822	0.0076	Singlet-A	H-2->L+6 (38%), H-1->L+5 (51%)
36	37842.9886	264.249742	0.023	Singlet-A	H-2->L+5 (49%), H-1->L+6 (36%)
37	38154.3208	262.093514	0.3323	Singlet-A	H-6->LUMO (64%)
38	38283.3704	261.210021	0.0361	Singlet-A	H-11->LUMO (88%)
39	38679.3914	258.535609	0.4447	Singlet-A	H-2->L+5 (-20%), H-1->L+6 (39%), HOMO->L+8 (11%)
40	38932.6512	256.853815	0.1085	Singlet-A	H-2->L+6 (38%), H-1->L+5 (-25%)
41	38989.917	256.476566	0.0115	Singlet-A	H-9->LUMO (94%)
42	39389.9707	253.87173	0.0001	Singlet-A	H-10->LUMO (-16%), HOMO->L+7 (-23%), HOMO->L+9 (10%), HOMO->L+10 (30%)
43	39477.8858	253.306372	0.0006	Singlet-A	H-10->LUMO (82%)
44	40000.5366	249.996646	0.0018	Singlet-A	HOMO->L+7 (68%), HOMO->L+10 (10%)
45	40013.4416	249.916018	0.0024	Singlet-A	H-3->L+5 (78%)
46	40169.9142	248.942528	0.0081	Singlet-A	H-4->L+5 (34%), H-3->L+6 (39%)
47	40415.915	247.427282	0.1788	Singlet-A	H-4->L+6 (11%), HOMO->L+8 (40%)
48	40447.3709	247.234858	0.0018	Singlet-A	H-4->L+5 (45%), H-3->L+6 (-41%)
49	40565.1286	246.517152	0.0127	Singlet-A	H-5->L+6 (16%), H-4->L+6 (64%)
50	41061.163	243.539132	0.0029	Singlet-A	H-5->L+5 (82%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
51	41328.941	241.961196	0.0059	Singlet-A	H-5->L+6 (72%), H-4->L+6 (-14%)
52	41463.6365	241.17518	0.0113	Singlet-A	H-5->L+10 (24%), H-4->L+10 (16%), H-1->L+10 (15%)
53	41641.0797	240.147472	0.0033	Singlet-A	H-3->L+10 (29%), H-2->L+10 (20%), HOMO->L+10 (13%)
54	41854.0115	238.925724	0.0447	Singlet-A	H-12->LUMO (63%), H-6->L+1 (24%)
55	41953.2184	238.360736	0.0318	Singlet-A	H-13->LUMO (60%), H-6->L+4 (-15%)
56	43354.2131	230.65809	0.012	Singlet-A	H-8->L+1 (87%)
57	43471.9709	230.033279	0.0047	Singlet-A	H-1->L+7 (83%)
58	43530.8498	229.722141	0.0104	Singlet-A	H-8->L+2 (83%)
59	43789.7555	228.363915	0.0043	Singlet-A	H-8->L+3 (50%), H-7->L+1 (29%)
60	43943.8085	227.563344	0.0058	Singlet-A	H-7->L+1 (31%), H-7->L+2 (-29%)
61	44015.5923	227.192217	0.0054	Singlet-A	H-13->LUMO (-10%), H-3->L+7 (14%), H-2->L+7 (51%)
62	44089.7958	226.80985	0.0044	Singlet-A	H-7->L+1 (13%), H-7->L+2 (29%), H-6->L+2 (-23%)
63	44163.9994	226.428769	0.0176	Singlet-A	H-6->L+1 (-20%), H-6->L+2 (26%)
64	44230.1373	226.090187	0.0932	Singlet-A	HOMO->L+9 (36%), HOMO->L+10 (-14%)
65	44367.2525	225.391464	0.0362	Singlet-A	H-14->LUMO (25%), H-12->LUMO (-11%), H-6->L+2 (43%)
66	44588.2499	224.274333	0.0011	Singlet-A	H-7->L+3 (47%), H-7->L+4 (-10%), H-1->L+8 (-20%)
67	44657.6141	223.92598	0.0147	Singlet-A	H-3->L+8 (16%), H-2->L+8 (25%)
68	44743.1094	223.498101	0.0133	Singlet-A	H-15->LUMO (16%), H-6->L+3 (32%), H-2->L+7 (29%)
69	44809.2474	223.168221	0.0239	Singlet-A	H-8->L+3 (14%), H-8->L+4 (55%)
70	44931.8445	222.559303	0.0038	Singlet-A	H-6->L+3 (-36%), H-6->L+4 (43%)
71	45125.4189	221.604591	0.0139	Singlet-A	H-7->L+3 (16%), H-1->L+8 (40%)
72	45223.8192	221.122412	0.0056	Singlet-A	H-11->L+1 (-15%), H-11->L+2 (27%), H-8->L+3 (-14%)
73	45446.4298	220.039287	0.0546	Singlet-A	H-11->L+1 (32%), HOMO->L+12 (19%)
74	45573.8662	219.423999	0.0242	Singlet-A	H-14->LUMO (-12%), H-11->L+1 (35%), H-11->L+2 (23%), H-8->L+4 (11%)
75	45593.2237	219.330839	0.0009	Singlet-A	H-7->L+3 (10%), H-7->L+4 (82%)
76	45764.2144	218.511344	0.003	Singlet-A	H-11->L+3 (67%), H-11->L+4 (-11%)
77	45811.8014	218.284365	0.0079	Singlet-A	H-9->L+1 (76%)
78	45949.7232	217.629167	0.0034	Singlet-A	H-14->LUMO (17%), H-11->L+2 (14%), H-5->L+7 (12%), H-4->L+7 (16%)
79	46044.0907	217.183136	0.0003	Singlet-A	H-10->L+1 (-13%), H-3->L+7 (58%)
80	46172.3338	216.579912	0.0216	Singlet-A	H-9->L+2 (53%)
81	46309.449	215.938652	0.0111	Singlet-A	H-10->L+1 (68%)
82	46510.2824	215.00622	0.0044	Singlet-A	H-10->L+2 (21%), H-9->L+3 (33%), H-2->L+9 (-14%)
83	46655.4632	214.337171	0.0167	Singlet-A	H-9->L+2 (12%), H-1->L+9 (35%), HOMO->L+13 (12%)
84	46699.0174	214.137268	0.0165	Singlet-A	H-5->L+8 (11%), H-4->L+8 (18%), HOMO->L+11 (18%)
85	46832.0998	213.528756	0.0049	Singlet-A	H-11->L+3 (14%), H-11->L+4 (70%)
86	46832.9064	213.525078	0.0185	Singlet-A	H-14->LUMO (-12%), H-6->L+1 (14%), H-5->L+7 (12%), H-4->L+7 (22%)
87	46970.0216	212.901754	0.0054	Singlet-A	H-16->LUMO (83%)
88	47109.5565	212.271156	0.0003	Singlet-A	H-10->L+2 (52%), H-9->L+3 (-40%)
89	47187.7928	211.919215	0.0009	Singlet-A	H-3->L+8 (-11%), H-1->L+10 (39%)
90	47317.649	211.337634	0.0643	Singlet-A	H-9->L+4 (23%), H-2->L+9 (23%)
91	47387.8197	211.024691	0.0012	Singlet-A	H-10->L+3 (78%)
92	47451.5379	210.741326	0	Singlet-A	H-9->L+4 (50%), H-2->L+9 (-14%)
93	47560.4235	210.258851	0.1716	Singlet-A	H-15->LUMO (31%), H-6->L+4 (-12%)
94	47663.6632	209.803429	0.0154	Singlet-A	H-3->L+8 (28%), H-2->L+8 (-21%), H-1->L+10 (25%)
95	47863.6901	208.926641	0.0009	Singlet-A	H-10->L+4 (52%), H-5->L+7 (-20%), H-4->L+7 (17%)
96	47893.5328	208.796458	0.0002	Singlet-A	H-18->LUMO (38%), H-17->LUMO (-18%), H-3->L+9 (12%), H-2->L+10 (-14%)
97	47937.8936	208.603242	0.0021	Singlet-A	H-10->L+4 (34%), H-5->L+7 (37%), H-4->L+7 (-18%)
98	47940.3133	208.592713	0.0007	Singlet-A	H-18->LUMO (41%), H-3->L+9 (-16%), H-2->L+10 (22%)
99	48054.0382	208.099056	0.0075	Singlet-A	H-17->LUMO (49%), H-13->L+1 (10%)
100	48158.0845	207.649455	0.0012	Singlet-A	H-19->LUMO (97%)

Tableau A- 27 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions of **80a**

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	20548.7291	486.648101	0.0001	Singlet-A	HOMO->LUMO (97%)
2	23906.4384	418.297357	0.0137	Singlet-A	H-1->LUMO (99%)
3	24660.572	405.505598	0.0003	Singlet-A	H-5->LUMO (12%), H-2->LUMO (80%)
4	26641.4834	375.354475	0.0003	Singlet-A	H-5->LUMO (55%), H-3->LUMO (20%), H-2->LUMO (-18%)
5	27945.6909	357.836922	0.0655	Singlet-A	H-7->LUMO (57%), H-4->LUMO (37%)
6	28670.7883	348.787061	0.0001	Singlet-A	HOMO->L+1 (96%)
7	28733.7	348.023401	0.0103	Singlet-A	H-7->LUMO (-31%), H-6->LUMO (-13%), H-4->LUMO (53%)
8	29481.3811	339.197135	0	Singlet-A	H-5->LUMO (-24%), H-3->LUMO (74%)
9	29750.7722	336.12573	0.0004	Singlet-A	HOMO->L+2 (94%)
10	29970.1565	333.665258	0.0003	Singlet-A	H-6->LUMO (80%)
11	30071.783	332.537648	0.0008	Singlet-A	HOMO->L+3 (89%)
12	30697.6736	325.757584	0.0023	Singlet-A	HOMO->L+4 (90%)
13	31585.6962	316.599006	0.0064	Singlet-A	H-1->L+1 (96%)
14	32494.6893	307.742595	0.0032	Singlet-A	H-8->LUMO (-28%), H-2->L+1 (41%), H-1->L+2 (-24%)
15	32520.4992	307.498355	0.0016	Singlet-A	H-8->LUMO (68%), H-2->L+1 (16%), H-1->L+2 (-11%)
16	32867.32	304.253587	0.0008	Singlet-A	H-2->L+1 (29%), H-1->L+2 (59%)
17	32911.6808	303.843491	0.0001	Singlet-A	H-9->LUMO (98%)
18	33306.0886	300.245403	0.0174	Singlet-A	H-1->L+3 (82%)
19	33873.9069	295.212478	0.0165	Singlet-A	H-2->L+2 (77%)
20	33998.9237	294.126958	0.0107	Singlet-A	H-1->L+4 (80%)
21	34262.6688	291.862845	0.0228	Singlet-A	H-2->L+3 (64%)
22	34601.424	289.005447	0.0011	Singlet-A	H-10->LUMO (10%), H-5->L+1 (51%), H-3->L+1 (19%), H-2->L+1 (-10%)
23	34992.6056	285.774661	0.0307	Singlet-A	H-2->L+4 (69%)
24	35353.1379	282.860323	0.0473	Singlet-A	HOMO->L+5 (75%)
25	35467.6694	281.946916	0.013	Singlet-A	H-7->L+1 (47%), H-4->L+1 (26%)
26	35966.9301	278.033182	0.0153	Singlet-A	H-10->LUMO (-18%), H-7->L+2 (48%), H-4->L+2 (11%)
27	36102.4322	276.989649	0.0213	Singlet-A	H-12->LUMO (15%), H-5->L+2 (40%), H-3->L+2 (16%)
28	36212.1243	276.150604	0.0063	Singlet-A	H-7->L+3 (10%), H-5->L+3 (27%), H-3->L+3 (16%)
29	36392.7938	274.779674	0.0092	Singlet-A	H-4->L+1 (14%), HOMO->L+6 (29%)
30	36412.9578	274.627512	0.0004	Singlet-A	H-7->L+1 (-17%), H-4->L+1 (39%)
31	36533.1352	273.724112	0.0036	Singlet-A	H-5->L+1 (-10%), H-3->L+1 (30%), H-3->L+3 (-20%), HOMO->L+6 (-19%)
32	36607.3387	273.16927	0.0336	Singlet-A	H-12->LUMO (59%), HOMO->L+6 (14%)
33	36812.205	271.649036	0.0015	Singlet-A	H-7->L+4 (35%), H-5->L+4 (-19%)
34	37096.9206	269.564153	0.0027	Singlet-A	H-11->LUMO (80%)
35	37133.2158	269.300673	0.0052	Singlet-A	H-6->L+1 (49%), H-6->L+3 (-20%), H-4->L+3 (-11%)
36	37523.5909	266.499015	0.0175	Singlet-A	H-4->L+2 (-26%), H-4->L+3 (37%)
37	37594.5682	265.995874	0.0037	Singlet-A	H-3->L+1 (23%), H-3->L+2 (-13%), H-3->L+3 (31%)
38	37763.9458	264.802838	0.0111	Singlet-A	H-4->L+2 (36%), H-4->L+3 (30%)
39	37813.1459	264.458292	0.0269	Singlet-A	H-7->L+3 (34%), H-5->L+3 (-12%)
40	38153.5142	262.099054	0.0326	Singlet-A	H-5->L+4 (16%), H-4->L+4 (37%)
41	38175.2914	261.94954	0.0009	Singlet-A	H-6->L+1 (15%), H-6->L+2 (-20%), H-6->L+3 (41%)
42	38240.6227	261.502018	0.017	Singlet-A	H-13->LUMO (57%)
43	38322.0853	260.946134	0.0047	Singlet-A	H-13->LUMO (31%), H-7->L+4 (12%), H-4->L+4 (-23%)
44	38584.2173	259.173328	0.0789	Singlet-A	H-10->LUMO (-13%), H-5->L+2 (-13%), H-3->L+2 (40%)
45	38639.0634	258.805445	0.1907	Singlet-A	H-10->LUMO (33%), H-7->L+2 (19%), H-3->L+2 (16%)
46	39112.5141	255.672647	0.0065	Singlet-A	H-6->L+2 (56%), H-6->L+3 (14%)
47	39224.6259	254.941883	0.0028	Singlet-A	H-2->L+5 (42%), H-1->L+5 (12%), H-1->L+6 (-10%)
48	39316.5738	254.345662	0.0151	Singlet-A	H-2->L+5 (-19%), H-1->L+5 (20%), HOMO->L+7 (11%)
49	39698.8832	251.896255	0.0029	Singlet-A	H-2->L+6 (13%), HOMO->L+7 (38%), HOMO->L+14 (-15%)
50	39930.3659	250.435972	0.119	Singlet-A	H-1->L+6 (32%), HOMO->L+11 (27%)

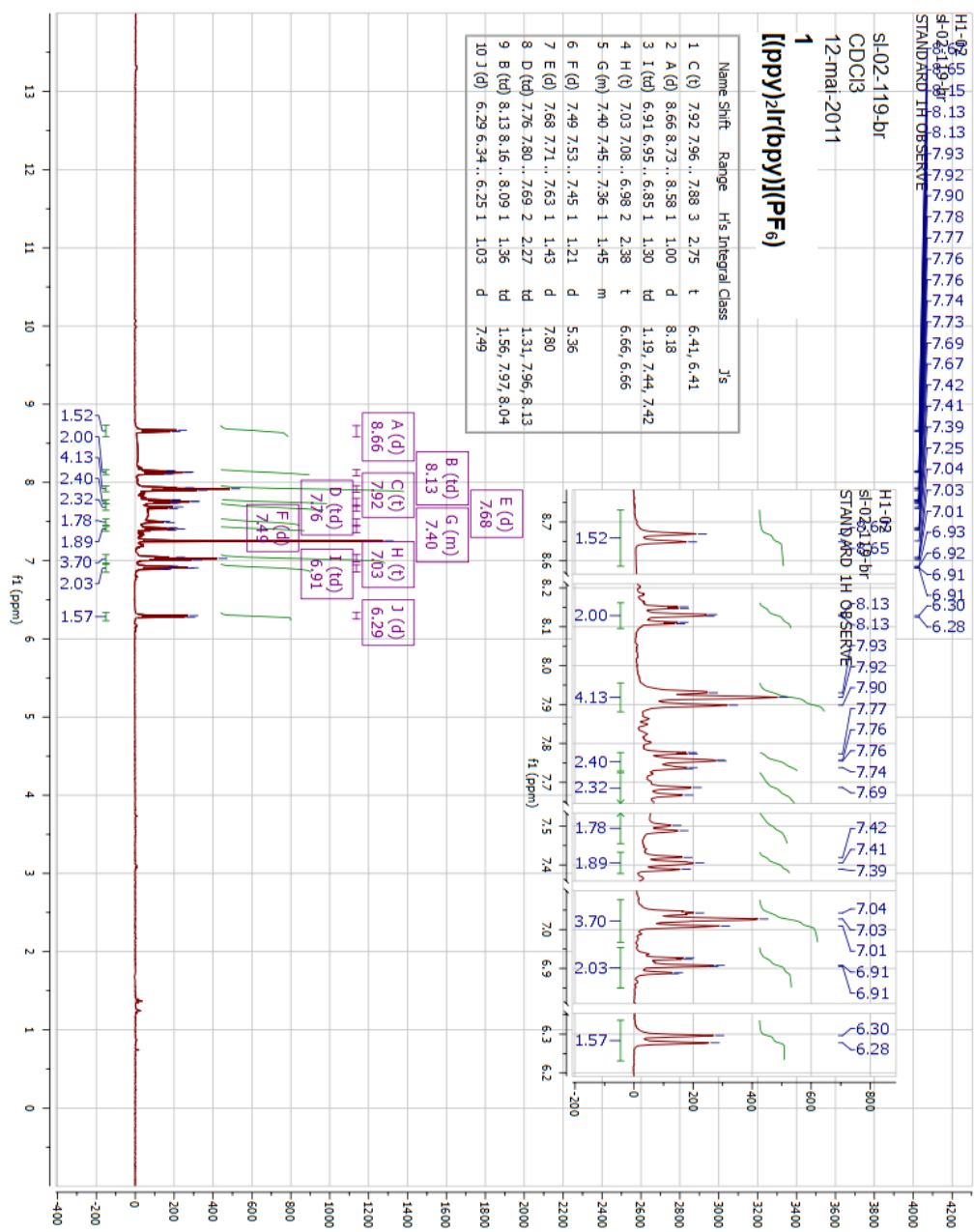
No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
51	40048.1237	249.699588	0.0086	Singlet-A	H-8->L+1 (71%)
52	40408.656	247.47173	0.0004	Singlet-A	H-9->L+1 (74%), H-9->L+4 (-12%)
53	40513.5088	246.83125	0.0025	Singlet-A	H-5->L+4 (-21%), H-3->L+4 (73%)
54	40610.296	246.242972	0.0557	Singlet-A	H-2->L+6 (22%), H-1->L+5 (12%)
55	40713.5357	245.61856	0.0006	Singlet-A	H-14->LUMO (97%)
56	40897.4314	244.514134	0.0095	Singlet-A	HOMO->L+8 (90%)
57	40949.0512	244.205902	0.0007	Singlet-A	H-6->L+4 (74%), H-4->L+4 (10%)
58	41031.3203	243.716262	0.0956	Singlet-A	H-8->L+4 (19%), H-5->L+5 (11%)
59	41270.0621	242.306396	0.0543	Singlet-A	H-8->L+2 (26%), H-8->L+4 (18%), H-5->L+5 (-10%)
60	41320.0688	242.01315	0.0015	Singlet-A	H-15->LUMO (91%)
61	41484.607	241.053266	0.0182	Singlet-A	H-8->L+2 (-13%), H-4->L+5 (18%)
62	41524.935	240.819161	0.0018	Singlet-A	H-9->L+4 (25%), H-8->L+2 (35%), H-4->L+5 (10%)
63	41645.919	240.119566	0.0005	Singlet-A	H-9->L+2 (28%), H-9->L+4 (14%), H-8->L+2 (-12%), H-8->L+4 (30%)
64	41721.7357	239.683221	0.0553	Singlet-A	H-1->L+7 (15%)
65	41910.4707	238.603858	0.2171	Singlet-A	
66	41938.7003	238.44325	0.0215	Singlet-A	H-5->L+5 (-14%), H-4->L+5 (17%), H-1->L+7 (10%)
67	41971.7693	238.255384	0.0042	Singlet-A	H-9->L+2 (59%), H-9->L+4 (-30%)
68	42263.744	236.609421	0.0071	Singlet-A	H-7->L+5 (-11%), HOMO->L+7 (16%), HOMO->L+14 (18%)
69	42625.8894	234.59921	0.0033	Singlet-A	H-7->L+5 (23%), H-4->L+6 (34%)
70	42692.8339	234.231347	0.0287	Singlet-A	H-7->L+5 (35%), H-4->L+6 (-16%)
71	43007.3923	232.518166	0.017	Singlet-A	H-8->L+3 (42%), H-5->L+6 (-18%)
72	43013.8448	232.483286	0.0069	Singlet-A	H-8->L+3 (49%), H-5->L+6 (18%)
73	43150.1534	231.748886	0.0018	Singlet-A	H-7->L+6 (-18%), H-1->L+7 (41%)
74	43344.5344	230.709596	0.038	Singlet-A	H-16->LUMO (14%), H-10->L+1 (44%), H-1->L+8 (24%)
75	43401.8002	230.40519	0.0003	Singlet-A	H-17->LUMO (12%), H-10->L+2 (27%), H-9->L+3 (45%)
76	43405.833	230.383783	0.0025	Singlet-A	H-17->LUMO (-11%), H-10->L+2 (-23%), H-9->L+3 (49%)
77	43652.6403	229.081218	0.0123	Singlet-A	H-7->L+6 (11%), H-3->L+5 (39%)
78	43835.7294	228.124412	0.041	Singlet-A	H-7->L+6 (20%), H-5->L+5 (15%), H-3->L+5 (-15%), HOMO->L+9 (25%)
79	43878.4771	227.902167	0.0202	Singlet-A	H-10->L+1 (-15%), H-1->L+8 (64%)
80	43945.4216	227.554991	0.0175	Singlet-A	H-6->L+5 (13%), HOMO->L+9 (50%)
81	43994.6218	227.300511	0.045	Singlet-A	H-7->L+6 (11%), H-6->L+5 (43%), HOMO->L+9 (-12%)
82	44169.6453	226.399826	0.007	Singlet-A	H-2->L+7 (12%), HOMO->L+10 (58%)
83	44377.7378	225.33821	0.007	Singlet-A	H-2->L+7 (23%), H-1->L+11 (25%), HOMO->L+13 (21%)
84	44568.8925	224.371741	0.0012	Singlet-A	H-12->L+1 (76%)
85	44824.572	223.091924	0.0033	Singlet-A	H-9->L+7 (18%), H-9->L+9 (18%), H-8->L+7 (25%), H-8->L+9 (-12%)
86	44839.8966	223.015679	0.0028	Singlet-A	H-2->L+7 (20%)
87	44868.9328	222.871358	0.0011	Singlet-A	H-6->L+5 (11%), H-6->L+10 (12%), H-3->L+12 (10%), HOMO->L+12 (12%)
88	44965.72	222.391635	0.002	Singlet-A	H-12->L+2 (-19%), H-11->L+1 (58%)
89	45023.7923	222.104791	0.0072	Singlet-A	H-2->L+8 (69%)
90	45107.6746	221.691765	0.002	Singlet-A	H-5->L+6 (-22%), H-3->L+6 (61%)
91	45302.8621	220.736606	0.0209	Singlet-A	H-11->L+1 (12%), H-2->L+11 (-11%), H-1->L+13 (16%), HOMO->L+15 (11%)
92	45458.5282	219.980725	0.0031	Singlet-A	H-6->L+6 (56%), HOMO->L+12 (-12%)
93	45597.2565	219.31144	0.0433	Singlet-A	H-1->L+10 (12%)
94	45694.0437	218.846904	0.0078	Singlet-A	H-10->L+3 (81%)
95	45723.0798	218.707927	0.0038	Singlet-A	H-12->L+2 (46%), HOMO->L+12 (14%)
96	45772.28	218.47284	0.0084	Singlet-A	H-1->L+10 (42%), HOMO->L+12 (23%)
97	45931.9789	217.713241	0.0167	Singlet-A	H-1->L+9 (68%)
98	46006.1824	217.362091	0.03	Singlet-A	H-12->L+3 (15%), H-1->L+9 (-14%)
99	46174.7534	216.568563	0.054	Singlet-A	H-12->L+3 (10%)
100	46239.2782	216.266351	0.016	Singlet-A	H-12->L+3 (-20%), H-11->L+2 (40%)

Tableau A- 28 Energy and composition of TD-DFT calculated transitions of **80b**

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	22515.1224	444.145931	0.0001	Singlet-A	HOMO->LUMO (97%)
2	26011.56	384.444455	0.0247	Singlet-A	H-1->LUMO (98%)
3	26589.8635	376.083164	0.001	Singlet-A	H-3->LUMO (-22%), H-2->LUMO (76%)
4	28630.4603	349.278352	0.0007	Singlet-A	H-3->LUMO (71%), H-2->LUMO (22%)
5	29223.2819	342.192914	0.0011	Singlet-A	HOMO->L+1 (80%)
6	29395.0792	340.192994	0.0902	Singlet-A	H-5->LUMO (25%), H-4->LUMO (61%)
7	30124.2094	331.958919	0.0007	Singlet-A	HOMO->L+1 (-10%), HOMO->L+2 (68%), HOMO->L+3 (-15%)
8	30529.1026	327.556304	0.0021	Singlet-A	HOMO->L+3 (-22%), HOMO->L+4 (64%)
9	30804.1395	324.631694	0.0041	Singlet-A	H-5->LUMO (53%), H-4->LUMO (-24%)
10	31043.6878	322.126677	0.0001	Singlet-A	HOMO->L+2 (15%), HOMO->L+3 (46%), HOMO->L+4 (19%)
11	32068.8256	311.829318	0	Singlet-A	H-6->LUMO (88%), H-5->LUMO (10%)
12	32416.453	308.485324	0.015	Singlet-A	H-1->L+1 (87%)
13	32605.9946	306.692071	0.0002	Singlet-A	H-7->LUMO (97%)
14	33155.2619	301.61125	0.003	Singlet-A	H-2->L+1 (47%), H-1->L+2 (13%)
15	33304.4755	300.259945	0.0331	Singlet-A	H-2->L+1 (-24%), H-1->L+2 (55%)
16	33949.7235	294.553209	0.0006	Singlet-A	H-2->L+2 (11%), H-1->L+3 (-28%), H-1->L+4 (38%)
17	34142.4914	292.890167	0.0142	Singlet-A	H-2->L+2 (23%), H-1->L+3 (49%)
18	34337.6789	291.225276	0.0076	Singlet-A	H-2->L+2 (-24%), H-1->L+2 (15%), H-1->L+4 (27%)
19	34731.2802	287.924889	0.0276	Singlet-A	H-2->L+3 (-22%), H-2->L+4 (35%)
20	34877.2675	286.719709	0.0004	Singlet-A	H-8->LUMO (96%)
21	35017.609	285.570611	0.0455	Singlet-A	H-3->L+1 (-18%), HOMO->L+5 (57%)
22	35328.9411	283.054054	0.0165	Singlet-A	H-3->L+1 (26%), H-2->L+3 (20%), HOMO- >L+5 (13%)
23	35345.0723	282.92487	0.0228	Singlet-A	H-3->L+1 (22%), H-2->L+3 (-22%), H-2->L+4 (- 17%)
24	35418.4693	282.338571	0.0002	Singlet-A	H-9->LUMO (98%)
25	35728.1883	279.891046	0.025	Singlet-A	H-5->L+1 (15%), H-4->L+1 (43%)
26	36068.5566	277.249797	0.0078	Singlet-A	H-3->L+2 (23%), HOMO->L+6 (38%)
27	36251.6458	275.849545	0.0243	Singlet-A	H-5->L+2 (11%), H-4->L+2 (16%), HOMO- >L+6 (13%)
28	36516.1974	273.851077	0.0164	Singlet-A	H-4->L+4 (-11%), H-3->L+2 (21%), HOMO- >L+6 (-16%)
29	36921.8971	270.841988	0.0212	Singlet-A	H-10->LUMO (-16%), H-5->L+3 (15%), H-4- >L+3 (19%)
30	37012.2318	270.180951	0.0081	Singlet-A	H-5->L+1 (33%), H-4->L+1 (-21%)
31	37131.6027	269.312372	0.0053	Singlet-A	H-6->L+1 (33%), H-6->L+2 (21%), H-6->L+3 (- 10%)
32	37189.675	268.891836	0.0154	Singlet-A	H-5->L+1 (-16%), H-3->L+3 (26%)
33	37509.0728	266.602165	0.0588	Singlet-A	H-4->L+2 (-16%), H-3->L+3 (19%)
34	37881.7035	263.979681	0.0007	Singlet-A	H-5->L+2 (32%), H-4->L+2 (-13%), H-4->L+4 (10%)
35	37930.9037	263.637273	0.0069	Singlet-A	H-12->LUMO (33%), H-3->L+4 (14%), H-1- >L+5 (11%)
36	37969.6186	263.368461	0.002	Singlet-A	H-7->L+1 (39%), H-7->L+2 (28%), H-7->L+3 (- 14%)
37	38158.3536	262.065814	0.0309	Singlet-A	H-12->LUMO (51%), H-1->L+5 (-14%)
38	38454.3611	260.048528	0.0012	Singlet-A	H-5->L+3 (-10%), H-5->L+4 (23%), H-4->L+3 (11%), H-4->L+4 (-20%)
39	38703.5882	258.373977	0.2749	Singlet-A	H-10->LUMO (36%), H-4->L+3 (26%)
40	39045.5696	256.111003	0.0276	Singlet-A	H-6->L+1 (36%), H-6->L+2 (-30%)
41	39056.0549	256.042246	0.0033	Singlet-A	H-2->L+5 (50%), H-1->L+6 (-13%)
42	39080.2517	255.883715	0.0448	Singlet-A	H-11->LUMO (34%), H-6->L+2 (10%), H-5- >L+3 (-19%)
43	39187.5242	255.183256	0.0222	Singlet-A	H-2->L+6 (-14%), H-1->L+5 (18%), HOMO- >L+7 (-17%)
44	39333.5115	254.236136	0.0116	Singlet-A	H-11->LUMO (43%), H-5->L+3 (22%)
45	39466.5939	253.378845	0.0092	Singlet-A	H-5->L+4 (11%), H-2->L+6 (-13%), HOMO- >L+7 (38%), HOMO->L+14 (-13%)
46	39581.932	252.640523	0.0037	Singlet-A	H-7->L+1 (-44%), H-7->L+2 (47%)
47	39815.0278	251.161447	0.1501	Singlet-A	H-1->L+6 (37%), HOMO->L+11 (-23%)
48	39958.5955	250.259046	0.0053	Singlet-A	H-13->LUMO (92%)
49	40363.4886	247.748654	0.0728	Singlet-A	H-2->L+6 (28%), H-1->L+5 (11%)
50	40426.4003	247.363107	0.0033	Singlet-A	H-6->L+2 (11%), H-6->L+3 (69%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
51	40680.4667	245.818222	0.0473	Singlet-A	H-8->L+1 (12%), H-8->L+4 (12%), H-3->L+5 (19%), HOMO->L+11 (-16%)
52	40935.3397	244.287701	0.0227	Singlet-A	H-8->L+1 (27%), H-8->L+4 (17%), H-3->L+5 (-14%)
53	40971.6349	244.071295	0.0019	Singlet-A	H-7->L+2 (12%), H-7->L+3 (77%)
54	41028.0941	243.735426	0	Singlet-A	H-6->L+4 (77%), H-5->L+4 (10%)
55	41141.819	243.061688	0.0081	Singlet-A	H-4->L+5 (30%), H-3->L+14 (-15%), HOMO->L+7 (-13%)
56	41425.7282	241.395877	0.0012	Singlet-A	H-9->L+1 (13%), H-3->L+5 (11%)
57	41469.2824	241.142345	0.0013	Singlet-A	H-9->L+1 (33%), H-9->L+4 (20%)
58	41511.2235	240.898705	0.0005	Singlet-A	H-7->L+4 (89%)
59	41559.6171	240.618194	0.0194	Singlet-A	H-4->L+5 (-12%), H-3->L+6 (-12%), H-1->L+7 (16%)
60	41710.4438	239.748108	0.2087	Singlet-A	H-4->L+6 (10%), H-3->L+5 (15%), H-2->L+5 (12%), HOMO->L+15 (10%)
61	41895.9526	238.686541	0.0055	Singlet-A	H-5->L+5 (21%), HOMO->L+7 (13%), HOMO->L+10 (13%), HOMO->L+14 (18%)
62	42028.2285	237.93532	0.0018	Singlet-A	H-8->L+1 (43%), H-8->L+4 (-38%)
63	42200.8323	236.962151	0.0006	Singlet-A	H-5->L+5 (30%)
64	42400.8592	235.844277	0.0091	Singlet-A	HOMO->L+10 (69%)
65	42517.0038	235.200016	0.0568	Singlet-A	H-4->L+6 (45%)
66	42570.2368	234.905905	0.0005	Singlet-A	H-9->L+1 (45%), H-9->L+4 (-40%)
67	42669.4437	234.359746	0.0633	Singlet-A	H-16->LUMO (35%), H-10->L+1 (41%)
68	42694.447	234.222497	0.0174	Singlet-A	H-3->L+6 (40%), H-2->L+6 (11%)
69	42817.0442	233.551853	0.0326	Singlet-A	H-5->L+6 (18%), H-1->L+7 (35%)
70	42886.4083	233.174108	0.004	Singlet-A	H-17->LUMO (30%), H-10->L+2 (-13%), H-10->L+3 (-19%)
71	43033.2022	232.378709	0.0052	Singlet-A	H-14->LUMO (86%)
72	43157.4125	231.709906	0.0076	Singlet-A	H-8->L+2 (44%), H-8->L+3 (18%), H-8->L+4 (20%)
73	43289.6883	231.001894	0.0443	Singlet-A	H-5->L+6 (-11%), HOMO->L+8 (53%)
74	43422.7707	230.293918	0.0705	Singlet-A	H-5->L+6 (14%), HOMO->L+8 (38%)
75	43446.9675	230.165661	0.0106	Singlet-A	H-8->L+2 (-22%), H-8->L+3 (66%)
76	43610.6992	229.301529	0.0015	Singlet-A	H-15->LUMO (88%)
77	43641.3485	229.140491	0.0004	Singlet-A	H-9->L+2 (50%), H-9->L+3 (23%), H-9->L+4 (24%)
78	43732.4898	228.662947	0.0039	Singlet-A	HOMO->L+9 (54%)
79	43970.425	227.425594	0.0014	Singlet-A	H-9->L+2 (-25%), H-9->L+3 (71%)
80	44041.4022	227.059074	0.0107	Singlet-A	H-6->L+5 (46%)
81	44221.2651	226.135548	0.0022	Singlet-A	H-10->L+1 (14%), H-10->L+2 (41%), H-10->L+3 (-26%)
82	44272.885	225.871885	0.0057	Singlet-A	H-6->L+5 (23%), H-2->L+7 (24%), H-1->L+11 (11%), HOMO->L+13 (-12%)
83	44317.2458	225.645792	0.0051	Singlet-A	H-7->L+5 (33%), HOMO->L+12 (10%)
84	44597.9286	224.22566	0.0047	Singlet-A	H-2->L+7 (16%), H-1->L+11 (-16%), HOMO->L+12 (10%), HOMO->L+13 (18%)
85	44708.4274	223.671477	0.0103	Singlet-A	H-7->L+5 (-26%), HOMO->L+12 (45%)
86	44871.3525	222.85934	0.0026	Singlet-A	H-9->L+7 (35%), H-9->L+8 (11%), H-8->L+7 (16%), H-8->L+8 (-25%)
87	44900.3886	222.715221	0.0049	Singlet-A	H-12->L+1 (11%), H-10->L+2 (-17%), H-10->L+4 (60%)
88	44941.5232	222.511372	0.0071	Singlet-A	H-12->L+1 (76%)
89	45050.4088	221.973568	0.0047	Singlet-A	H-2->L+11 (-13%), H-1->L+10 (30%)
90	45217.3667	221.153966	0.0068	Singlet-A	H-7->L+5 (15%), H-7->L+9 (-13%), H-6->L+6 (17%), H-6->L+12 (10%), HOMO->L+12 (14%)
91	45353.6754	220.489297	0.0044	Singlet-A	H-1->L+9 (23%), H-1->L+10 (-20%)
92	45402.069	220.25428	0.008	Singlet-A	H-6->L+6 (60%)
93	45546.4432	219.556112	0.0247	Singlet-A	H-1->L+9 (31%), H-1->L+10 (24%)
94	45577.0925	219.408467	0.0062	Singlet-A	H-1->L+8 (78%)
95	45679.5256	218.916459	0.0536	Singlet-A	H-12->L+2 (25%), H-11->L+1 (-12%), H-1->L+9 (-10%)
96	45715.0142	218.746514	0.0326	Singlet-A	H-12->L+3 (-13%), H-11->L+1 (51%)
97	45814.2211	218.272837	0.0188	Singlet-A	H-7->L+6 (59%)
98	45910.2018	217.816512	0.0317	Singlet-A	H-12->L+2 (19%), H-7->L+6 (18%)
99	46056.9957	217.122282	0.0339	Singlet-A	H-12->L+2 (18%)
100	46229.5995	216.311629	0.0165	Singlet-A	H-2->L+10 (40%)

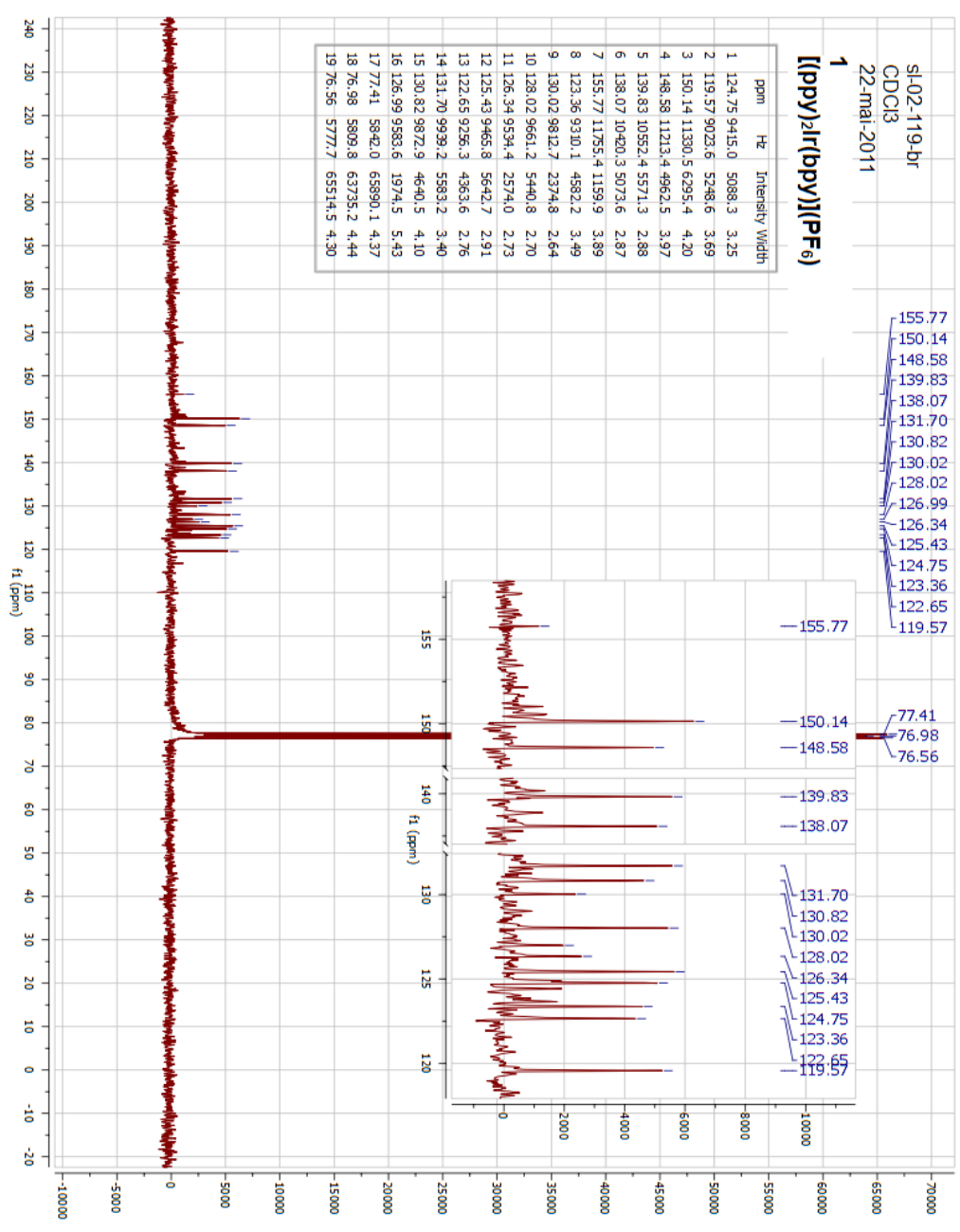
Complexe 1 [(ppy)₂Ir(bpy)](PF₆):



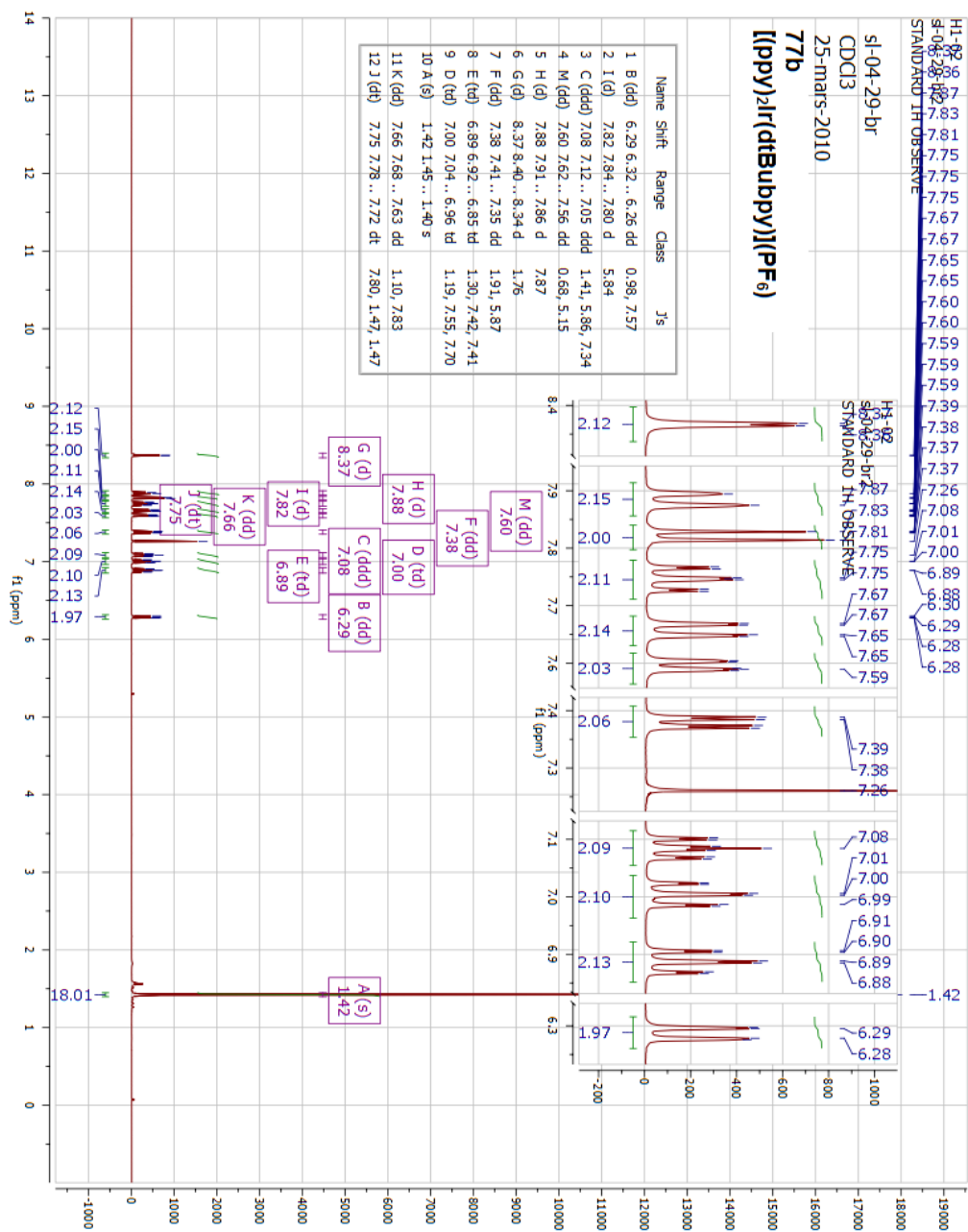
sl-02-119-br
CDCl3
22-mai-2011

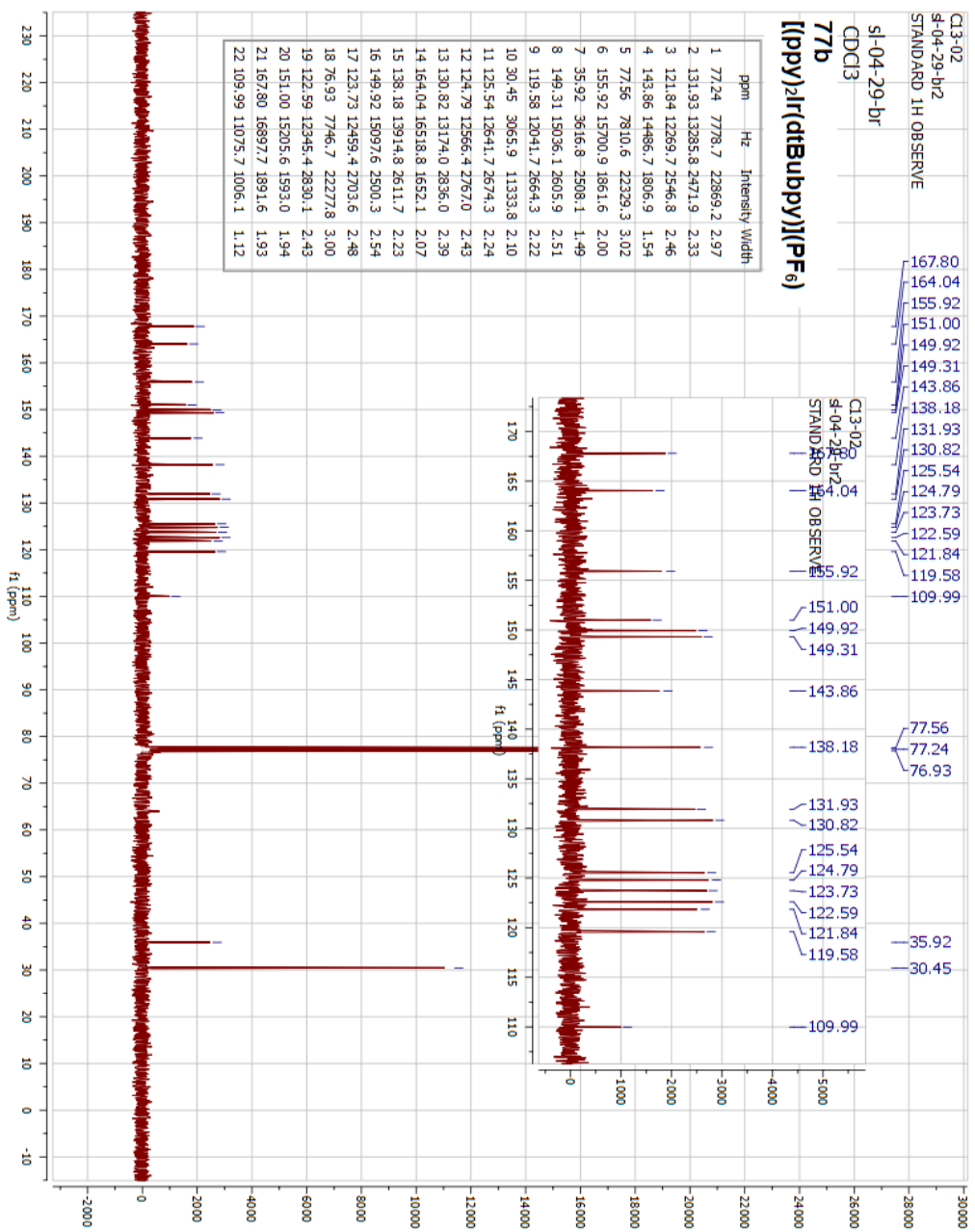
1
[[ppv)]₂Ir[[ppv)](PF₆)

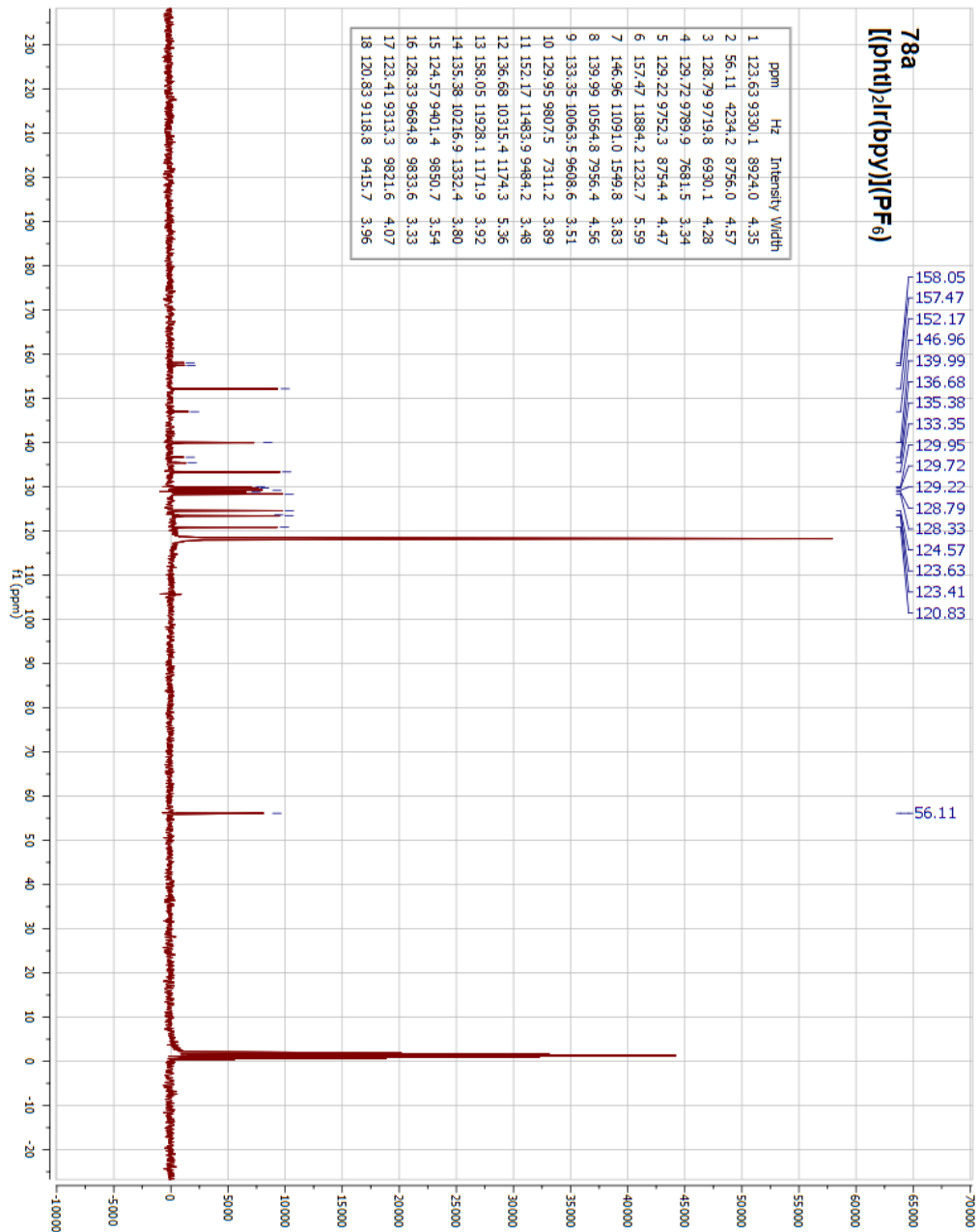
ppm	H _c	Intensity	Width
124.75	9415.0	5088.3	3.25
119.57	9023.6	5248.6	3.69
150.14	11330.5	6295.4	4.20
148.58	11213.4	4862.5	3.97
139.83	10552.4	5571.3	2.88
138.07	10420.3	5073.6	2.87
155.77	11755.4	1159.9	3.89
123.36	9310.1	4582.2	3.49
130.02	9812.7	2374.8	2.64
128.02	9661.2	5440.8	2.70
126.34	9534.4	2574.0	2.73
125.43	9465.8	5642.7	2.91
122.65	9256.3	4363.6	2.76
141.31	9939.2	5583.2	3.40
130.82	9872.9	4640.5	4.10
126.99	9583.6	1974.5	5.43
177.41	5842.0	65890.1	4.37
1876.98	5809.8	63735.2	4.44
1976.56	5777.7	65514.5	4.30



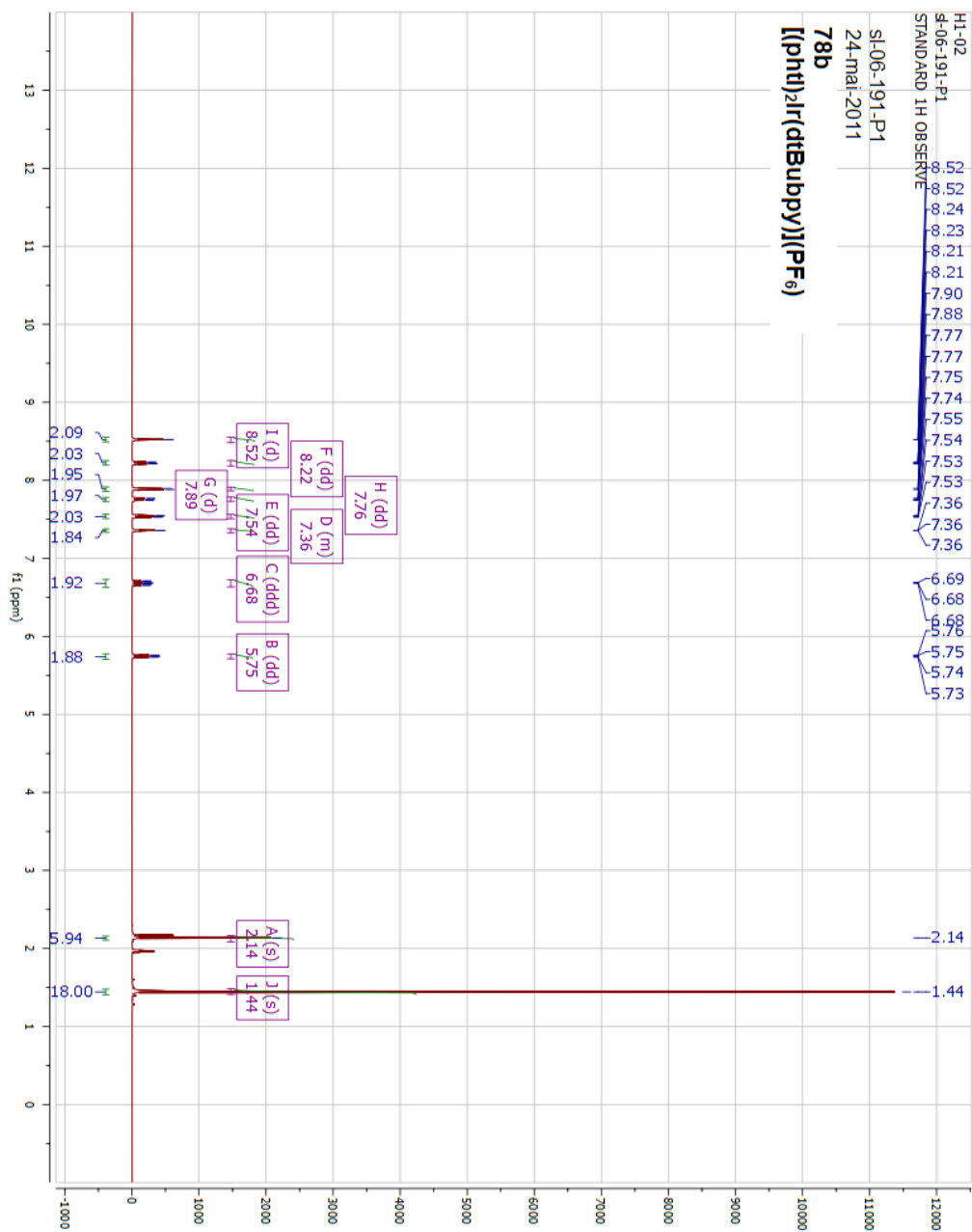
Complexe **77b** $[(ppy)_2Ir(dtBubpy)](PF_6)$:

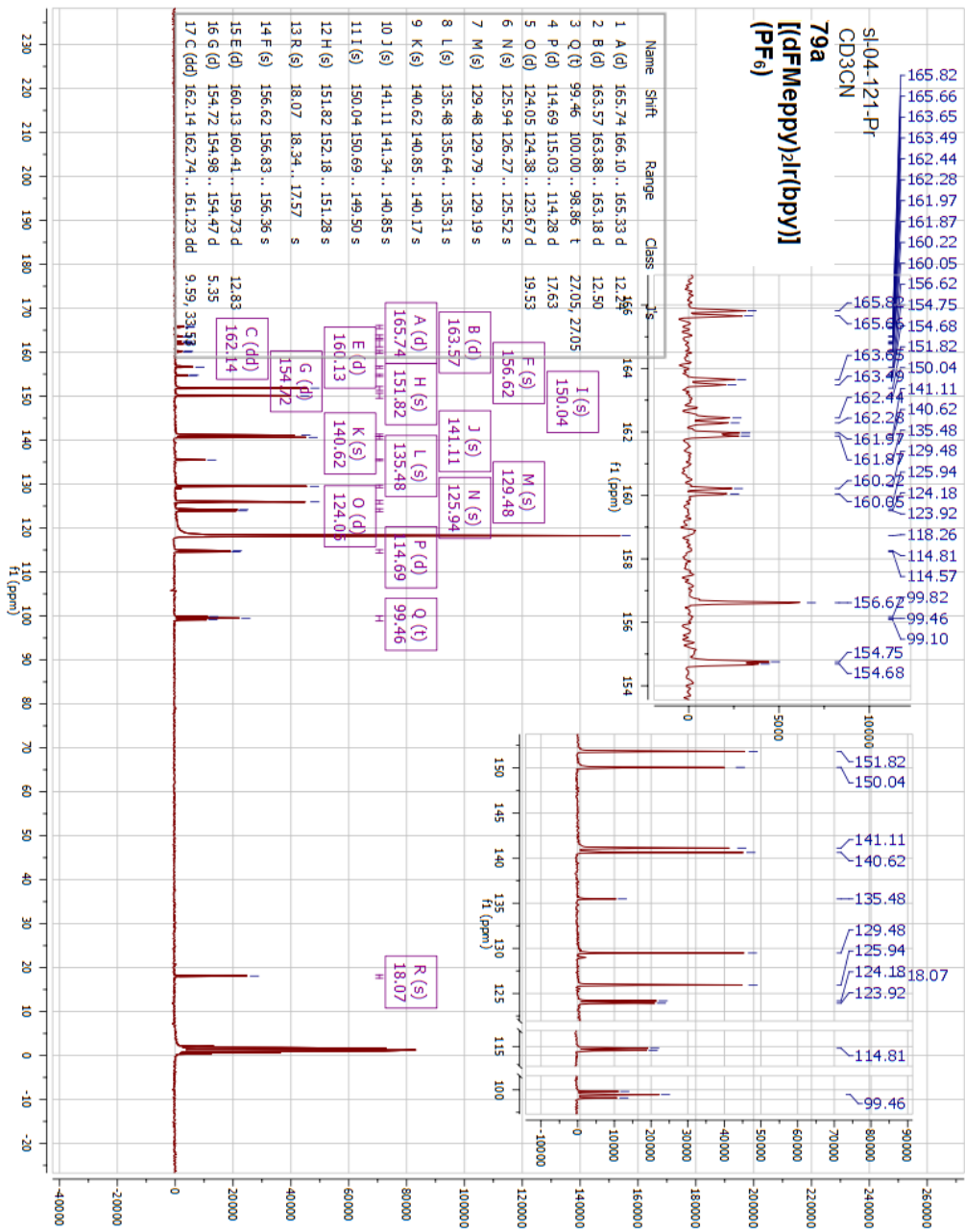




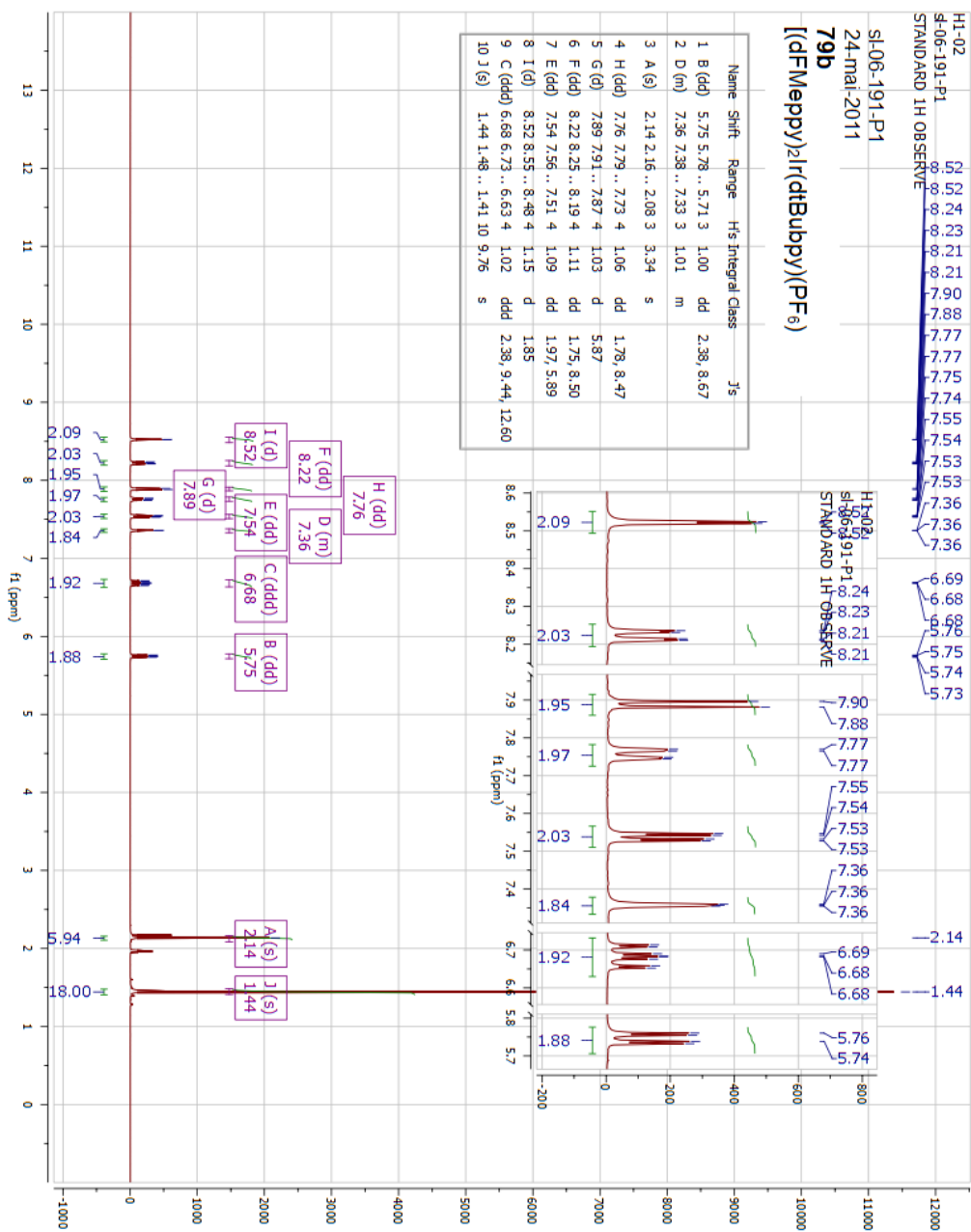


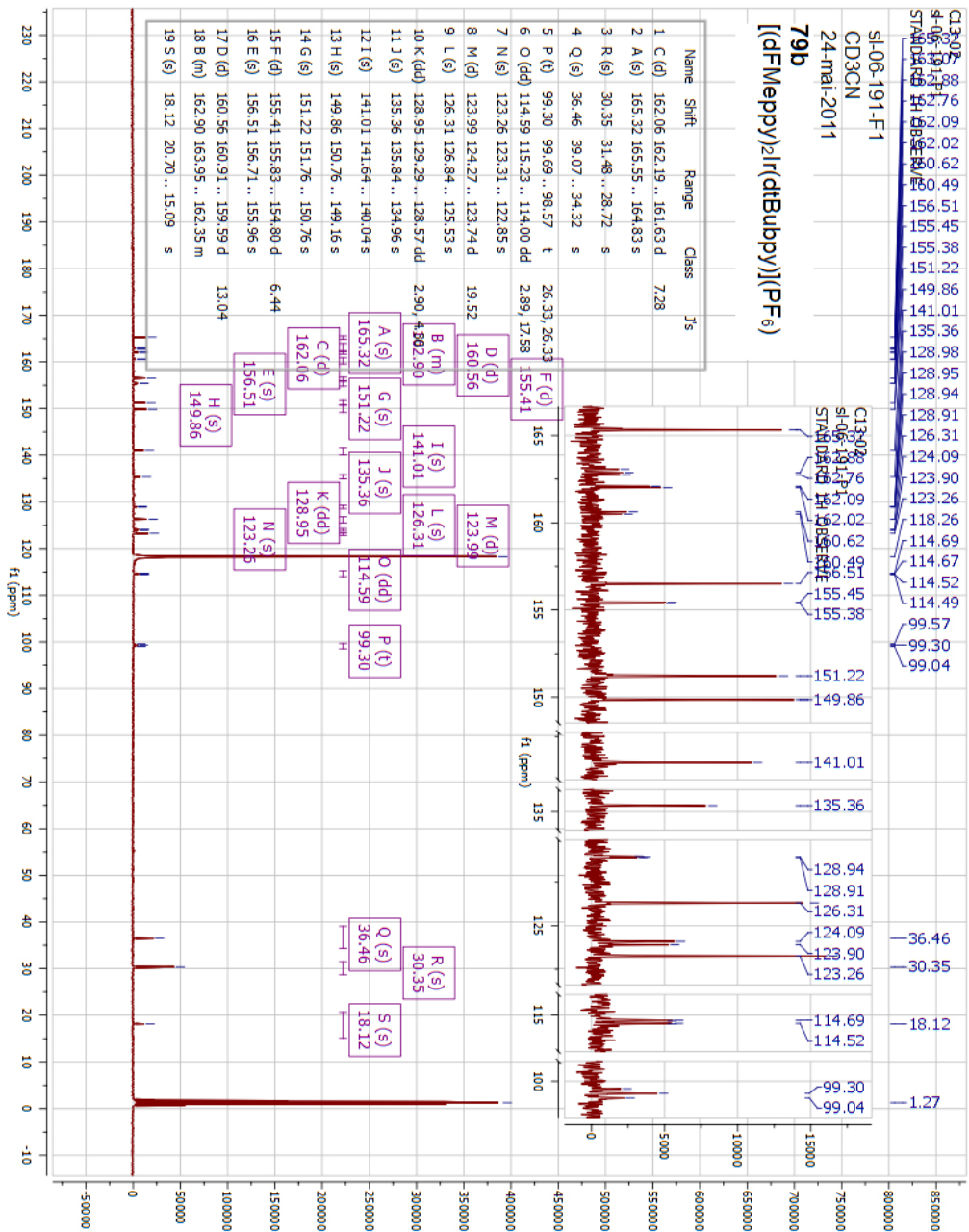
Complex **78b** $[(\text{phtl})_2\text{Ir}(\text{dtBubpy})](\text{PF}_6)$:



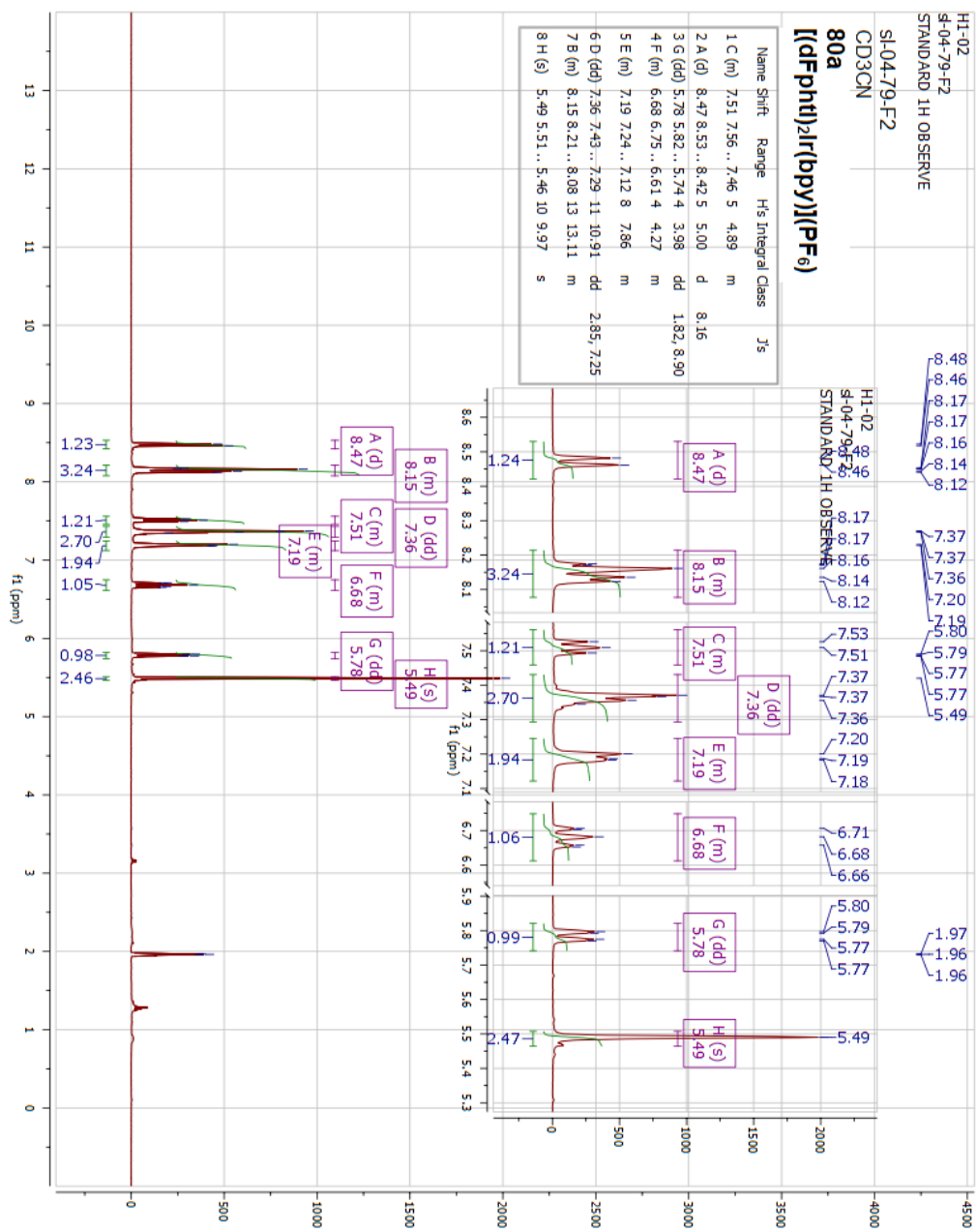


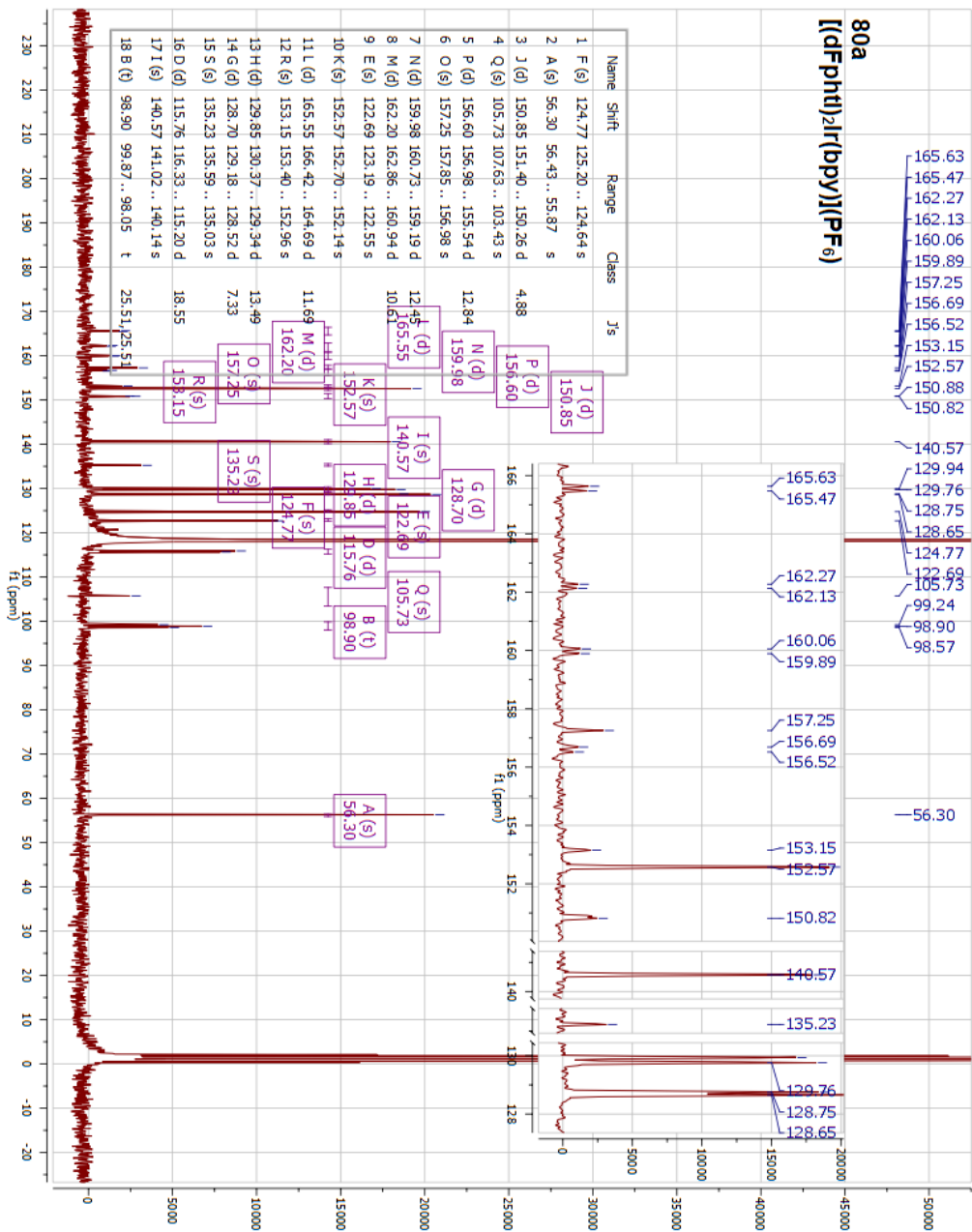
Complexe **79b** [(dFMeppy)₂Ir(dtBubpy)](PF₆):



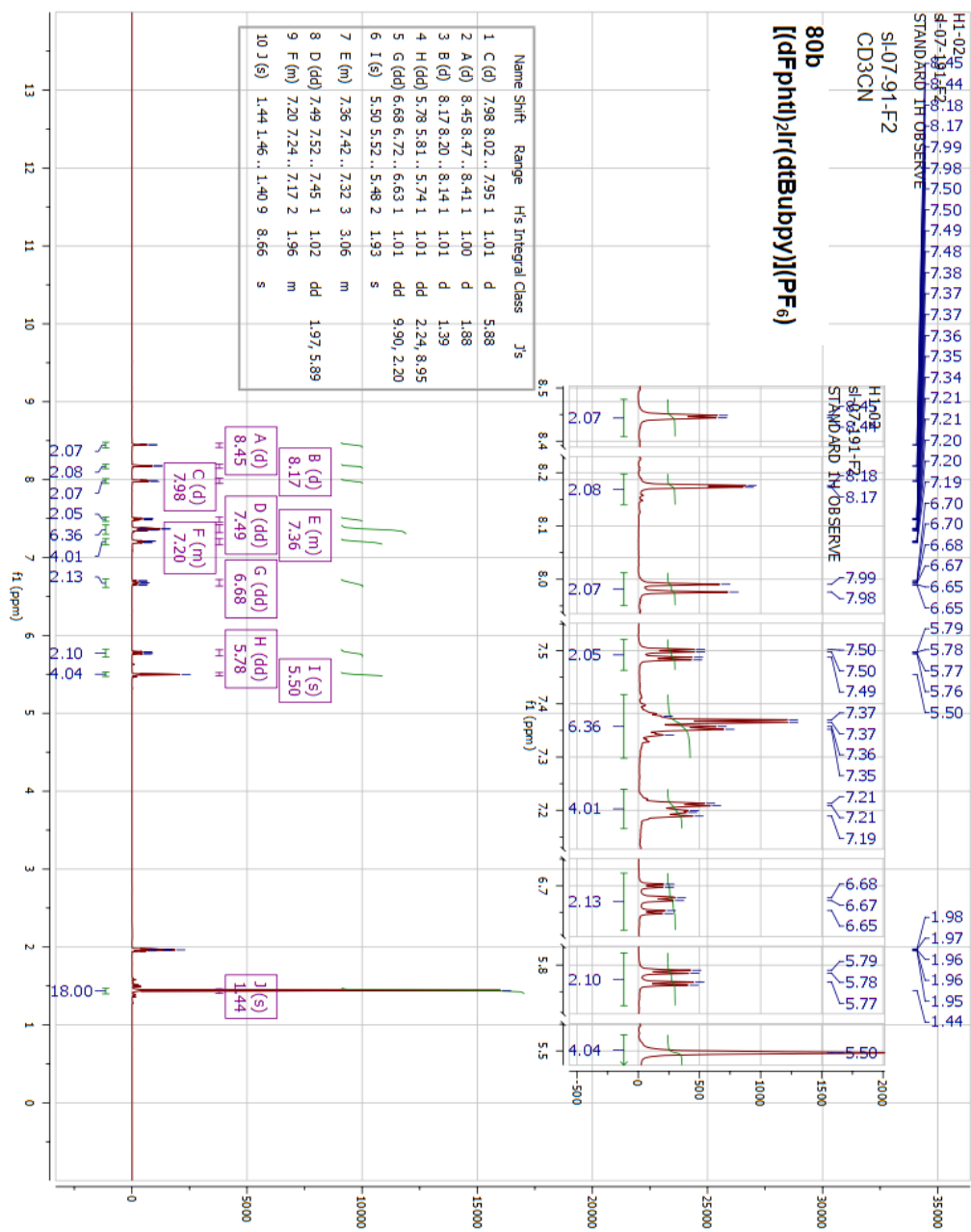


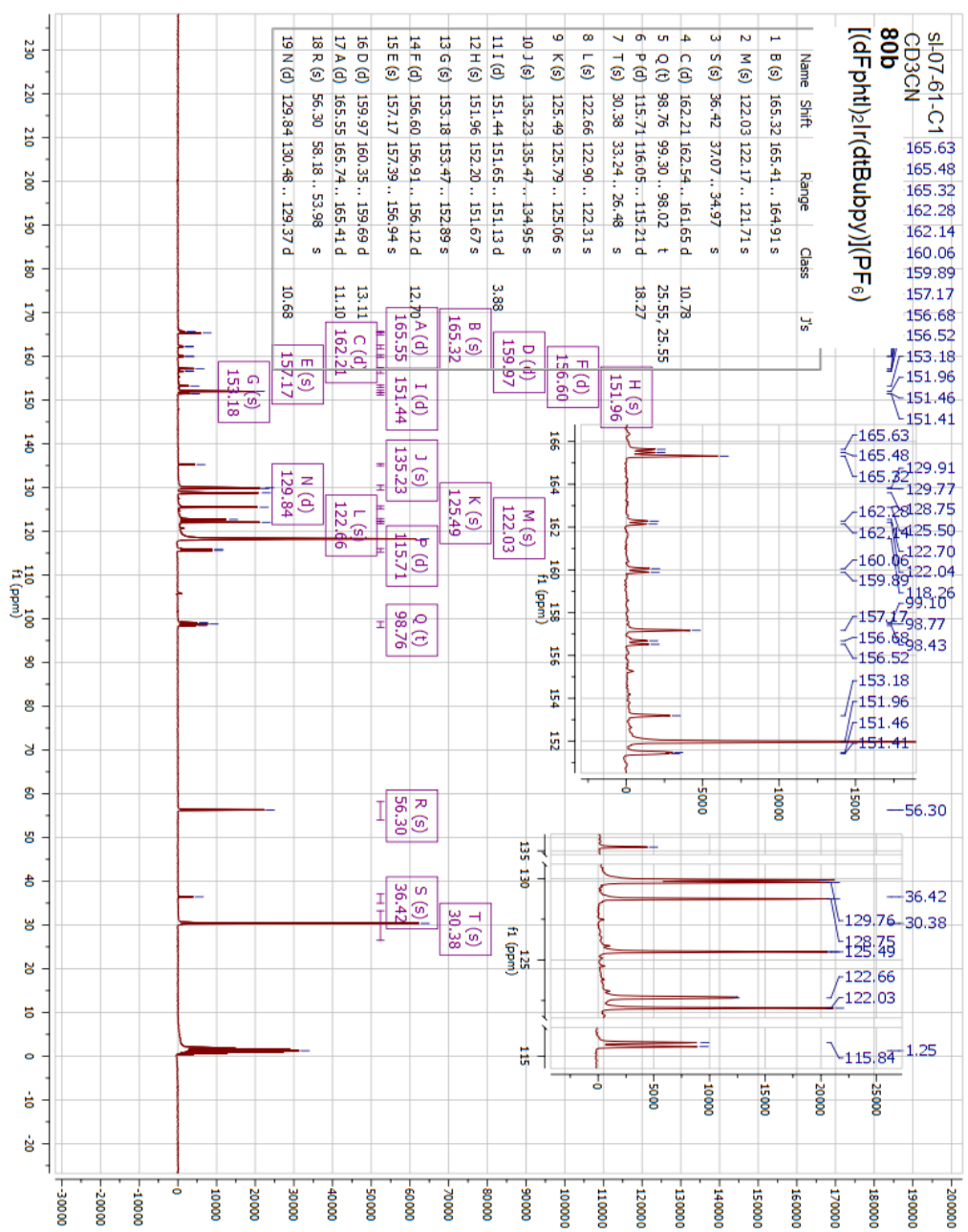
Complexe **80a** [(dFphtl)₂Ir(bpy)](PF₆):





Complexe **80b** [(dFphtl)₂Ir(dtBubpy)](PF₆):





ANNEXE 3 : DONNÉES SUPPLÉMENTAIRES RELATIVES AU CHAPITRE 3

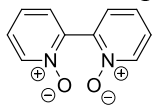
General procedures for Experimental Section

Commercial chemicals were used as supplied. Aryltriazoles were prepared following a one-pot protocol¹²⁹ while 2-(2,4-difluorophenyl)-5-methylpyridine (dFMeppyH) was obtained via a Kröhnke condensation and 2-(2,4-difluorophenyl)-pyridine was obtained via a Suzuki coupling.

All reactions were performed using standard Schlenk techniques under an inert (N₂) atmosphere, save for the Click reactions. Flash column chromatography was performed using silica gel (Silia-P from Silicycle, 60 Å, 40-63µm). Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed with silica plates with aluminum backings (250 µm with indicator F-254). Compounds were visualized under UV light. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on either a Bruker Avance spectrometer at 400 MHz and 100 MHz, respectively or a Bruker Avance spectrometer at 300 MHz and 75MHz, respectively. The following abbreviations have been used for multiplicity assignments: “s” for singlet, “d” for doublet, “t” for triplet, “m” for multiplet, and “br” for broad. Deuterated acetonitrile (CD₃CN) was used as the solvent of record except where noted below. Spectra were referenced to the solvent peak. Melting points (Mp) were recorded using open-end capillaries on a Meltemp melting point apparatus and are uncorrected. Accurate mass measurements were performed quadrupole time-of-flight (ES-Q-TOF), model Synapt MS G1 from Waters in positive electrospray mode and spectra were recorded at the Université de Sherbrooke.

Synthesis of bis-4,4'-(N,N-dimethylamino)-2,2'-bipyridine (dMeAbpy) (86):

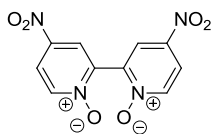
The synthesis of dMeAbpy from 2,2'-bipyridine was accomplished in 12 % overall yield over five steps. The following procedure is an optimized synthetic procedure based on the work of Zhang et al.¹⁷⁴ and to unpublished work from Moez Ahmed Soliman, to increase the total yield and the reproducibility of some particular reactions.



Synthesis of (82)

In a 100 mL flask, were added 2,2'-bipyridine (6.02 g; 38.6 mmol, 1.00 equiv), glacial acetic acid (40.0 mL; 1.03 mL/mmol) and hydrogen peroxide 30% (15.0 mL; 0.40 mL/mmol). The white suspension was heated to 75°C for 19 h. A sample was taken and the progression of the reaction was followed by TLC. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted in 500 mL of acetone. A white solid precipitated and the suspension was cooled to 0°C in an ice/water bath. The suspension was filtered and the white solid washed with several amounts of acetone. The resulting solid was dried under vacuum to obtain a white solid (6.71 g; 92%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) : 8.50 – 8.35 (m, 2H), 7.88 – 7.77 (m, 2H), 7.77 – 7.63 (m, 4H).

This procedure was applied on a 10 g scale of 2,2'-bipyridine giving a slightly lower yield (88% instead of 92%).

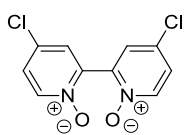


Synthesis of (83)

In a 25 mL flask, **82** (2.53 g, 13.4 mmol) was suspended in concentrated sulfuric acid (15.0 mL; 1.12 mL/mmol) at 0°C and concentrated nitric acid (6.0 mL; 0.45 mL/mmol) was slowly added. The reaction mixture was heated at 95°C for 4 h. The reaction mixture was cooled to room temperature. Meanwhile, in an Erlenmeyer flask, ice (ca. 100

mL) was cooled with liquid nitrogen until an excess of liquid N₂ persist in the Erlenmeyer. The reaction mixture was slowly poured on this “ice mixture”. If the reaction mixture was not completely frozen after this, then another portion of liquid N₂ was added. The frozen reaction mixture was let to heat back to room temperature and usually a pale yellow solid precipitated. If no precipitate was observed, then, the reaction mixture is frozen back by slowly adding portion of liquid nitrogen until there is an excess of liquid N₂. Then the frozen mixture was again let heated back slowly to room temperature and usually after the second time the precipitate was always formed. The solid was filtered and washed with cold water. Yellow solid (811.7 mg; 22 %). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) 8.68 (d, J = 3.2 Hz, 2H), 8.59 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 8.36 (dd, J = 7.3, 3.3 Hz, 2H).

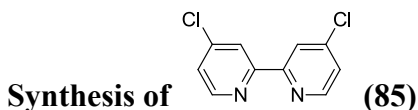
The same reaction was done using different amount of starting material, from 497 mg to 6.86 g. The yields obtained were varying a little bit between 13 to 25 %, the better yields were generally obtained on smaller scale.



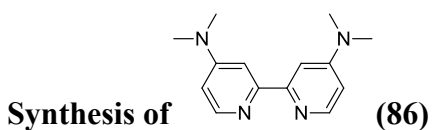
Synthesis of (84)

In a 50 mL flask, **83** (1.07 g; 3.87 mmol) was suspended in glacial acetic acid (16.5 mL 4.26 mL/mmol) and acetyl chloride was added slowly (10.0 mL, 2.58 mL/mmol). The reaction mixture was heated at 100°C for 4 h. The pale yellow solution was cooled to room temperature and poured over ice (ca. 100 mL). The reaction mixture was basified with solid NaOH and a beige solid precipitated at about pH = 8.0. The suspension was filtered, washed with water and dried under vacuum to obtain a beige powder (760.6 mg,

71%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) : 8.35 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.67 (s, 2H).



In a 50 mL flask, **84** (306.9 mg, 1.11 mmol) was suspended in chloroform (21.0 mL, 0.05 M) and the resulting suspension was degazed with successive vacuum / N₂ cycles. Phosphorus trichloride was added (2.30 mL, 2.07 mL/mmol) and the reaction mixture was heated to reflux for 19 h. The resulting reaction mixture (pale yellow suspension) was poured on ice (ca. 100 mL) and the mixture was basified with solid NaOH until pH = 8.0. The aqueous phase was separated and further extracted with DCM. The organic layers were combined, dried with magnesium sulfate and concentrated to obtain a white solid (289.1 mg; quant.). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.68 (d, J = 3.2 Hz, 2H), 8.59 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 8.36 (dd, J = 7.3, 3.3 Hz, 2H).



In a sealed tube of 50 mL volume was, dissolved **84** (138.0 mg, 0.61 mmol) in DMF (25.0 mL, 0.02 M). The resulting solution was degazed by bubbling nitrogen for 20 min, and the solution was heated at 200 – 220°C for 90 h. During this time, aliquot were taken and the progression of the reaction was followed by ¹H NMR. When completion of the reaction was observed, the reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with 150 mL of saturated sodium bicarbonate. A large amount of white solid precipitated. The solid was filtered and washed with water, causing the dissolution of the white solid leaving an insoluble beige solid. The later was dried under vacuum to get the title

compound (109.0 mg; 76%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.29 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 2.7$ Hz, 2H), 6.50 (dd, $J = 5.9, 2.7$ Hz, 2H), 3.08

Synthesis of $[(\text{dFphtl})_2\text{Ir}(\text{dmabpy})](\text{PF}_6)$: Complex **80c**

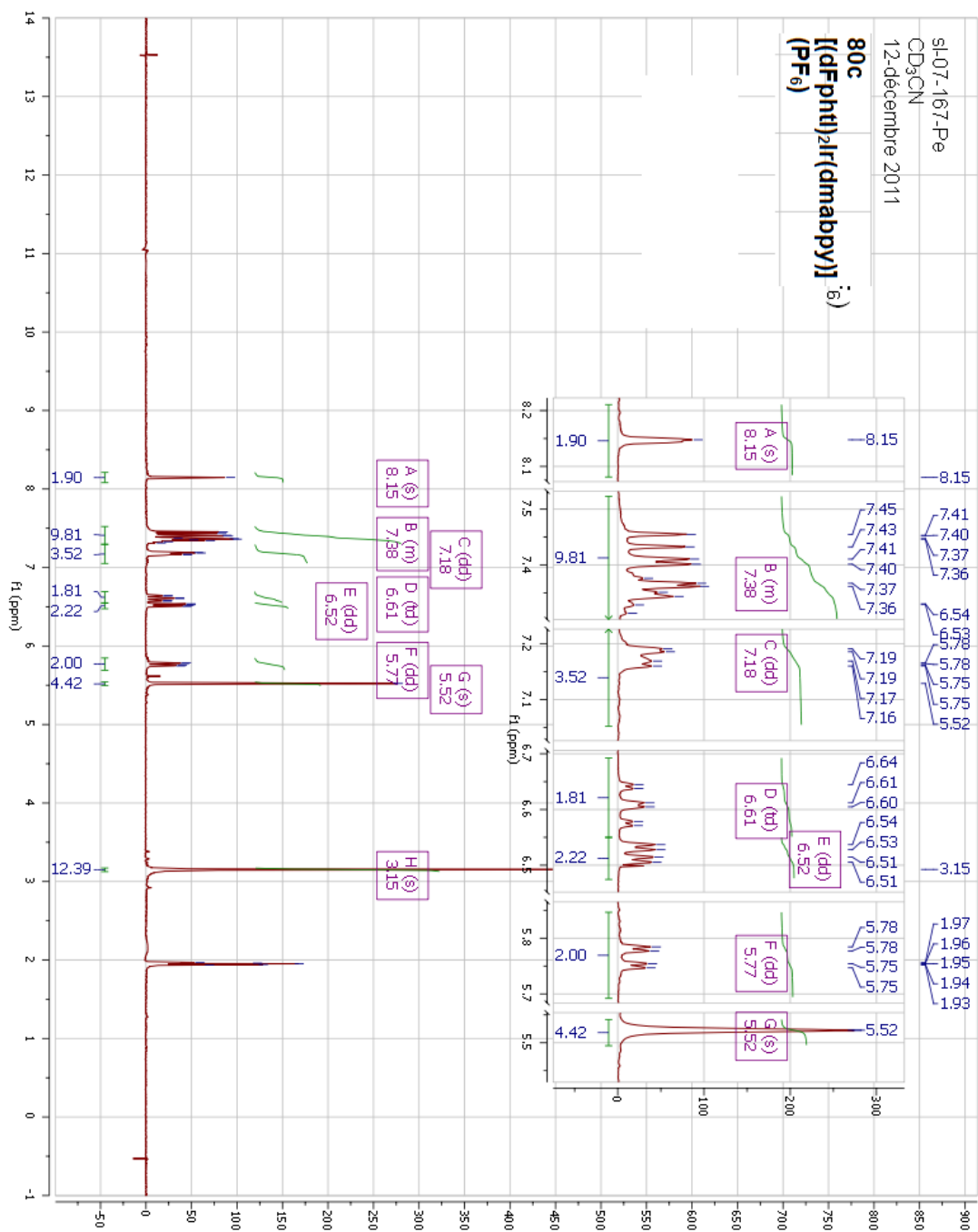
This protocol proceeds via isolation of the μ -dichloro bridged iridium(III) dimer described by Nonoyama.¹⁵⁸ The cleavage of the dimer (323 mg, 0.21 mmol, 0.50 equiv.) was accomplished by addition of dmabpy (101 mg, 0.42 mmol, 1.00 equiv.) in ethylene glycol (7 mL). The suspension was degassed by successive cycles of vacuum and N_2 purging and finally heated at 150 °C for 18 h. The clear orange solution was cooled to room temperature, diluted with water (75 mL) and the resulting aqueous phase was then extracted with Et_2O . The aqueous phase was heated at 60 °C for 15 min, cooled to room temperature and a aqueous solution of NH_4PF_6 (10 mL, 1.0 g / 10 mL) was added drop by drop to the aqueous phase to cause a precipitation of a yellow solid. The suspension was cooled at 0 °C for 1 h, was filtered and the resulting solid was washed with cold water. The resulting solid was purified by flash chromatography on silica gel using a gradient of DCM and acetone (from 100% DCM to (95/5) DCM/Acetone). The purified complex was redissolved in a minimum amount of MeOH and precipitated again by its addition to an NH_4PF_6 solution (1.0 mL; 1 g / 10 mL). The solid complex was filtered, washed with water and dried under vacuum to yield yellow powder (220 mg, 47 %). Mp: 104 °C (dec.). R_f : 0.32 (Alumina; DCM/Acetone (9/1)). ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 8.15 (s, 2H), 7.48 – 7.30 (m, 10H), 7.18 (dd, $J = 7.1, 2.1$ Hz, 4H), 6.61 (td, $J = 10.0, 2.2$ Hz, 2H), 6.52 (dd, $J = 6.7, 2.7$ Hz, 2H), 5.77 (dd, $J = 9.1, 2.2$ Hz, 2H), 5.52 (s, 4H), 3.15 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 165.6 (d, $J = 10.9$ Hz), 162.3 (d, $J = 10.9$ Hz), 160.0 (d, $J = 13.0$ Hz), 157.6 (s), 156.7 (d, $J = 13.0$ Hz), 156.0 (s), 153.6 (d, $J = 5.5$ Hz), 150.4 (s), 135.6 (s), 130.0 (s), 129.8 (s), 128.6 (s), 122.5 (d, $J = 5.5$ Hz), 115.8 (dd, $J = 17.8, 2.4$ Hz), 109.5 (s), 106.1 (s), 98.2 (dd, $J = 27.4, 23.8$ Hz), 56.2 (s), 40.0 (s). LR-MS (ES-Q-TOF): 973 [M^+]. HR-MS (ES-Q-TOF) ($\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{F}_4\text{N}_{10}\text{Ir}^+$) Calculated: 973.2823; Experimental: 973.2804.

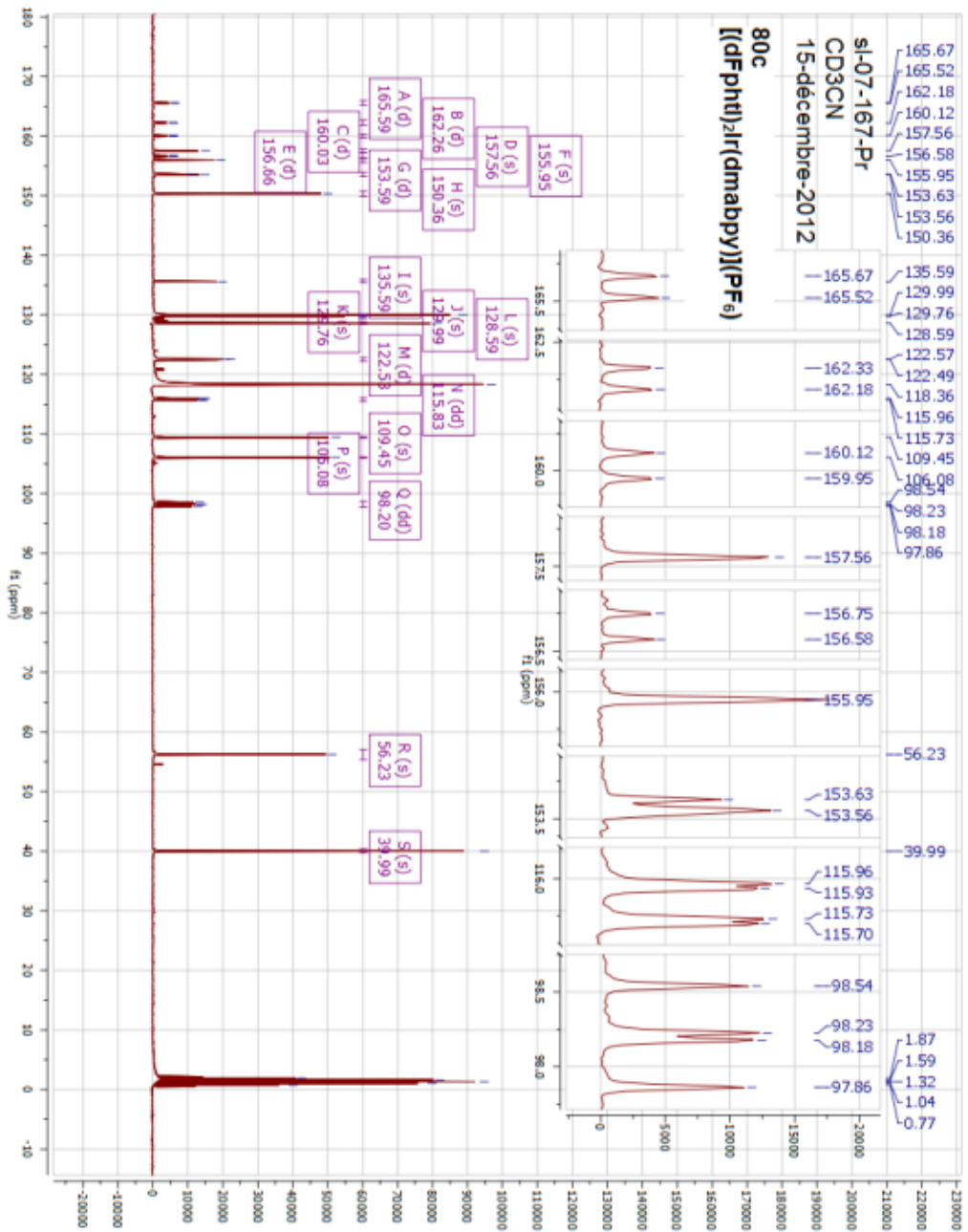
Synthesis of $[(\text{dFMeppy})_2\text{Ir}(\text{dmabpy})](\text{PF}_6)$: Complex **79c**

dFMeppyH (173 mg, 0.84 mmol, 2.00 equiv) was mixed with iridium trichloride (127 mg, 0.43 mmol, 1.00 equiv.) in a mixture of 2-ethoxyethanol and water (12 mL (5/1)). The mixture was degassed by multiple vacuum and N₂ purging cycles. The suspension was heated at 150 °C for 18 h. A yellow precipitate formed. To this reaction mixture was added dmabpy (106 mg, 0.44 mmol, 1.02 equiv.) and the suspension was left at 150 °C for a second 18 h period. The reaction mixture was cooled at room temperature and diluted with water (75 mL). The aqueous suspension was extracted with Et₂O. The aqueous layer was heated at 60 °C for 15 min and cooled down to room temperature. A solution of NH₄PF₆ (10 mL, 1.0 g / 10 mL) was added drop by drop to the aqueous phase to cause a precipitation of a yellow solid. The suspension was cooled at 0 °C for 1 h, was filtered and the resulting solid was washed with cold water. The resulting solid was purified by flash chromatography on silica gel using DCM. The purified complex was redissolved in a minimum amount of MeOH and precipitated again by its addition to an NH₄PF₆ solution (1.0 mL; 1 g / 10 mL). The solid complex was filtered, washed with water and dried under vacuum to yield yellow powder (117 mg, 27 %). **Mp:** 171 °C (dec.). **R_f:** 0.11 (DCM; Silica). **¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ (ppm):** 8.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.47 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 6.68 – 6.52 (m, 4H), 5.75 (dd, *J* = 8.7, 2.2 Hz, 2H), 3.15 (s, 12H), 2.17 (s, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ (ppm):** 170.2 (d, *J* = 13 Hz), 168.0 (d, *J* = 15 Hz), 166.8 (d, *J* = 9.7 Hz), 164.5 (d, *J* = 13 Hz), 161.8 (d, *J* = 4.7 Hz), 161.0 (s), 160.4 (s), 153.9 (s), 144.9 (s), 139.3 (s), 133.4 (s), 128.1 (d, *J* = 20 Hz), 118.9 (d, *J* = 17.1 Hz), 114.6 (s), 111.3 (s), 103.0 (t, *J* = 27 Hz), 44.3 (s), 22.6 (s). **LR-MS (ES-Q-TOF):** 841 [M⁺]. **HR-MS (ES-Q-TOF) (C₃₈H₃₄F₄N₆Ir⁺) Calculated:** 841.2387; **Experimental:** 841.2410.

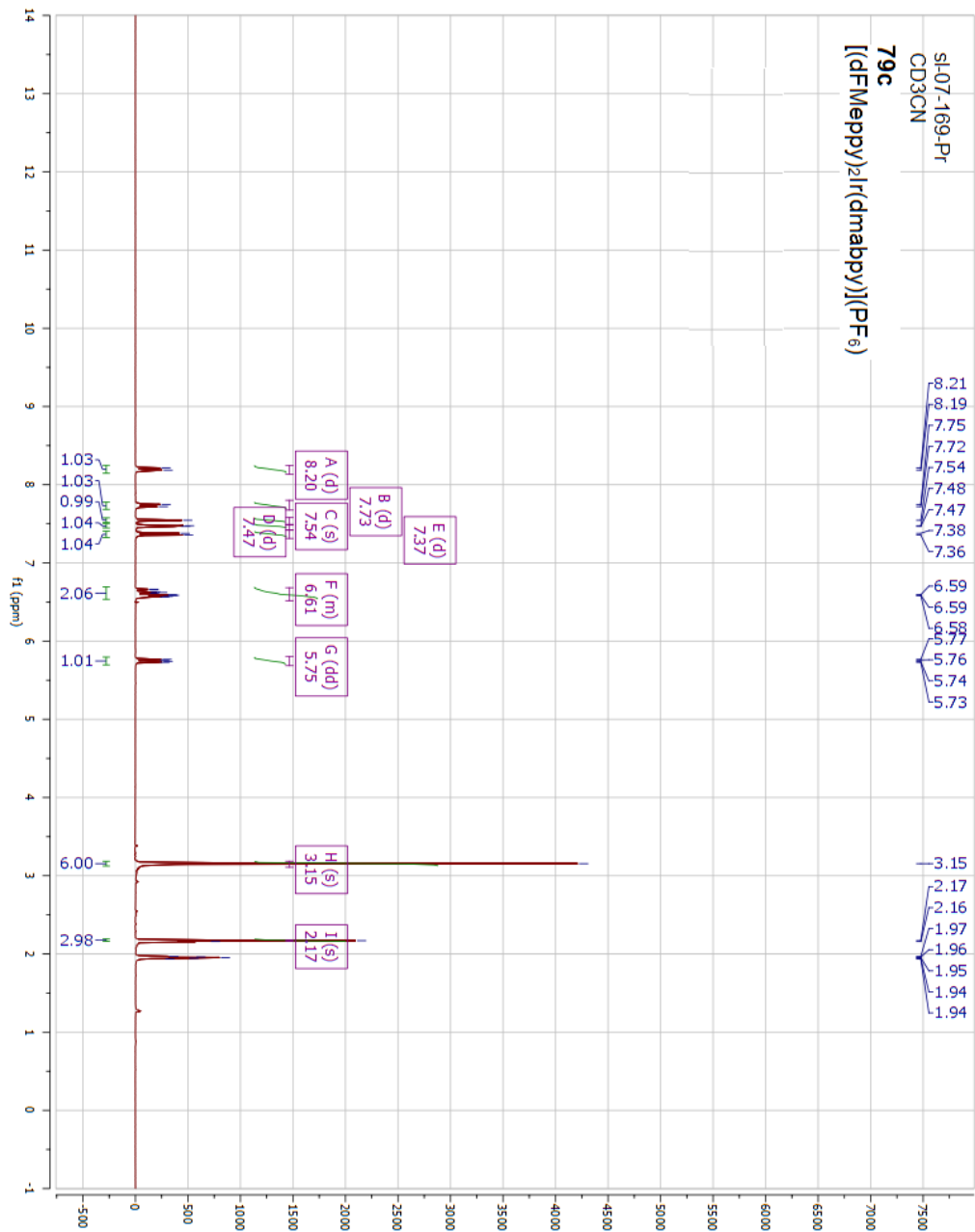
NMR ^1H and ^{13}C characterization :

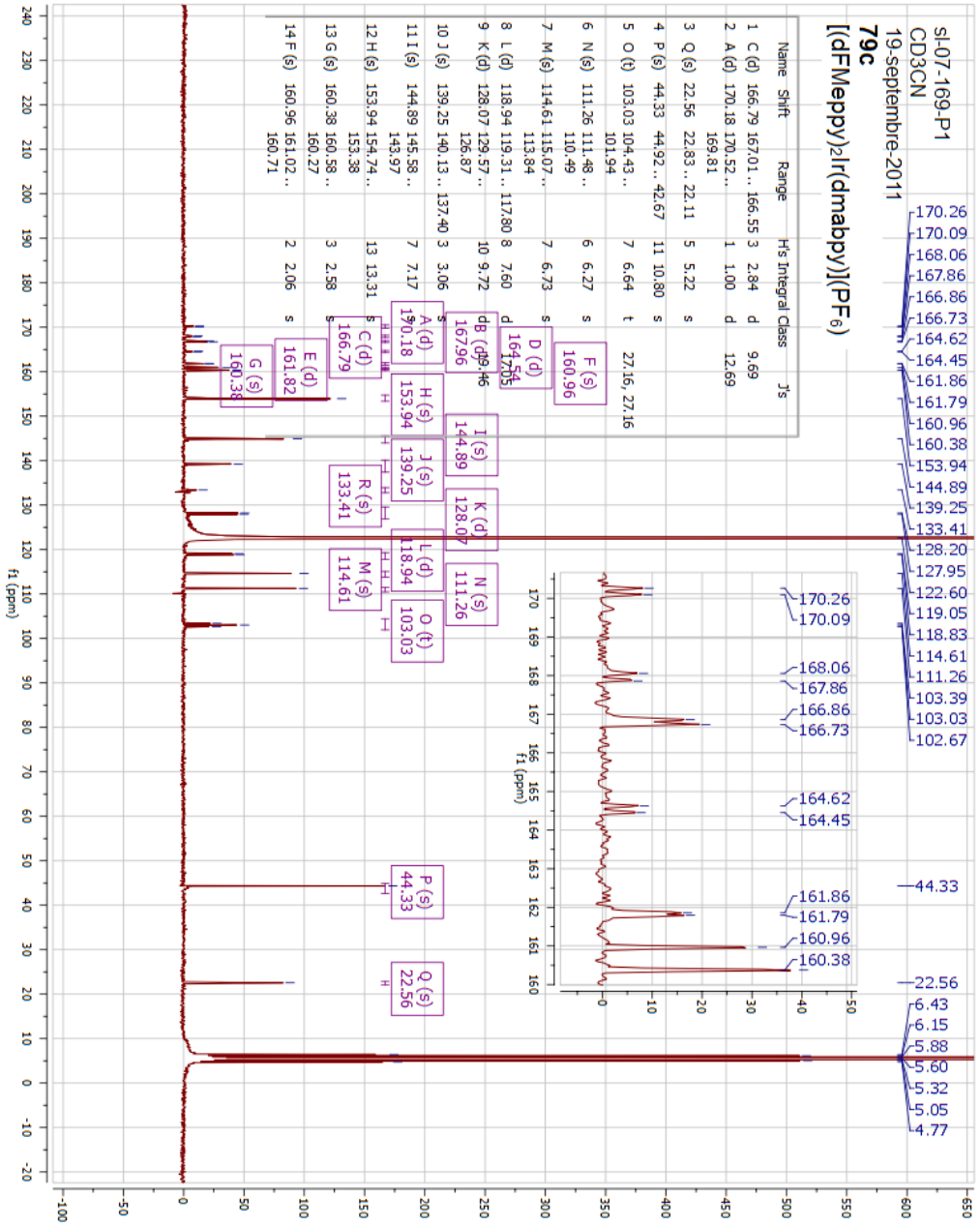
Complex 80c: $[(\text{dFphtl})_2\text{Ir}(\text{dmabpy})](\text{PF}_6)$





Complex **79c**: [(dFMeppy)₂Ir(dmabpy)](PF₆)





Photophysical Characterization. All samples were prepared in either HPLC grade acetonitrile (ACN) or a mixture of spectroscopic grade methanol (MeOH) and ethanol (EtOH), with concentrations on the order of 25 μ M. Absorption spectra were recorded at room temperature and at 77 K in a 1.0 cm capped quartz cuvette and an NMR tube, respectively using a Shimadzu UV-1800 double beam spectrophotometer. Molar absorptivity determination was verified by linear least squares fit of values obtained from at least three independent solutions at varying concentrations with absorptions ranging from (0.01-1.6 a.u.). Steady-state emission spectra were obtained by exciting at the longest wavelength absorption maxima using a Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer equipped with double monochromators and a photomultiplier tube detector (Hamamatsu model R955). Emission quantum yields were determined using the optically dilute method.²¹⁶ A stock solution for each complex with an absorbance of ca. 0.5 was prepared and then four dilutions were obtained with dilution factors of 40, 20, 13.3 and 10 resulting in optical dilution absorbances of ca. 0.013, 0.025, 0.038 and 0.05, respectively. The Beer-Lambert law was assumed to remain linear at the concentrations of the solutions. The emission spectra were then measured after the solutions were rigorously degassed with solvent-saturated nitrogen gas (N₂) for 20 minutes prior to spectrum acquisition using septa-sealed quartz cells from Starna. For each sample, linearity between absorption and emission intensity was verified through linear regression analysis and additional measurements were acquired until the Pearson regression factor (R²) for the linear fit of the data set surpassed 0.9. Individual relative quantum yield values were calculated for each solution and the values reported represent slope obtained from the linear fit of these results. The equation $\Phi_s = \Phi_r(A_r/A_s)(I_s/I_r)(n_s/n_r)^2$ was used to

calculate the relative quantum yield of the sample, where Φ_r is the absolute quantum yield of the reference, n is the refractive index of the solvent, A is the absorbance at the excitation wavelength, and I is the integrated area under the corrected emission curve. The subscripts s and r refer to the sample and reference, respectively. A solution of Quinine sulfate in H_2SO_4 0,5 M ($\Phi_r = 0.55$) was used as the standard while $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ in ACN ($\Phi_r = 0.095$; 0.018, respectively for deaerated and aerated measurements)²⁰ was used as the external reference. The experimental uncertainty in the emission quantum yields is conservatively estimated to be 10%, though we have found that statistically we can reproduce PLQYs to 3% relative error.

Time-resolved excited-state lifetime measurements were determined using the time-correlated single photon counting (TCSPC) option of the Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer. A pulsed NanoLED at 341 nm, (pulse duration < 1 ns; fwhm = 14 nm), mounted directly on the sample chamber at 90° to the emission monochromator, was used to excite the samples and photons were collected using a FluoroHub single-photon-counting detector from Horiba Jobin Yvon. The luminescence lifetimes were obtained using the commercially available Horiba Jobin Yvon Decay Analysis Software version 6.4.1, included within the spectrofluorimeter. Lifetimes were determined through an assessment of the goodness of its mono exponential fit by minimizing the chi-squared function (χ^2) and by visual inspection of the weighted residuals.

Tableau A- 29. Absorption properties for **80b-c**, **79b-c** and **81b-c** in CHCl₃ solution.

Complex	medium ^a	λ_{abs} (nm) [ϵ ($\times 10^4$ M ⁻¹ cm ⁻¹)]
80b	CHCl ₃	240 [5.40]; 295 [1.95]; 305 [1.88]; 375 [0.12]
80c	CHCl ₃	260 [5.60]; 290 [4.98]; 350 [0.74]; 375 [0.48]
79b	CHCl ₃	255 [6.03]; 300 [2.93]; 360 [0.71]; 425 [0.10]
79c	CHCl ₃	265 [7.29]; 300 [4.15]; 355 [1.31]; 455 [0.03]
81b	CHCl ₃	255 [5.29]; 300 [2.96]; 355 [0.68]; 395 [0.29]; 450 [0.04]
79c	CHCl ₃	265 [6.64]; 290 [4.52]; 350 [1.39]; 375 [1.17]; 450 [0.04]

^a Chloroform solutions at 298 K under air.

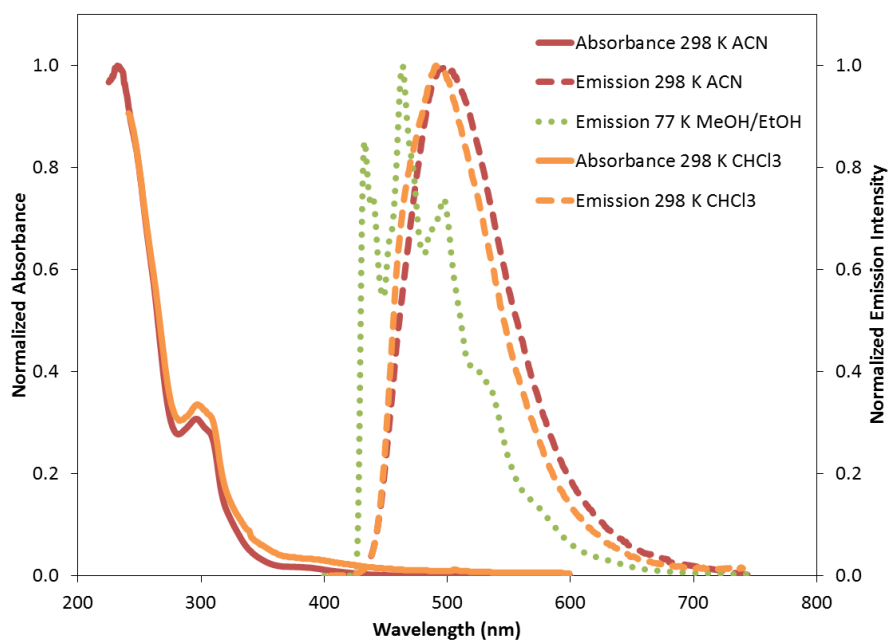


Figure A- 52 Absorption, emission and electrochemiluminescence spectra for **80b** $[\text{Ir}(\text{dFphtl})_2\text{dtBubpy}]\text{PF}_6$.

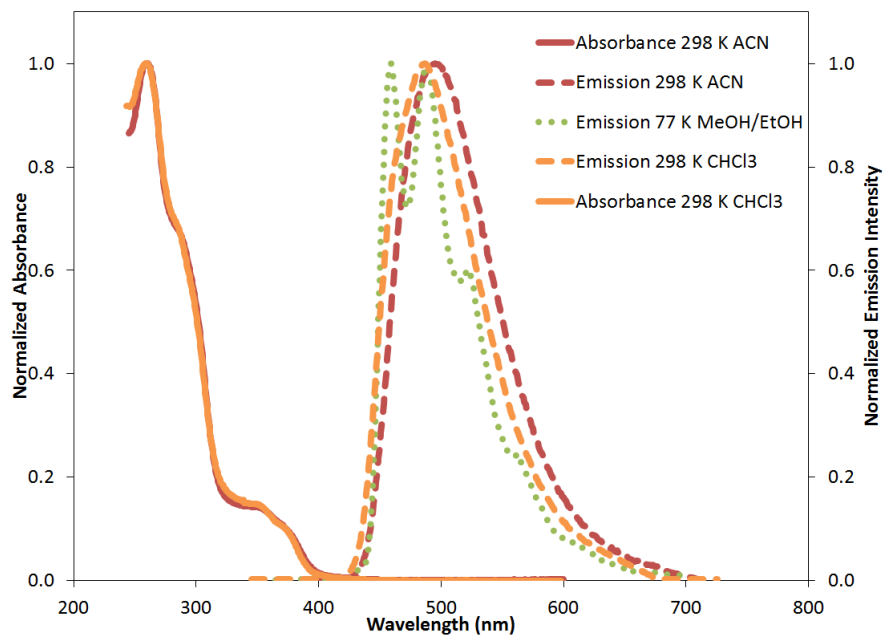


Figure A- 53 Absorption emission and electrochemiluminescence spectra for **80c** $[\text{Ir}(\text{dFphtl})_2\text{dMeAbpy}]\text{PF}_6$.

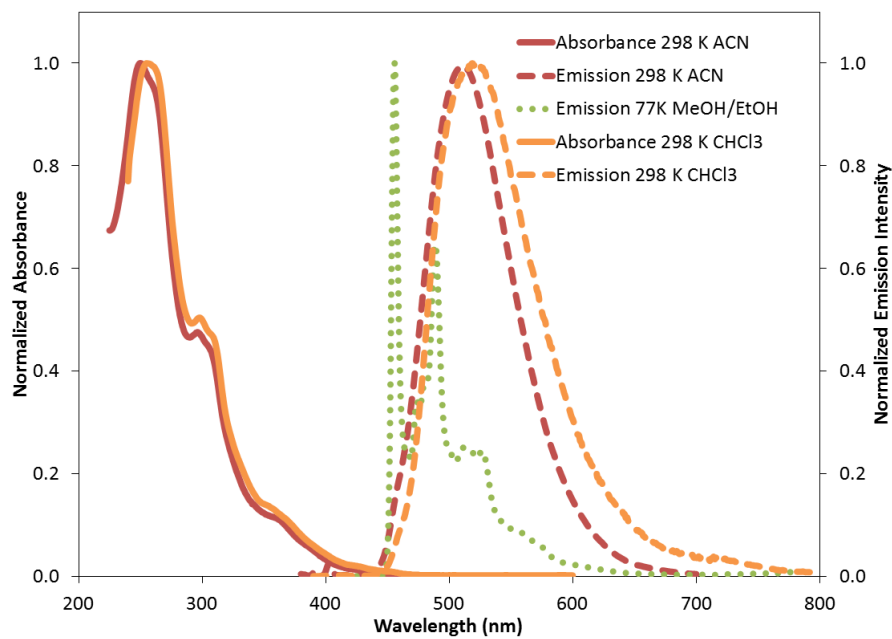


Figure A- 54. Absorption emission and electrochemiluminescence spectra for **79b**
 $[\text{Ir}(\text{dFMeppy})_2\text{dtBubpy}]\text{PF}_6$

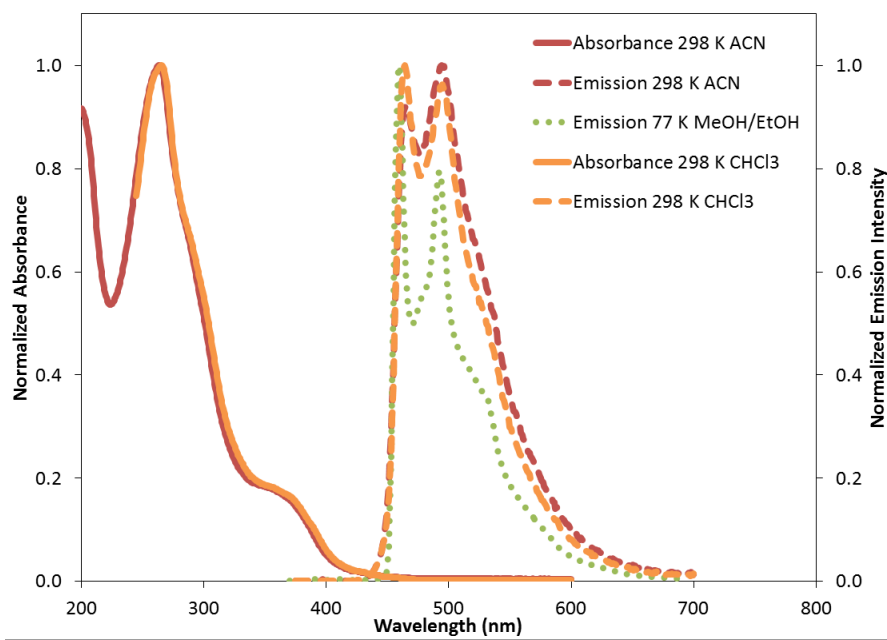


Figure A- 55. Absorption emission and electrochemiluminescence spectra for **79c**
 $[\text{Ir}(\text{dFMeppy})_2\text{dMeAbpy}]\text{PF}_6$

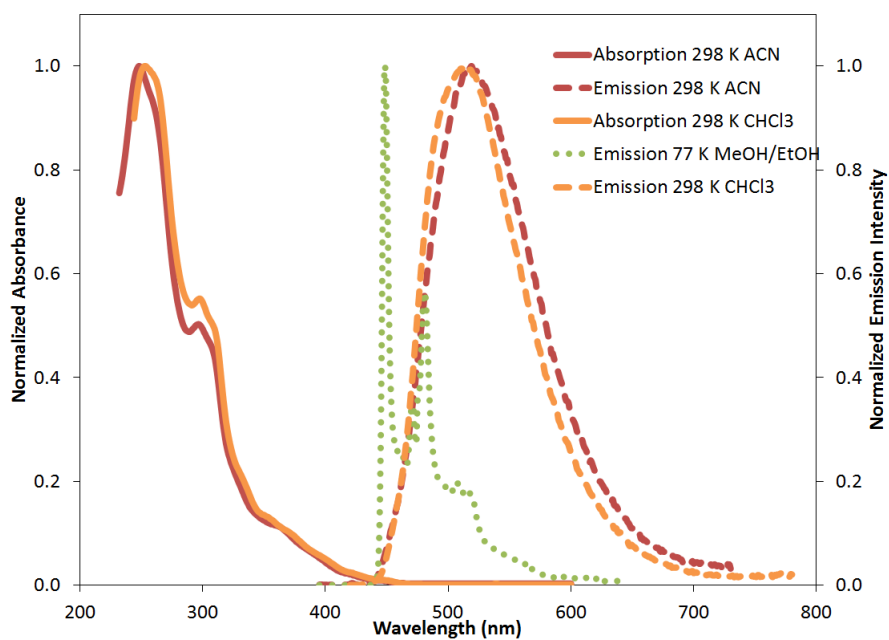


Figure A- 56. Absorption emission and electrochemiluminescence spectra for **81b** $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2\text{dtBubpy}]\text{PF}_6$.

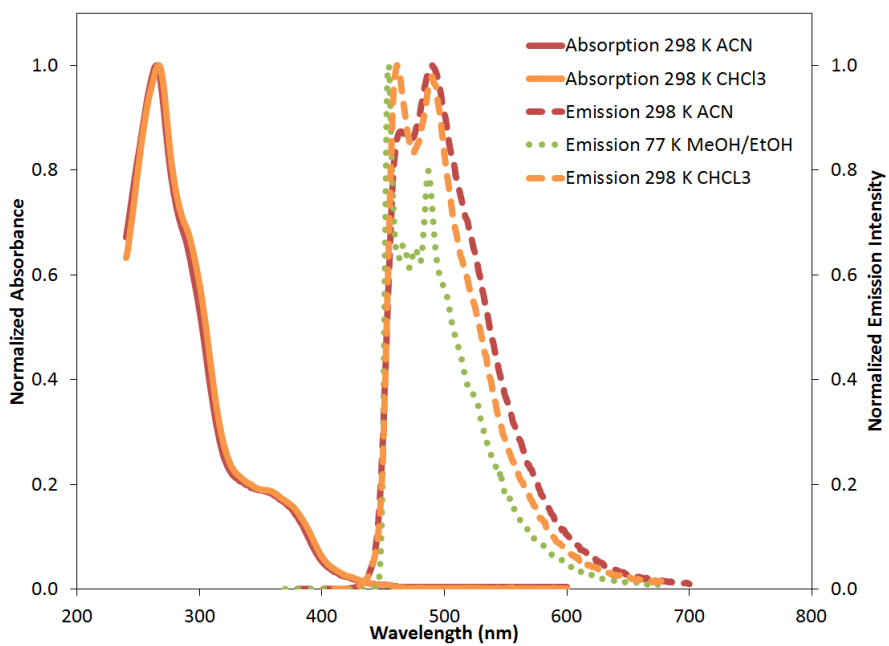


Figure A- 57. Absorption emission and electrochemiluminescence spectra for **81c** $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2\text{dMeAbpy}]\text{PF}_6$.

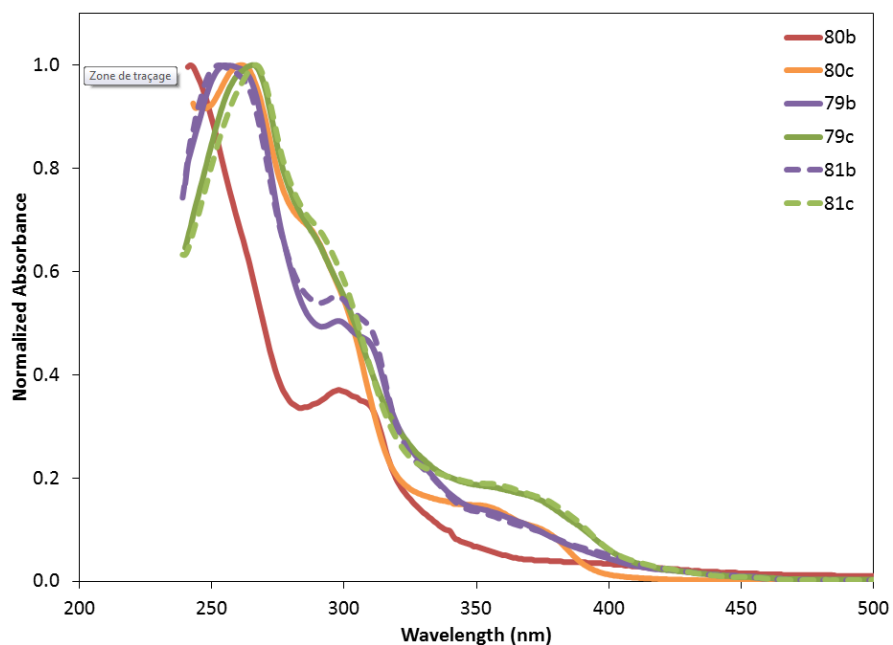


Figure A- 58. Absorption spectra of complexes **80b-c**, **79b-c** and **81b-c** in CHCl_3 .

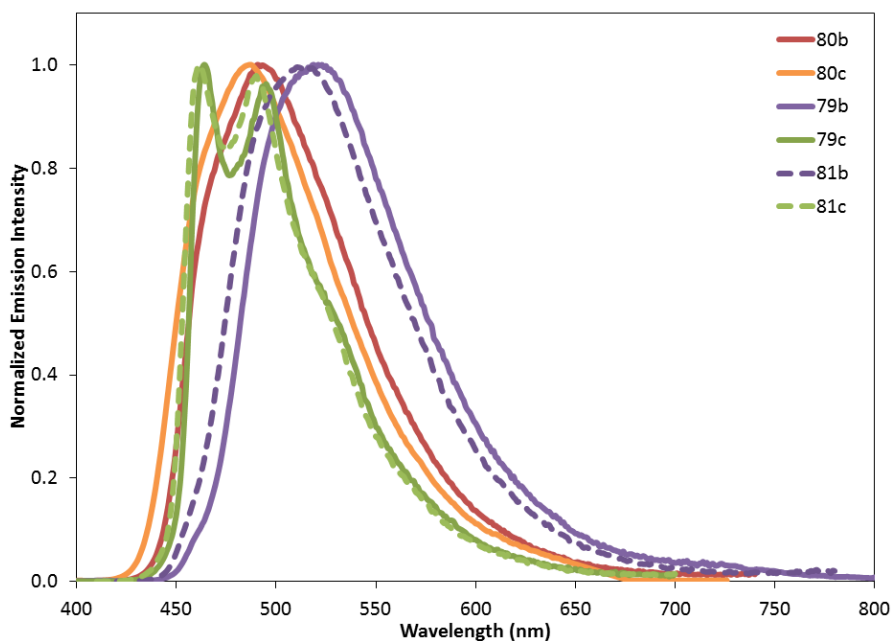


Figure A- 59. Emission spectra of complexes **80b-c**, **79b-c** and **81b-c** in CHCl_3

General Procedures for CV Studies

In brief, the cyclic voltammetry (CV) was conducted on a CHI 610A electrochemical analyzer (CH Instruments, Austin, TX). The experimental parameters for cyclic

voltammograms (CVs) are listed here: 0.000 V initial potential in experimental scale, positive or negative initial scan polarity, 0.1 V/s scan rate, 4 sweep segments, 0.001 V sample interval, 2 s quiet time, $1-5 \times 10^{-5} \text{ AV}^{-1}$ sensitivity. Potentials (V) were calibrated using an internal standard Fc/Fc⁺ redox couple (0.40 V in ACN)⁹⁵ after each experiment, and are reported vs. a SCE standard electrode.

The CV data were obtained using the CHI 610A coupled with a photomultiplier tube (PMT, R928, Hamamatsu, Japan) held at -750 V with a high voltage power supply. The potential, current signals from the electrochemical workstation was sent through a DAQ board (DAQ 6052E, National Instruments, Austin, TX) in a computer. The data acquisition system was controlled from a custom-made LabVIEW program (ECL_PMT610a.vi, National Instruments, Austin, TX).

Calculation Section

Density Functional Theory (DFT) Calculations. Calculations were performed with Gaussian 09²¹⁷ at the Université de Sherbrooke with Mammouth super computer supported by le Réseau Québécois de Calculs de Haute Performances and Compute Canada. The DFT^{218,220} and TD-DFT²³⁴⁻²³⁶ were calculated with the B3LYP method; excited-state triplet geometries were calculated using the unrestricted B3LYP method (UB3LYP).²²²⁻²²⁴ The 6-31G* basis set²⁵⁸ was used for C, H and N directly linked to the Iridium atom while the other C, H, N and F atoms were undertaken with 3-21G* basis set,²²⁵⁻²³⁰ and the VDZ (valence double ζ) with SBKJC effective core potential basis set^{229,231-233} was used for Iridium. The predicted phosphorescence wavelengths were obtained by energy differences between the Triplet and Singlet optimized states.^{18,23} The energy, oscillator strength and related MO contributions for the 100 lowest singlet-singlet

and 5 lowest singlet-triplet excitations were obtained from the TD-DFT/Singlets and the TD-DFT/Triplets output files, respectively. The calculated absorption spectra were visualized with GaussSum 2.1 (fwhm: 1000 cm⁻¹).²³⁷

Tableau A- 30 Geometrical parameters of complexes **80b**, **79b** and **81b**

Complexes		80b			79b			81b		
S ₀	Structural Parameters	Bond Length (Å)		Avg. (Å)	Bond Length (Å)		Avg. (Å)	Bond Length (Å)		Avg. (Å)
	Ir-N (N^N)	2.164	2.166	2.165	2.177	2.177	2.177	2.177	2.177	2.177
	Ir-N (C^N)	2.049	2.047	2.048	2.076	2.076	2.076	2.075	2.075	2.075
	Ir-C (C^N)	2.050	2.052	2.051	2.026	2.026	2.026	2.026	2.026	2.026
		Bond Angle (°)		Avg. (°)	Bond Angle (°)		Avg. (°)	Bond Angle (°)		Avg. (°)
	N-Ir-N (N^N)		76.3	76.3		75.7	75.7		75.7	75.7
	C-Ir-N (C^N)	80.2	80.3	80.2	80.4	80.4	80.4	80.3	80.3	80.3
		Dihedral Angle (°)		Avg. (°)	Dihedral Angle (°)		Avg. (°)	Dihedral Angle (°)		Avg. (°)
	N-C-C-N (N^N)		-1.2	-1.2		0.6	0.6		4.3	4.3
	T ₁	Structural Parameters	Bond Length (Å)		Avg. (Å)	Bond Length (Å)		Avg. (Å)	Bond Length (Å)	
Ir-N (N^N)		2.154	2.152	2.153	2.160	2.160	2.160	2.159	2.159	2.159
Ir-N (C^N)		2.052	2.052	2.052	2.074	2.074	2.074	2.072	2.072	2.072
Ir-C (C^N)		2.031	2.027	2.029	2.010	2.010	2.010	2.011	2.011	2.011
		Bond Angle (°)		Avg. (°)	Bond Angle (°)		Avg. (°)	Bond Angle (°)		Avg. (°)
N-Ir-N (N^N)			76.5	76.5		76.3	76.3		76.3	76.3
C-Ir-N (C^N)		81.0	80.9	80.9	81.1	81.1	81.1	81.1	81.1	81.1
		Dihedral Angle (°)		Avg. (°)	Dihedral Angle (°)		Avg. (°)	Dihedral Angle (°)		Avg. (°)
N-C-C-N (N^N)			-1.1	-1.1		2.6	2.6		2.8	2.8
(T ₁ -S ₀) _{avg}		Structural Parameters	Bond Length (Å)		Avg. (Å)	Bond Length (Å)		Avg. (Å)	Bond Length (Å)	
	Ir-N (N^N)			-0.012			-0.017			-0.017
	Ir-N (C^N)			0.004			-0.002			-0.002
	Ir-C (C^N)			-0.022			-0.016			-0.015
		Bond Angle (°)		Avg. (°)	Bond Angle (°)		Avg. (°)	Bond Angle (°)		Avg. (°)
	N-Ir-N (N^N)			0.3			0.6			0.6
	C-Ir-N (C^N)			0.7			0.7			0.7
		Dihedral Angle (°)		Avg. (°)	Dihedral Angle (°)		Avg. (°)	Dihedral Angle (°)		Avg. (°)
	N-C-C-N (N^N)			0.1			2.1			-1.5

Tableau A- 31 Geometrical parameters of complexes **80c**, **79c** and **81c**

Complexes		80c			79c			81c		
S ₀	Structural Parameters	Bond Length (Å)			Bond Length (Å)			Bond Length (Å)		
		Avg. (Å)			Avg. (Å)			Avg. (Å)		
	Ir-N (N^N)	2.161	2.161	2.161	2.173	2.173	2.173	2.174	2.184	2.179
	Ir-N (C^N)	2.046	2.046	2.046	2.074	2.074	2.074	2.059	2.081	2.070
	Ir-C (C^N)	2.052	2.052	2.052	2.026	2.026	2.026	2.025	2.022	2.024
		Bond Angle (°)			Bond Angle (°)			Bond Angle (°)		
		Avg. (°)			Avg. (°)			Avg. (°)		
	N-Ir-N (N^N)	76.0	76.0	76.0	75.6	75.6	75.6	75.5	75.5	75.5
	C-Ir-N (C^N)	80.3	80.3	80.3	80.4	80.4	80.4	80.4	80.3	80.4
		Dihedral Angle (°)			Dihedral Angle (°)			Dihedral Angle (°)		
	Avg. (°)			Avg. (°)			Avg. (°)			
N-C-C-N (N^N)	0.6	0.6	0.6	-4.3	-4.3	-4.3	-9.5	-9.5	-9.5	
T ₁	Structural Parameters	Bond Length (Å)			Bond Length (Å)			Bond Length (Å)		
		Avg. (Å)			Avg. (Å)			Avg. (Å)		
	Ir-N (N^N)	2.105	2.149	2.127	2.136	2.136	2.136	2.094	2.166	2.130
	Ir-N (C^N)	2.048	2.048	2.048	2.073	2.073	2.073	2.051	2.088	2.069
	Ir-C (C^N)	2.061	2.063	2.062	2.035	2.035	2.035	2.036	2.040	2.038
		Bond Angle (°)			Bond Angle (°)			Bond Angle (°)		
		Avg. (°)			Avg. (°)			Avg. (°)		
	N-Ir-N (N^N)	77.9	77.9	77.9	77.5	77.5	77.5	77.8	77.8	77.8
	C-Ir-N (C^N)	80.2	80.1	80.2	80.3	80.3	80.3	80.4	80.0	80.2
		Dihedral Angle (°)			Dihedral Angle (°)			Dihedral Angle (°)		
	Avg. (°)			Avg. (°)			Avg. (°)			
N-C-C-N (N^N)	0.6	0.6	0.6	-1.5	-1.5	-1.5	-3.7	-3.7	-3.7	
(T ₁ -S ₀) _{avg}	Structural Parameters	Bond Length (Å)			Bond Length (Å)			Bond Length (Å)		
		Avg. (Å)			Avg. (Å)			Avg. (Å)		
	Ir-N (N^N)			-0.034			-0.037			-0.049
	Ir-N (C^N)			0.002			0.000			-0.001
	Ir-C (C^N)			0.010			0.009			0.014
		Bond Angle (°)			Bond Angle (°)			Bond Angle (°)		
		Avg. (°)			Avg. (°)			Avg. (°)		
	N-Ir-N (N^N)			1.9			2.0			2.3
	C-Ir-N (C^N)			-0.2			-0.1			-0.2
		Dihedral Angle (°)			Dihedral Angle (°)			Dihedral Angle (°)		
	Avg. (°)			Avg. (°)			Avg. (°)			
N-C-C-N (N^N)			0.0			2.7			5.8	

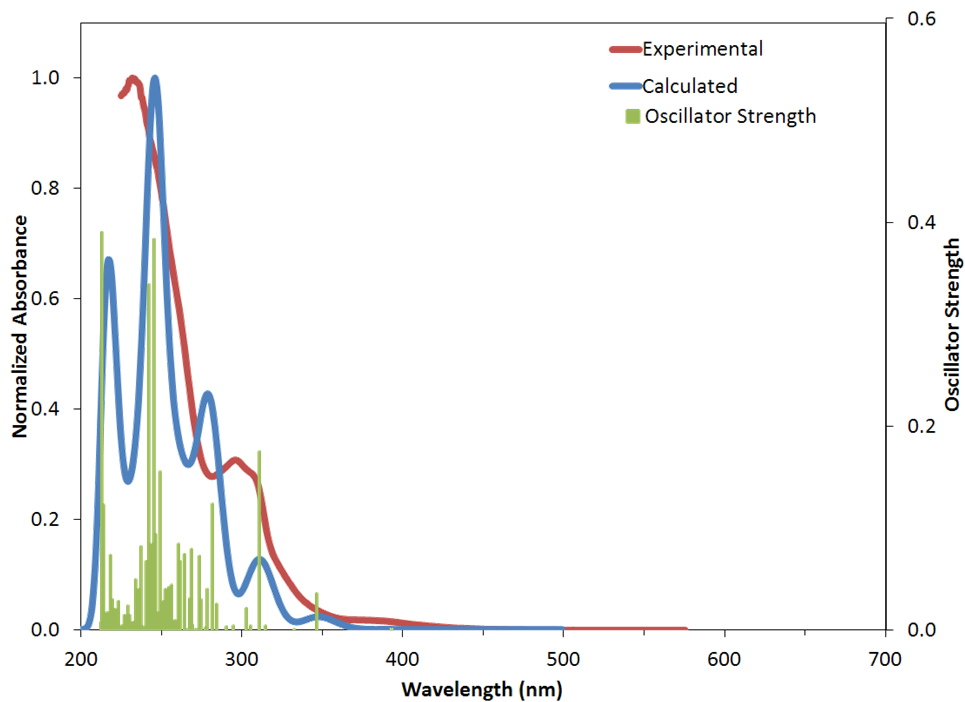


Figure A- 60 Calculated and experimental absorption spectra of **80b**.

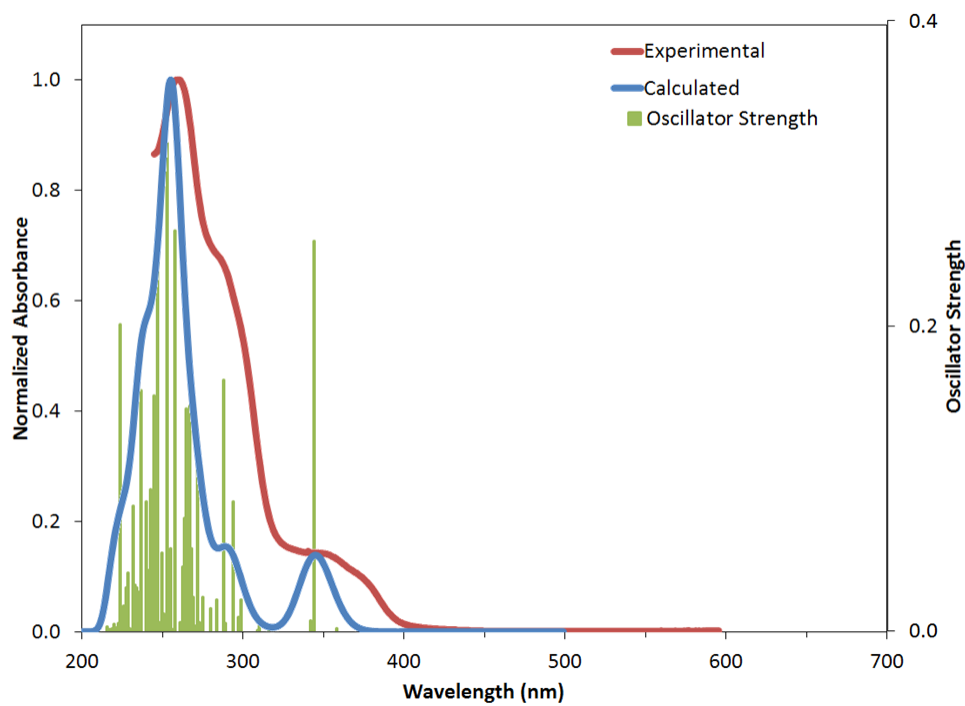


Figure A- 61 Calculated and experimental absorption spectra of **80c**.

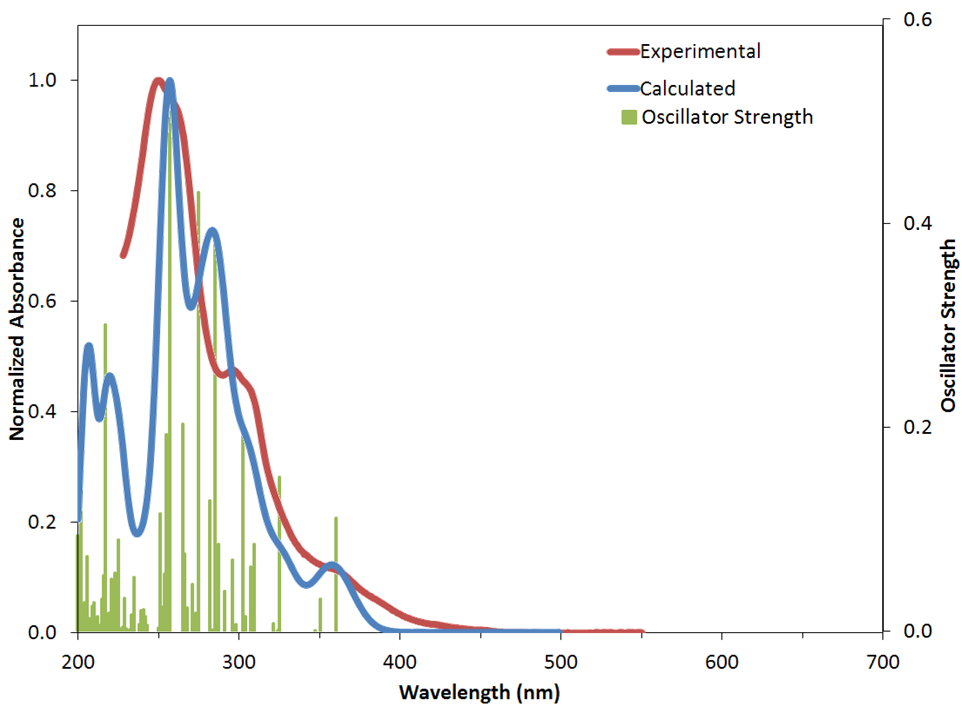


Figure A- 62 Calculated and experimental absorption spectra of **79b**

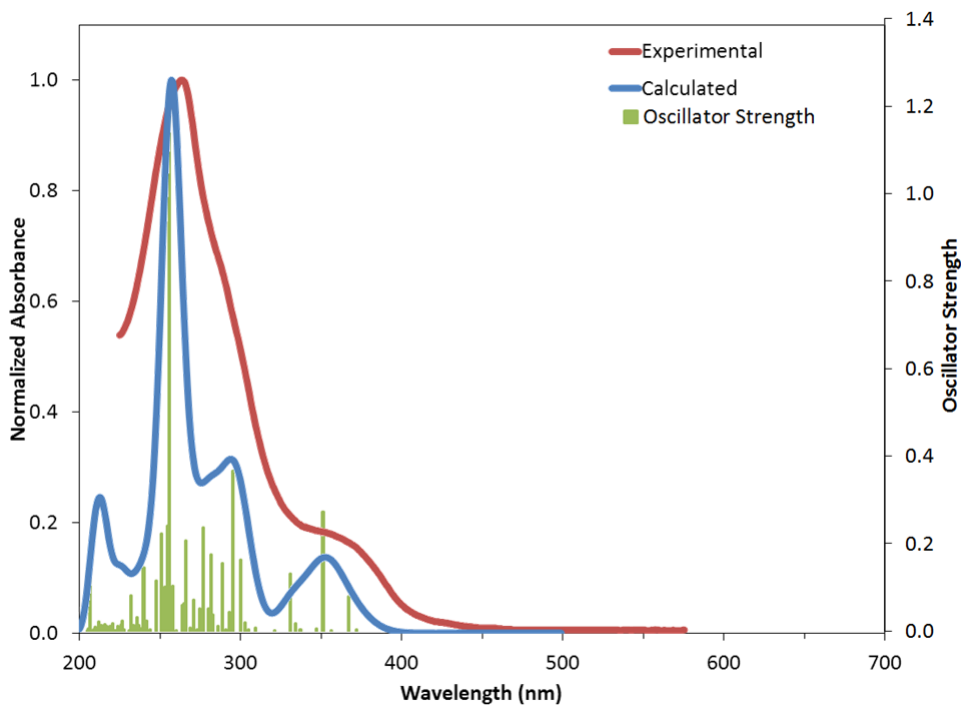


Figure A- 63. Calculated and experimental absorption spectra of **79c**.

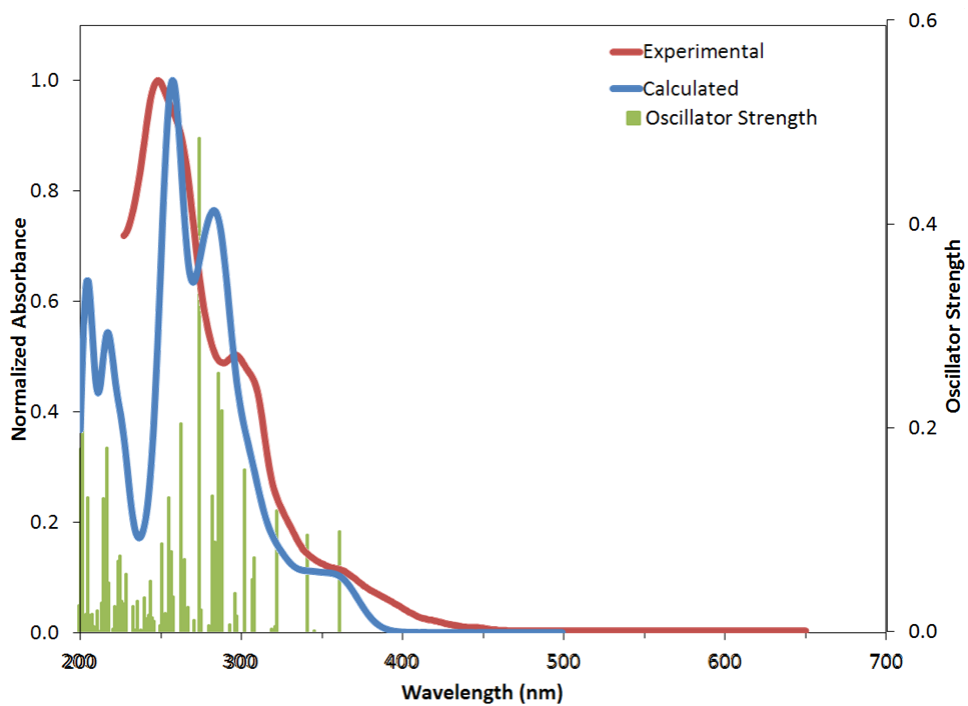


Figure A- 64. Calculated and experimental absorption spectra of **81b**

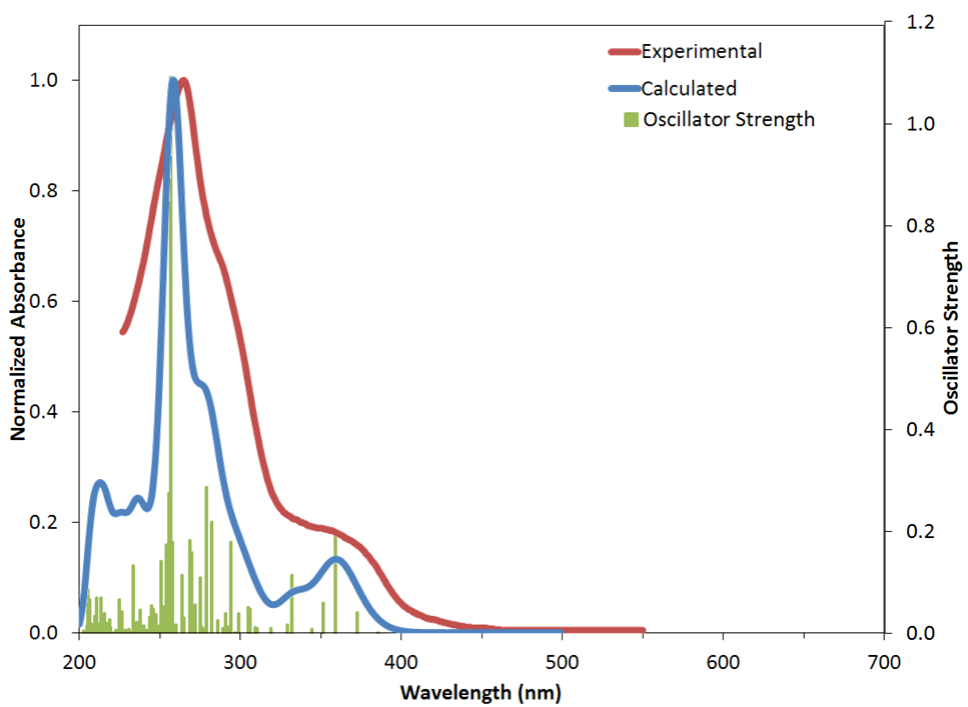


Figure A- 65 Calculated and experimental absorption spectra of **81c**.

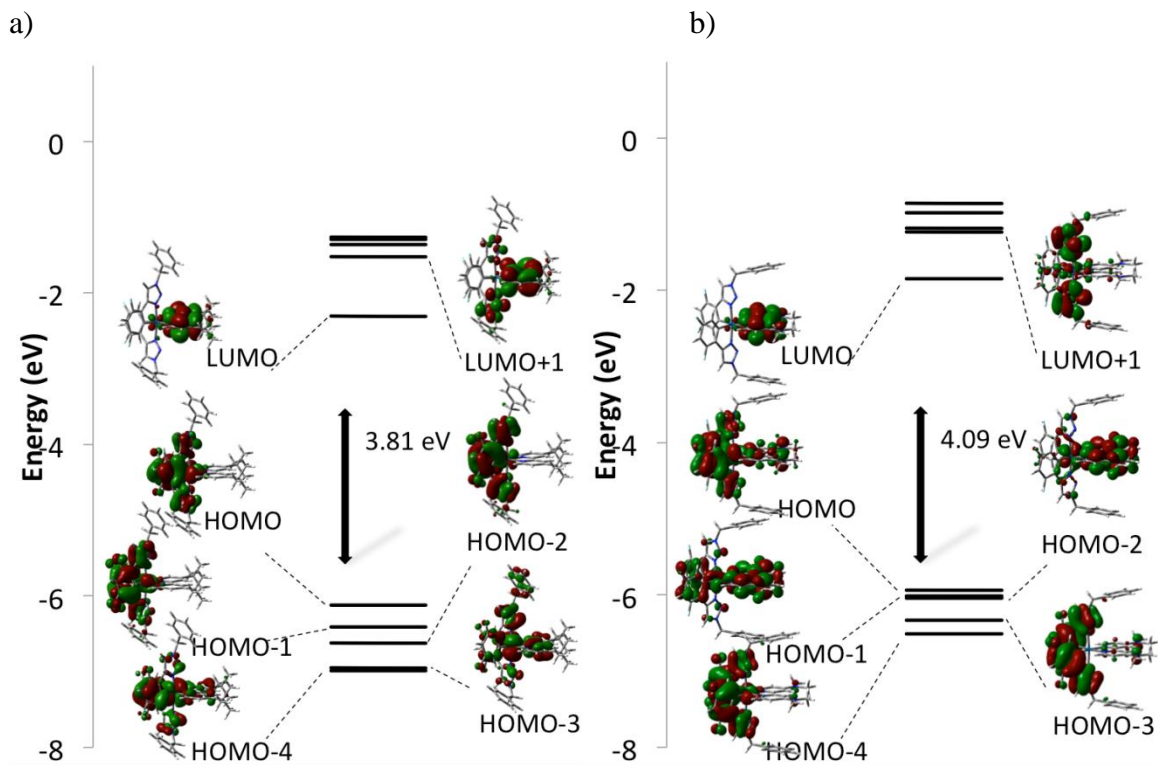


Figure A- 66 Kohn-Shan energy diagram for a) complex **80b** and b) complex **80c**.
 a) b)

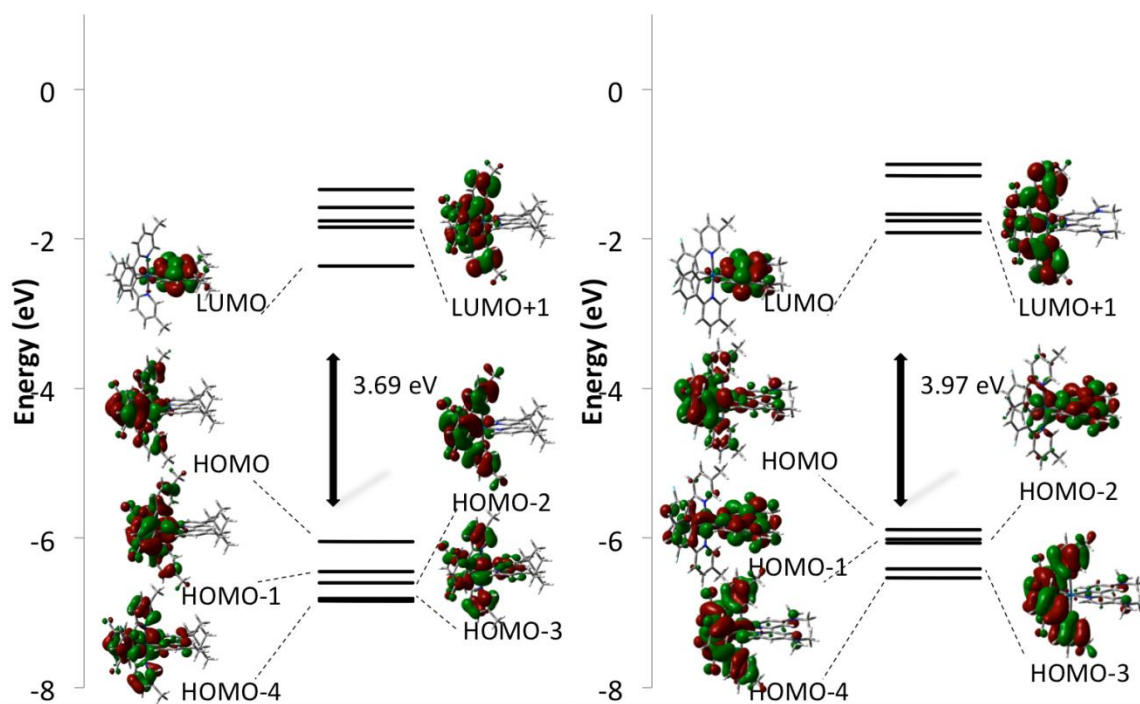


Figure A- 67 Kohn-Shan energy diagram for a) complex **79b** and b) complex **79c**

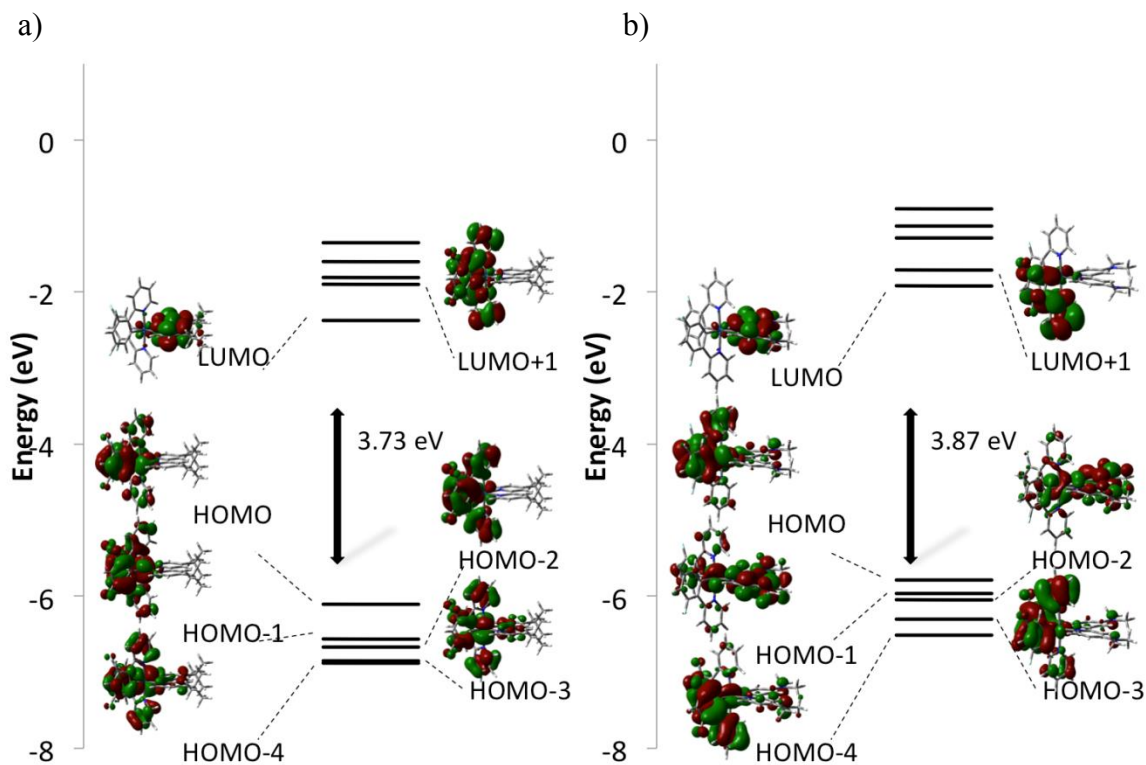


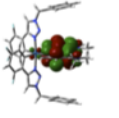
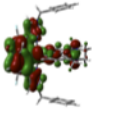
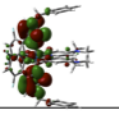
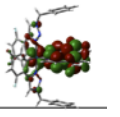
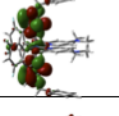
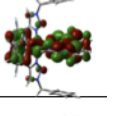
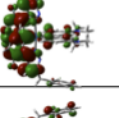
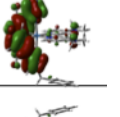
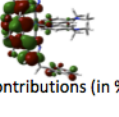
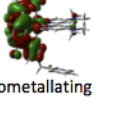
Figure A- 68. Kohn-Shan energy diagram for a) complex **81b** and b) complex **81c**

Tableau A- 32. Contribution to MOs for complex **80b**

Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization	Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization
LUMO -2.31	Ir	2.1%		HOMO -6.12	Ir	35.8%	
	dFphtl	1.6%			dFphtl	60.4%	
	dtBubpy	96.3%			dtBubpy	3.8%	
LUMO+1 -1.52	Ir	3.7%		HOMO-1 -6.41	Ir	7.0%	
	dFphtl	24.5%			dFphtl	91.9%	
	dtBubpy	71.9%			dtBubpy	1.2%	
LUMO+2 -1.36	Ir	7.9%		HOMO-2 -6.62	Ir	18.2%	
	dFphtl	77.5%			dFphtl	79.2%	
	dtBubpy	14.6%			dtBubpy	2.6%	
LUMO+3 -1.29	Ir	1.2%		HOMO-3 -6.95	Ir	58.9%	
	dFphtl	1.7%			dFphtl	29.5%	
	dtBubpy	97.1%			dtBubpy	11.6%	
LUMO+4 -1.26	Ir	8.0%		HOMO-4 -6.99	Ir	47.5%	
	dFphtl	83.1%			dFphtl	39.7%	
	dtBubpy	8.9%			dtBubpy	12.7%	

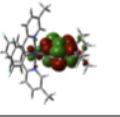
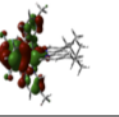
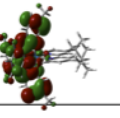
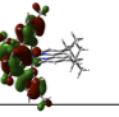
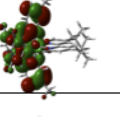
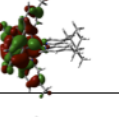
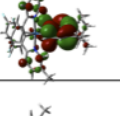
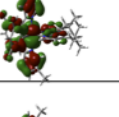
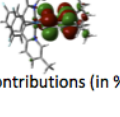
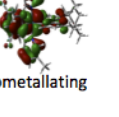
a The different categories indicate the total of orbital contributions (in %) situated on atom(s) composing the metal center, the cyclometalating ligands (dFphtl) and the ancillary ligand (dtbubpy).

Tableau A- 33 Contribution to MOs for complex **80c**:

Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization	Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization
LUMO -1.85	Ir	1.3%		HOMO -5.94	Ir	34.4%	
	dFphtl	1.1%			dFphtl	44.7%	
	dmabpy	97.6%			dmabpy	20.8%	
LUMO+1 -1.24	Ir	6.7%		HOMO-1 -6.01	Ir	19.4%	
	dFphtl	87.1%			dFphtl	9.1%	
	dmabpy	6.2%			dmabpy	71.5%	
LUMO+2 -1.19	Ir	7.8%		HOMO-2 -6.04	Ir	16.2%	
	dFphtl	91.0%			dFphtl	15.0%	
	dmabpy	1.2%			dmabpy	68.8%	
LUMO+3 -0.98	Ir	2.7%		HOMO-3 -6.33	Ir	0.7%	
	dFphtl	84.8%			dFphtl	91.4%	
	dmabpy	12.6%			dmabpy	7.9%	
LUMO+4 -0.86	Ir	3.2%		HOMO-4 -6.51	Ir	14.4%	
	dFphtl	91.5%			dFphtl	81.6%	
	dmabpy	5.3%			dmabpy	4.1%	

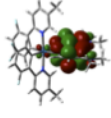
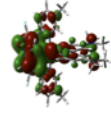
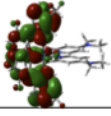
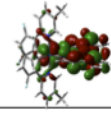
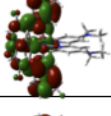
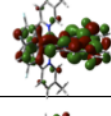
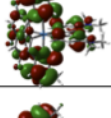
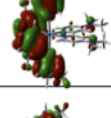
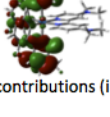
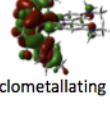
a The different categories indicate the total of orbital contributions (in %) situated on atom(s) composing the metal center, the cyclometallating ligands (dFphtl) and the ancillary ligand (dmabpy).

Tableau A- 34 Contribution to MOs for complex **79b**:

Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization	Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization
LUMO -2.36	Ir	2.2%		HOMO -6.05	Ir	41.7%	
	dFMeppy	1.9%			dFMeppy	54.3%	
	dtBubpy	95.9%			dtBubpy	4.1%	
LUMO+1 -1.84	Ir	3.7%		HOMO-1 -6.45	Ir	9.5%	
	dFMeppy	93.7%			dFMeppy	89.0%	
	dtBubpy	2.5%			dtBubpy	1.5%	
LUMO+2 -1.76	Ir	4.3%		HOMO-2 -6.60	Ir	25.6%	
	dFMeppy	93.0%			dFMeppy	71.4%	
	dtBubpy	2.7%			dtBubpy	2.9%	
LUMO+3 -1.58	Ir	4.3%		HOMO-3 -6.81	Ir	56.5%	
	dFMeppy	12.7%			dFMeppy	36.0%	
	dtBubpy	82.9%			dtBubpy	7.5%	
LUMO+4 -1.34	Ir	0.9%		HOMO-4 -6.84	Ir	58.6%	
	dFMeppy	2.5%			dFMeppy	30.3%	
	dtBubpy	96.5%			dtBubpy	11.1%	

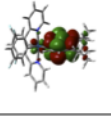
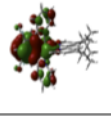
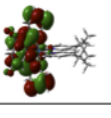
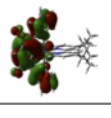
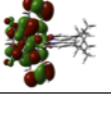
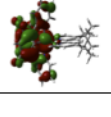
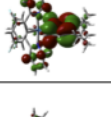
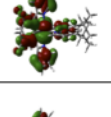
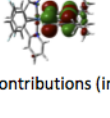
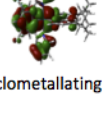
a The different categories indicate the total of orbital contributions (in %) situated on atom(s) composing the metal center, the cyclometallating ligands (dFMeppy) and the ancillary ligand (dtBubpy).

Tableau A- 35 Contribution to MOs for complex **79c**:

Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization	Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization
LUMO -1.92	Ir	1.4%		HOMO -5.89	Ir	41.6%	
	dFMeppy	2.4%			dFMeppy	42.2%	
	dmabpy	96.2%			dmabpy	16.2%	
LUMO+1 -1.76	Ir	3.7%		HOMO-1 -6.02	Ir	24.6%	
	dFMeppy	93.8%			dFMeppy	8.8%	
	dmabpy	2.5%			dmabpy	66.6%	
LUMO+2 -1.67	Ir	4.2%		HOMO-2 -6.07	Ir	19.2%	
	dFMeppy	94.1%			dFMeppy	13.2%	
	dmabpy	1.8%			dmabpy	67.6%	
LUMO+3 -1.16	Ir	4.3%		HOMO-3 -6.41	Ir	0.8%	
	dFMeppy	70.5%			dFMeppy	92.4%	
	dmabpy	25.2%			dmabpy	6.8%	
LUMO+4 -1.00	Ir	6.6%		HOMO-4 -6.53	Ir	14.9%	
	dFMeppy	92.5%			dFMeppy	78.4%	
	dmabpy	0.9%			dmabpy	6.7%	

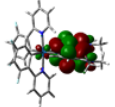
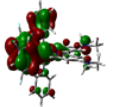
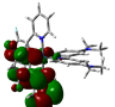
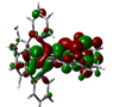
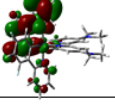
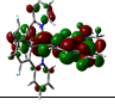
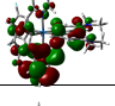
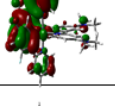
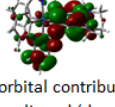
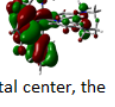
a The different categories indicate the total of orbital contributions (in %) situated on atom(s) composing the metal center, the cyclometallating ligands (dFMeppy) and the ancillary ligand (dmabpy).

Tableau A- 36 Contribution to MOs for complex **81b**

Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization	Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization
LUMO -2.37	Ir	2.2%		HOMO -6.11	Ir	43.8%	
	dFMeppy	1.9%			dFMeppy	51.9%	
	dmabpy	95.9%			dmabpy	4.3%	
LUMO+1 -1.90	Ir	3.8%		HOMO-1 -6.56	Ir	11.7%	
	dFMeppy	93.7%			dFMeppy	86.5%	
	dmabpy	2.5%			dmabpy	1.8%	
LUMO+2 -1.81	Ir	4.3%		HOMO-2 -6.67	Ir	29.1%	
	dFMeppy	93.1%			dFMeppy	67.6%	
	dmabpy	2.5%			dmabpy	3.3%	
LUMO+3 -1.60	Ir	4.2%		HOMO-3 -6.85	Ir	51.9%	
	dFMeppy	16.6%			dFMeppy	40.9%	
	dmabpy	79.2%			dmabpy	7.2%	
LUMO+4 -1.35	Ir	0.9%		HOMO-4 -6.88	Ir	56.7%	
	dFMeppy	2.6%			dFMeppy	32.2%	
	dmabpy	96.4%			dmabpy	11.2%	

a The different categories indicate the total of orbital contributions (in %) situated on atom(s) composing the metal center, the cyclometallating ligands (dFppy) and the ancillary ligand (dtBubby).

Tableau A- 37 Contribution to MOs for complex **81c**:

Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization	Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization
LUMO -1.92	Ir	1.8%		HOMO -5.79	Ir	43.0%	
	dFMeppy	2.1%			dFMeppy	45.1%	
	dmabpy	96.1%			dmabpy	11.9%	
LUMO+1 -1.71	Ir	3.8%		HOMO-1 -5.96	Ir	30.5%	
	dFMeppy	93.9%			dFMeppy	12.2%	
	dmabpy	2.3%			dmabpy	57.4%	
LUMO+2 -1.29	Ir	4.1%		HOMO-2 -6.05	Ir	23.8%	
	dFMeppy	92.8%			dFMeppy	12.3%	
	dmabpy	3.2%			dmabpy	64.0%	
LUMO+3 -1.13	Ir	4.5%		HOMO-3 -6.30	Ir	6.1%	
	dFMeppy	72.1%			dFMeppy	86.7%	
	dmabpy	23.4%			dmabpy	7.2%	
LUMO+4 -0.91	Ir	6.7%		HOMO-4 -6.51	Ir	15.3%	
	dFMeppy	26.2%			dFMeppy	71.8%	
	dmabpy	67.0%			dmabpy	12.9%	

a The different categories indicate the total of orbital contributions (in %) situated on atom(s) composing the metal center, the cyclometallating ligands (dFppy) and the ancillary ligand (dmabpy).

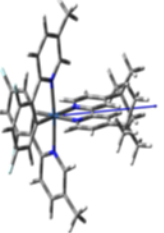
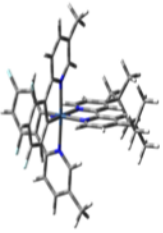
	Singlet State (S_0)	Triplet State (T_1)
		
Scaling Factor	0.5	3
Magnitude of dipole (D)	14.5219	0.5558

Figure A- 69 Magnitude and orientation of the dipole moment of complex **79b**:

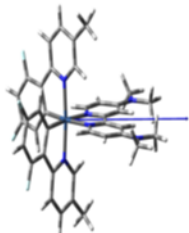
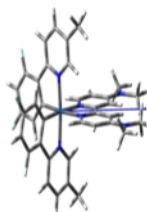
	Singlet State (S_0)	Triplet State (T_1)
		
Scaling Factor	0.4	0.3
Magnitude of dipole (D)	21.8496	22.2333

Figure A- 70 Magnitude and orientation of the dipole moment of complex **79c**:

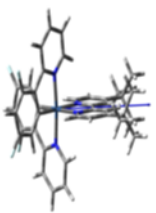
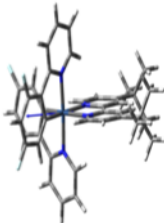
	Singlet State (S_0)	Triplet State (T_1)
		
Scaling Factor	0.5	3
Magnitude of dipole (D)	13.917	1.1466

Figure A- 71 Magnitude and orientation of the dipole moment of complex **81b**:

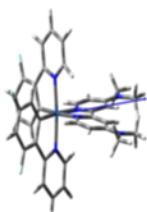
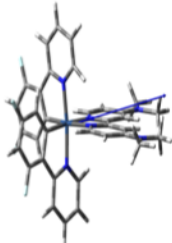
	Singlet State (S_0)	Triplet State (T_1)
		
Scaling Factor	0.3	0.3
Magnitude of dipole (D)	23.7141	22.8989

Figure A- 72 Magnitude and orientation of the dipole moment of complex **81c**:

Tableau A- 38 Complete TDDFT transitions table of complex**80b**:

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	25385.7	393.9	0.0004	Singlet-A	HOMO->LUMO (98%)
2	28756.3	347.8	0.0357	Singlet-A	H-1->LUMO (97%)
3	29976.6	333.6	0.0002	Singlet-A	H-3->LUMO (20%), H-2->LUMO (78%)
4	31636.5	316.1	0.0002	Singlet-A	H-3->LUMO (65%), H-2->LUMO (18%), HOMO->L+1 (10%)
5	31690.5	315.6	0.0039	Singlet-A	HOMO->L+1 (57%), HOMO->L+2 (21%)
6	32086.6	311.7	0.1747	Singlet-A	H-5->LUMO (11%), H-4->LUMO (77%)
7	32569.7	307.0	0.0042	Singlet-A	HOMO->L+1 (25%), HOMO->L+2 (69%)
8	32925.4	303.7	0.0215	Singlet-A	HOMO->L+4 (83%)
9	33762.6	296.2	0.0042	Singlet-A	HOMO->L+3 (88%)
10	34192.5	292.5	0.0032	Singlet-A	H-5->LUMO (81%), H-4->LUMO (13%)
11	34933.7	286.3	0.0250	Singlet-A	H-1->L+1 (78%), H-1->L+2 (12%)
12	35397.5	282.5	0.1235	Singlet-A	HOMO->L+5 (86%)
13	35687.9	280.2	0.3346	Singlet-A	H-10->LUMO (49%), H-3->L+1 (10%), H-2->L+1 (15%), H-1->L+2 (10%)
14	35734.6	279.8	0.0397	Singlet-A	H-1->L+1 (10%), H-1->L+2 (58%)
15	35888.7	278.6	0.0021	Singlet-A	H-6->LUMO (98%)
16	36226.6	276.0	0.0300	Singlet-A	H-1->L+4 (12%), HOMO->L+6 (53%)
17	36303.3	275.5	0.0723	Singlet-A	H-10->LUMO (14%), H-2->L+1 (31%), H-2->L+2 (13%), H-1->L+4 (16%)
18	36588.0	273.3	0.0271	Singlet-A	H-1->L+4 (49%), HOMO->L+6 (24%)
19	36642.0	272.9	0.0001	Singlet-A	H-7->LUMO (99%)
20	36928.3	270.8	0.0050	Singlet-A	H-8->LUMO (93%)
21	36980.8	270.4	0.0796	Singlet-A	H-1->L+3 (76%)
22	37225.2	268.6	0.0305	Singlet-A	H-3->L+2 (12%), H-2->L+1 (23%), H-2->L+2 (39%), H-1->L+3 (13%)
23	37469.6	266.9	0.0005	Singlet-A	H-9->LUMO (99%)
24	37564.7	266.2	0.0738	Singlet-A	H-3->L+4 (15%), H-2->L+4 (61%)
25	38068.0	262.7	0.0671	Singlet-A	H-4->L+1 (15%), H-4->L+2 (10%), H-3->L+1 (28%), H-3->L+2 (11%), H-2->L+2 (10%)
26	38233.4	261.6	0.0842	Singlet-A	H-4->L+1 (20%), H-3->L+1 (15%), H-1->L+5 (13%)
27	38456.0	260.0	0.0093	Singlet-A	H-2->L+3 (73%)
28	38689.1	258.5	0.0821	Singlet-A	H-3->L+2 (12%), H-1->L+5 (33%)
29	38793.9	257.8	0.0446	Singlet-A	H-4->L+1 (21%), HOMO->L+7 (16%), HOMO->L+14 (15%)
30	38879.4	257.2	0.0395	Singlet-A	H-4->L+2 (16%), H-4->L+4 (10%), H-3->L+1 (19%)
31	39081.1	255.9	0.0416	Singlet-A	H-3->L+2 (21%), H-1->L+5 (23%), H-1->L+6 (14%)
32	39347.2	254.1	0.0402	Singlet-A	H-3->L+4 (29%), H-2->L+4 (12%), H-1->L+6 (19%)
33	39567.4	252.7	0.0277	Singlet-A	H-2->L+5 (26%), HOMO->L+11 (34%)
34	39894.9	250.7	0.1550	Singlet-A	H-2->L+5 (21%), H-1->L+6 (31%), HOMO->L+11 (13%)
35	39932.8	250.4	0.0161	Singlet-A	H-11->LUMO (13%), H-5->L+1 (21%), H-3->L+3 (24%)
36	40042.5	249.7	0.0167	Singlet-A	H-4->L+4 (13%), H-3->L+3 (20%), HOMO->L+7 (11%)
37	40236.1	248.5	0.0097	Singlet-A	H-11->LUMO (29%), H-5->L+1 (28%), H-5->L+2 (10%)
38	40298.2	248.2	0.0935	Singlet-A	H-11->LUMO (32%), H-3->L+3 (21%)
39	40436.1	247.3	0.1873	Singlet-A	H-5->L+3 (11%), H-4->L+3 (77%)
40	40480.4	247.0	0.3836	Singlet-A	H-11->LUMO (10%), H-6->L+2 (10%), H-3->L+3 (11%)
41	40619.2	246.2	0.0841	Singlet-A	H-6->L+1 (33%), H-6->L+2 (41%)
42	40923.2	244.4	0.2118	Singlet-A	H-5->L+1 (12%), H-5->L+2 (20%), H-4->L+4 (10%), H-2->L+6 (14%)
43	41067.6	243.5	0.3394	Singlet-A	H-5->L+2 (25%)
44	41305.6	242.1	0.0120	Singlet-A	H-5->L+4 (45%), H-2->L+6 (20%)
45	41402.3	241.5	0.0672	Singlet-A	H-1->L+7 (12%)
46	41662.9	240.0	0.0031	Singlet-A	H-7->L+1 (46%), H-7->L+2 (47%)
47	41809.7	239.2	0.0126	Singlet-A	H-13->LUMO (15%), H-12->LUMO (54%), H-10-

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
48	41858.9	238.9	0.0816	Singlet-A	HOMO->L+7 (20%), HOMO->L+8 (19%)
49	41991.9	238.1	0.0141	Singlet-A	H-3->L+5 (56%)
50	42029.0	237.9	0.0402	Singlet-A	H-4->L+5 (11%), HOMO->L+7 (12%), HOMO->L+8 (25%)
51	42258.9	236.6	0.0366	Singlet-A	H-5->L+3 (13%), H-4->L+5 (37%)
52	42286.3	236.5	0.0064	Singlet-A	H-13->LUMO (15%), H-12->LUMO (10%), H-5->L+3 (28%), H-4->L+5 (14%)
53	42445.2	235.6	0.0496	Singlet-A	H-5->L+5 (11%), HOMO->L+8 (15%)
54	42507.3	235.3	0.0297	Singlet-A	H-10->L+1 (16%), H-5->L+3 (21%)
55	42638.0	234.5	0.0023	Singlet-A	H-6->L+1 (51%), H-6->L+2 (39%)
56	42759.8	233.9	0.0079	Singlet-A	H-8->L+1 (29%), H-8->L+4 (23%)
57	42848.5	233.4	0.0079	Singlet-A	H-14->LUMO (40%), H-13->LUMO (14%), H-10->L+1 (12%)
58	42897.7	233.1	0.0358	Singlet-A	H-4->L+6 (18%), H-3->L+6 (30%)
59	42949.3	232.8	0.0065	Singlet-A	H-5->L+5 (23%), H-4->L+6 (22%)
60	43068.7	232.2	0.0614	Singlet-A	H-5->L+5 (18%), H-4->L+6 (16%), H-3->L+6 (30%)
61	43164.7	231.7	0.0141	Singlet-A	H-16->LUMO (24%), H-15->LUMO (10%), H-10->L+3 (46%)
62	43355.0	230.7	0.0239	Singlet-A	H-5->L+6 (36%), H-1->L+7 (16%)
63	43388.9	230.5	0.0001	Singlet-A	H-7->L+1 (44%), H-7->L+2 (39%)
64	43444.5	230.2	0.0012	Singlet-A	H-9->L+1 (54%), H-9->L+4 (28%)
65	43478.4	230.0	0.0089	Singlet-A	HOMO->L+10 (73%)
66	43697.8	228.8	0.0447	Singlet-A	H-5->L+6 (10%), H-1->L+7 (39%)
67	43740.6	228.6	0.0141	Singlet-A	H-10->L+2 (64%)
68	43797.8	228.3	0.0059	Singlet-A	H-10->L+2 (10%), H-8->L+1 (37%), H-8->L+4 (28%)
69	43873.6	227.9	0.0030	Singlet-A	HOMO->L+9 (82%)
70	43964.0	227.5	0.0039	Singlet-A	H-1->L+11 (22%), HOMO->L+12 (19%)
71	44156.7	226.5	0.0000	Singlet-A	H-6->L+3 (88%)
72	44397.9	225.2	0.0055	Singlet-A	H-9->L+1 (34%), H-9->L+4 (42%)
73	44426.1	225.1	0.0119	Singlet-A	H-6->L+4 (37%), H-1->L+8 (22%)
74	44448.7	225.0	0.0282	Singlet-A	H-6->L+4 (29%), H-1->L+8 (48%)
75	44565.7	224.4	0.0112	Singlet-A	H-10->L+4 (75%)
76	44681.8	223.8	0.1164	Singlet-A	H-1->L+8 (15%), H-1->L+12 (14%), HOMO->L+11 (14%), HOMO->L+15 (26%)
77	44702.8	223.7	0.0038	Singlet-A	H-7->L+8 (21%), H-6->L+10 (18%), H-1->L+10 (11%)
78	44904.4	222.7	0.0003	Singlet-A	H-7->L+3 (78%), H-7->L+4 (10%)
79	44909.3	222.7	0.0024	Singlet-A	H-9->L+7 (29%), H-8->L+2 (25%), H-8->L+9 (18%)
80	44927.0	222.6	0.0205	Singlet-A	HOMO->L+13 (75%)
81	45155.3	221.5	0.0183	Singlet-A	H-8->L+2 (27%), H-8->L+3 (42%)
82	45181.9	221.3	0.0072	Singlet-A	H-7->L+3 (11%), H-7->L+4 (64%)
83	45205.3	221.2	0.0095	Singlet-A	H-8->L+2 (21%), H-8->L+3 (40%)
84	45273.8	220.9	0.0299	Singlet-A	H-2->L+7 (38%)
85	45379.5	220.4	0.0734	Singlet-A	H-3->L+11 (12%), H-2->L+7 (13%), H-2->L+11 (18%), HOMO->L+15 (10%)
86	45583.5	219.4	0.0097	Singlet-A	H-6->L+5 (62%)
87	45656.1	219.0	0.0373	Singlet-A	H-14->LUMO (24%), H-13->LUMO (24%), H-10->L+1 (18%), H-10->L+4 (11%)
88	45671.5	219.0	0.0033	Singlet-A	H-9->L+2 (34%), H-9->L+3 (53%)
89	45755.3	218.6	0.0173	Singlet-A	H-9->L+2 (42%), H-9->L+3 (41%)
90	45792.4	218.4	0.3035	Singlet-A	H-15->LUMO (10%)
91	45830.4	218.2	0.0172	Singlet-A	H-16->LUMO (29%), H-15->LUMO (61%)
92	46069.9	217.1	0.0066	Singlet-A	H-7->L+5 (12%), H-1->L+10 (54%)
93	46153.8	216.7	0.0117	Singlet-A	H-1->L+9 (75%)
94	46212.7	216.4	0.0343	Singlet-A	H-8->L+5 (50%), H-8->L+6 (19%)
95	46232.0	216.3	0.0239	Singlet-A	H-2->L+8 (68%)
96	46279.6	216.1	0.0009	Singlet-A	H-17->LUMO (92%)
97	46344.1	215.8	0.1226	Singlet-A	H-5->L+6 (11%), H-1->L+12 (33%)
98	46482.1	215.1	0.0016	Singlet-A	H-7->L+5 (63%)
99	46590.1	214.6	0.3904	Singlet-A	H-16->LUMO (31%), H-15->LUMO (11%), H-10->L+3 (27%)
100	46633.7	214.4	0.0074	Singlet-A	H-6->L+6 (75%)

Tableau A- 39 Complete TDDFT transitions table of complex **80c**

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	27861.0	358.9	0.0015	Singlet-A	HOMO->LUMO (96%)
2	28981.3	345.0	0.2554	Singlet-A	H-1->LUMO (97%)
3	29116.8	343.4	0.0068	Singlet-A	H-2->LUMO (95%)
4	31595.4	316.5	0.0032	Singlet-A	HOMO->L+1 (85%)
5	32109.2	311.4	0.0057	Singlet-A	H-3->LUMO (99%)
6	32291.4	309.7	0.0003	Singlet-A	HOMO->L+2 (89%)
7	33281.9	300.5	0.0032	Singlet-A	H-4->LUMO (91%)
8	33323.8	300.1	0.0204	Singlet-A	H-1->L+1 (89%)
9	33590.8	297.7	0.0088	Singlet-A	H-2->L+1 (24%), H-1->L+2 (65%)
10	33950.5	294.5	0.0848	Singlet-A	H-2->L+1 (63%), H-1->L+2 (26%)
11	34457.0	290.2	0.0050	Singlet-A	H-2->L+2 (87%)
12	34573.2	289.2	0.1642	Singlet-A	HOMO->L+3 (79%)
13	35149.1	284.5	0.0202	Singlet-A	H-6->LUMO (82%)
14	35605.6	280.9	0.0148	Singlet-A	HOMO->L+4 (72%)
15	36174.2	276.4	0.0658	Singlet-A	HOMO->L+5 (88%)
16	36275.8	275.7	0.0222	Singlet-A	H-1->L+3 (73%)
17	36450.9	274.3	0.0056	Singlet-A	H-7->LUMO (30%), H-5->LUMO (48%), H-1->L+3 (12%)
18	36596.0	273.3	0.1086	Singlet-A	H-2->L+3 (75%)
19	36769.5	272.0	0.0035	Singlet-A	H-3->L+1 (94%)
20	37093.7	269.6	0.0223	Singlet-A	H-1->L+4 (75%)
21	37148.5	269.2	0.0539	Singlet-A	H-3->L+2 (81%)
22	37253.4	268.4	0.1471	Singlet-A	H-7->LUMO (12%), H-5->LUMO (30%), H-1->L+5 (40%)
23	37476.0	266.8	0.0035	Singlet-A	H-4->L+1 (67%), H-2->L+5 (13%)
24	37497.0	266.7	0.0229	Singlet-A	H-7->LUMO (32%), H-5->LUMO (14%), H-2->L+4 (31%), H-1->L+5 (12%)
25	37634.9	265.7	0.1459	Singlet-A	H-2->L+5 (68%)
26	37741.4	265.0	0.0737	Singlet-A	H-7->LUMO (10%), H-2->L+4 (39%), H-1->L+5 (28%), HOMO->L+6 (10%)
27	37922.8	263.7	0.0420	Singlet-A	H-4->L+2 (32%), HOMO->L+6 (51%)
28	38214.8	261.7	0.0057	Singlet-A	H-4->L+2 (54%), HOMO->L+6 (25%)
29	38627.8	258.9	0.2622	Singlet-A	H-10->LUMO (45%), H-8->LUMO (17%), H-1->L+6 (26%)
30	38700.4	258.4	0.0008	Singlet-A	HOMO->L+7 (28%), HOMO->L+13 (34%)
31	39023.8	256.3	0.9259	Singlet-A	H-10->LUMO (19%), H-1->L+6 (61%)
32	39064.1	256.0	0.0541	Singlet-A	H-3->L+3 (85%)
33	39393.2	253.9	0.3197	Singlet-A	H-2->L+6 (79%)
34	39460.1	253.4	0.0357	Singlet-A	H-4->L+3 (17%), HOMO->L+11 (30%)
35	39558.5	252.8	0.0008	Singlet-A	H-9->LUMO (96%)
36	39596.5	252.5	0.0029	Singlet-A	H-10->LUMO (26%), H-8->LUMO (72%)
37	39657.7	252.2	0.0113	Singlet-A	H-6->L+1 (37%), H-3->L+4 (26%)
38	39802.1	251.2	0.0513	Singlet-A	H-1->L+7 (24%), H-1->L+13 (17%), HOMO->L+11 (11%)
39	40020.7	249.9	0.0000	Singlet-A	H-11->LUMO (100%)
40	40028.8	249.8	0.0002	Singlet-A	H-12->LUMO (100%)
41	40098.9	249.4	0.0902	Singlet-A	H-6->L+1 (16%), H-4->L+3 (29%), H-3->L+4 (34%)
42	40159.4	249.0	0.0056	Singlet-A	H-5->L+1 (24%), H-5->L+3 (10%), H-4->L+4 (18%), HOMO->L+12 (10%)
43	40259.4	248.4	0.0790	Singlet-A	H-6->L+2 (26%), H-2->L+7 (20%), H-2->L+13 (12%)
44	40336.1	247.9	0.0000	Singlet-A	H-3->L+5 (78%)
45	40350.6	247.8	0.2527	Singlet-A	H-4->L+3 (18%), H-3->L+4 (11%), HOMO->L+8 (44%)
46	40563.5	246.5	0.0002	Singlet-A	H-6->L+2 (16%), H-5->L+1 (26%), HOMO->L+7 (14%)
47	40711.9	245.6	0.1540	Singlet-A	H-4->L+3 (15%), HOMO->L+8 (48%)
48	40959.5	244.1	0.0010	Singlet-A	H-7->L+1 (10%), H-5->L+1 (22%), H-1->L+8 (14%), HOMO->L+7 (23%)
49	40991.8	244.0	0.0575	Singlet-A	H-5->L+2 (85%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
50	41053.9	243.6	0.0929	Singlet-A	H-6->L+2 (15%), H-4->L+4 (28%), H-2->L+7 (10%), H-1->L+8 (20%)
51	41259.6	242.4	0.0402	Singlet-A	H-1->L+8 (63%), HOMO->L+7 (13%)
52	41337.8	241.9	0.0400	Singlet-A	H-4->L+5 (42%), H-2->L+8 (39%)
53	41494.3	241.0	0.0112	Singlet-A	H-2->L+8 (39%), H-1->L+7 (29%)
54	41516.9	240.9	0.0846	Singlet-A	H-4->L+5 (29%), H-2->L+8 (17%), H-1->L+7 (28%)
55	41930.6	238.5	0.0247	Singlet-A	H-2->L+7 (34%), H-2->L+13 (11%), H-1->L+11 (12%)
56	42066.1	237.7	0.1574	Singlet-A	H-7->L+1 (48%), H-5->L+3 (13%)
57	42158.1	237.2	0.0928	Singlet-A	H-5->L+1 (10%), H-5->L+3 (30%), H-4->L+4 (20%), H-1->L+11 (14%)
58	42187.9	237.0	0.2816	Singlet-A	H-7->L+2 (54%), H-3->L+6 (14%)
59	42247.6	236.7	0.0254	Singlet-A	H-7->L+2 (10%), H-4->L+5 (10%), H-3->L+6 (69%)
60	42487.2	235.4	0.0010	Singlet-A	H-6->L+3 (24%), HOMO->L+9 (48%)
61	42613.0	234.7	0.0026	Singlet-A	HOMO->L+10 (77%)
62	42625.1	234.6	0.0285	Singlet-A	H-6->L+3 (18%), H-2->L+11 (13%), HOMO->L+9 (39%)
63	42690.4	234.2	0.0004	Singlet-A	H-13->LUMO (31%), H-1->L+11 (20%)
64	42794.5	233.7	0.0072	Singlet-A	H-13->LUMO (16%), H-9->L+1 (41%), H-8->L+2 (25%)
65	42801.7	233.6	0.0300	Singlet-A	H-9->L+2 (41%), H-8->L+1 (41%)
66	42899.3	233.1	0.0142	Singlet-A	H-13->LUMO (45%), H-1->L+11 (26%)
67	42900.1	233.1	0.0028	Singlet-A	H-5->L+4 (31%), H-2->L+11 (14%)
68	42994.5	232.6	0.0821	Singlet-A	H-6->L+3 (35%), H-2->L+11 (24%)
69	43077.6	232.1	0.0006	Singlet-A	H-1->L+9 (94%)
70	43128.4	231.9	0.0009	Singlet-A	H-1->L+10 (87%)
71	43324.4	230.8	0.0036	Singlet-A	H-4->L+6 (78%)
72	43343.7	230.7	0.0013	Singlet-A	H-2->L+9 (91%)
73	43388.1	230.5	0.0022	Singlet-A	H-2->L+10 (74%)
74	43392.9	230.5	0.0176	Singlet-A	H-10->L+1 (72%), H-8->L+1 (16%)
75	43513.9	229.8	0.0531	Singlet-A	H-6->L+4 (15%), HOMO->L+12 (25%)
76	43557.5	229.6	0.0381	Singlet-A	H-12->L+1 (15%), H-11->L+2 (12%), H-3->L+7 (55%)
77	43606.7	229.3	0.0005	Singlet-A	H-12->L+2 (37%), H-11->L+1 (49%)
78	43638.1	229.2	0.0286	Singlet-A	H-12->L+1 (36%), H-11->L+2 (28%), H-3->L+7 (26%)
79	43764.8	228.5	0.0064	Singlet-A	H-6->L+4 (23%), H-3->L+8 (28%), HOMO->L+12 (18%)
80	43851.9	228.0	0.0013	Singlet-A	H-6->L+5 (84%)
81	43859.1	228.0	0.0004	Singlet-A	H-10->L+2 (61%), H-8->L+2 (16%), H-6->L+4 (13%)
82	43958.3	227.5	0.0000	Singlet-A	H-6->L+4 (25%), H-3->L+8 (54%)
83	44132.5	226.6	0.0161	Singlet-A	H-1->L+12 (57%), H-1->L+13 (16%)
84	44358.4	225.4	0.0007	Singlet-A	H-7->L+3 (79%)
85	44447.1	225.0	0.2009	Singlet-A	HOMO->L+11 (13%), HOMO->L+15 (41%)
86	44669.7	223.9	0.0048	Singlet-A	H-2->L+12 (60%)
87	44839.9	223.0	0.0100	Singlet-A	H-12->L+8 (18%), H-11->L+7 (16%), H-9->L+10 (13%), H-8->L+9 (11%), H-3->L+10 (12%)
88	44844.7	223.0	0.0043	Singlet-A	H-12->L+7 (17%), H-11->L+8 (18%), H-9->L+9 (14%), H-8->L+10 (11%), H-3->L+9 (12%)
89	44897.2	222.7	0.0021	Singlet-A	H-15->LUMO (57%), H-14->LUMO (37%)
90	44931.0	222.6	0.0019	Singlet-A	H-5->L+5 (76%)
91	45244.0	221.0	0.0151	Singlet-A	H-7->L+4 (68%)
92	45255.3	221.0	0.0130	Singlet-A	H-4->L+7 (73%)
93	45327.1	220.6	0.0044	Singlet-A	H-15->LUMO (36%), H-14->LUMO (53%)
94	45522.2	219.7	0.0014	Singlet-A	H-4->L+8 (86%)
95	45643.2	219.1	0.0245	Singlet-A	H-6->L+6 (73%)
96	45722.3	218.7	0.1262	Singlet-A	H-7->L+5 (42%), H-6->L+6 (11%), H-3->L+11 (12%)
97	45734.4	218.7	0.0010	Singlet-A	H-10->L+1 (10%), H-9->L+2 (46%), H-8->L+1 (32%)
98	45736.8	218.6	0.0009	Singlet-A	H-10->L+2 (12%), H-9->L+1 (38%), H-8->L+2 (37%)
99	45954.6	217.6	0.0011	Singlet-A	H-10->L+3 (43%), H-10->L+5 (14%), H-8->L+3 (16%), H-1->L+14 (13%)
100	46047.3	217.2	0.0025	Singlet-A	H-3->L+10 (72%)

Tableau A- 40. Complete TDDFT transitions table of complex **79b**:

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	24200.0	413.2	0.0004	Singlet-A	HOMO->LUMO (98%)
2	27661.0	361.5	0.1107	Singlet-A	HOMO->L+1 (96%)
3	28424.0	351.8	0.0313	Singlet-A	H-1->LUMO (69%), HOMO->L+2 (24%)
4	28633.7	349.2	0.0314	Singlet-A	H-1->LUMO (24%), HOMO->L+2 (73%)
5	28666.8	348.8	0.0008	Singlet-A	H-3->LUMO (36%), H-2->LUMO (63%)
6	30587.2	326.9	0.1507	Singlet-A	H-4->LUMO (88%)
7	30661.4	326.1	0.0007	Singlet-A	H-3->LUMO (56%), H-2->LUMO (32%), HOMO->L+3 (10%)
8	30938.0	323.2	0.0073	Singlet-A	HOMO->L+3 (88%)
9	32192.2	310.6	0.0856	Singlet-A	H-1->L+1 (81%)
10	32367.3	309.0	0.0632	Singlet-A	H-3->L+1 (25%), H-2->L+1 (44%), H-1->L+2 (22%)
11	32714.1	305.7	0.0141	Singlet-A	HOMO->L+4 (91%)
12	32853.6	304.4	0.2008	Singlet-A	H-2->L+1 (25%), H-1->L+2 (62%)
13	33374.6	299.6	0.0070	Singlet-A	H-5->LUMO (92%)
14	33586.8	297.7	0.0695	Singlet-A	H-4->L+1 (15%), H-3->L+2 (15%), H-2->L+2 (51%)
15	34135.2	293.0	0.0130	Singlet-A	H-4->L+1 (37%), H-3->L+2 (13%), HOMO->L+6 (34%)
16	34170.7	292.6	0.0389	Singlet-A	H-3->L+1 (24%), HOMO->L+5 (55%)
17	34580.5	289.2	0.0852	Singlet-A	H-4->L+2 (15%), H-3->L+1 (36%), H-2->L+1 (21%), HOMO->L+5 (19%)
18	34738.5	287.9	0.0272	Singlet-A	H-4->L+1 (19%), H-3->L+2 (11%), H-2->L+2 (15%), H-1->L+3 (41%)
19	34803.9	287.3	0.3871	Singlet-A	H-4->L+2 (55%), HOMO->L+5 (20%)
20	35080.5	285.1	0.0015	Singlet-A	H-4->L+1 (10%), H-1->L+3 (38%), HOMO->L+6 (37%)
21	35204.7	284.1	0.0607	Singlet-A	H-3->L+2 (47%), H-2->L+2 (12%), HOMO->L+6 (21%)
22	35208.8	284.0	0.1282	Singlet-A	H-6->LUMO (26%), H-3->L+3 (23%), H-2->L+3 (34%)
23	36161.3	276.5	0.4300	Singlet-A	H-6->LUMO (49%), H-2->L+3 (37%)
24	36367.8	275.0	0.0174	Singlet-A	H-5->L+1 (89%)
25	36655.7	272.8	0.0456	Singlet-A	H-3->L+3 (16%), H-1->L+4 (70%)
26	37015.5	270.2	0.0231	Singlet-A	H-5->L+2 (89%)
27	37126.0	269.4	0.0175	Singlet-A	H-4->L+3 (79%)
28	37336.5	267.8	0.0758	Singlet-A	H-3->L+4 (24%), H-2->L+4 (63%)
29	37518.8	266.5	0.2030	Singlet-A	H-6->LUMO (12%), H-3->L+3 (56%), H-2->L+3 (14%), H-1->L+4 (15%)
30	38639.9	258.8	0.0931	Singlet-A	H-1->L+5 (69%)
31	38673.7	258.6	0.5219	Singlet-A	H-1->L+6 (69%)
32	38948.0	256.8	0.1932	Singlet-A	H-4->L+4 (77%)
33	39035.1	256.2	0.0432	Singlet-A	H-3->L+4 (59%), H-2->L+4 (21%)
34	39070.6	255.9	0.0563	Singlet-A	H-3->L+5 (16%), H-2->L+5 (56%), H-1->L+6 (12%)
35	39330.3	254.3	0.0209	Singlet-A	H-3->L+10 (10%), H-2->L+6 (37%), HOMO->L+10 (22%)
36	39369.0	254.0	0.0239	Singlet-A	H-8->LUMO (31%), H-2->L+6 (29%), HOMO->L+10 (13%)
37	39550.5	252.8	0.1151	Singlet-A	H-8->LUMO (60%)
38	39725.5	251.7	0.2842	Singlet-A	HOMO->L+7 (61%)
39	39744.1	251.6	0.0032	Singlet-A	H-5->L+3 (88%)
40	40763.5	245.3	0.0100	Singlet-A	H-6->L+1 (95%)
41	40884.5	244.6	0.0058	Singlet-A	H-7->LUMO (80%)
42	40900.7	244.5	0.0280	Singlet-A	H-4->L+5 (59%), H-3->L+6 (16%)
43	40928.1	244.3	0.0274	Singlet-A	H-4->L+10 (11%), H-3->L+5 (50%), H-2->L+5 (12%)
44	41020.8	243.8	0.0147	Singlet-A	H-4->L+6 (15%), H-4->L+8 (10%), H-4->L+10 (27%), H-1->L+10 (10%)
45	41178.1	242.8	0.0208	Singlet-A	H-4->L+6 (65%), H-3->L+5 (15%)
46	41237.8	242.5	0.0054	Singlet-A	H-4->L+5 (23%), H-3->L+6 (53%), H-2->L+6 (10%)
47	41387.0	241.6	0.0171	Singlet-A	H-6->L+2 (34%), H-3->L+10 (16%), H-2->L+10 (13%)
48	41453.2	241.2	0.0018	Singlet-A	H-12->LUMO (11%), H-9->LUMO (50%), H-6->L+3 (12%), H-5->L+4 (11%)
49	41461.2	241.2	0.0200	Singlet-A	H-6->L+2 (61%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
50	41716.1	239.7	0.0066	Singlet-A	H-5->L+4 (83%)
51	42140.3	237.3	0.0530	Singlet-A	H-12->LUMO (52%), H-6->L+3 (38%)
52	42572.7	234.9	0.0479	Singlet-A	H-5->L+5 (71%)
53	42617.8	234.6	0.0160	Singlet-A	H-13->LUMO (41%), H-6->L+4 (39%)
54	42804.9	233.6	0.0013	Singlet-A	H-5->L+6 (85%)
55	43134.8	231.8	0.0020	Singlet-A	H-10->LUMO (91%)
56	43343.7	230.7	0.0324	Singlet-A	HOMO->L+8 (40%), HOMO->L+9 (17%), HOMO->L+10 (14%)
57	43568.8	229.5	0.0043	Singlet-A	H-12->LUMO (12%), H-11->LUMO (57%), H-9->LUMO (24%)
58	43869.6	227.9	0.0028	Singlet-A	H-8->L+1 (61%), HOMO->L+9 (19%)
59	44020.4	227.2	0.0757	Singlet-A	H-3->L+7 (14%), H-2->L+7 (30%), HOMO->L+12 (17%)
60	44044.6	227.0	0.0898	Singlet-A	H-8->L+1 (21%), HOMO->L+9 (54%)
61	44332.6	225.6	0.0535	Singlet-A	H-8->L+2 (52%), HOMO->L+12 (10%)
62	44460.0	224.9	0.0574	Singlet-A	H-8->L+2 (17%), H-3->L+7 (18%), H-1->L+8 (13%), HOMO->L+12 (12%)
63	44564.9	224.4	0.0543	Singlet-A	H-4->L+7 (13%), H-1->L+7 (52%)
64	44728.6	223.6	0.0004	Singlet-A	H-7->L+1 (50%)
65	44796.3	223.2	0.0511	Singlet-A	H-12->LUMO (15%), H-11->LUMO (21%), H-6->L+3 (28%)
66	45307.7	220.7	0.0180	Singlet-A	H-7->L+2 (49%), H-4->L+7 (24%)
67	45752.9	218.6	0.3008	Singlet-A	H-13->LUMO (37%), H-6->L+4 (28%)
68	45888.4	217.9	0.0547	Singlet-A	H-12->L+1 (20%), H-9->L+1 (47%)
69	46114.3	216.9	0.0331	Singlet-A	H-8->L+2 (10%), H-7->L+1 (17%), H-1->L+8 (32%)
70	46144.9	216.7	0.0311	Singlet-A	H-8->L+3 (62%)
71	46249.0	216.2	0.0037	Singlet-A	H-12->L+2 (17%), H-9->L+2 (18%), H-8->L+3 (15%), H-7->L+2 (12%), H-4->L+7 (15%)
72	46335.3	215.8	0.0054	Singlet-A	H-9->L+2 (23%), H-4->L+7 (10%), H-2->L+8 (17%)
73	46678.0	214.2	0.0072	Singlet-A	H-3->L+8 (15%), H-2->L+8 (21%)
74	46724.0	214.0	0.0141	Singlet-A	H-3->L+7 (18%), H-2->L+7 (11%), H-1->L+8 (20%), H-1->L+10 (14%)
75	46860.3	213.4	0.0185	Singlet-A	H-6->L+5 (86%)
76	46982.9	212.8	0.0026	Singlet-A	H-10->L+1 (24%), H-6->L+6 (52%)
77	47108.7	212.3	0.0029	Singlet-A	H-10->L+1 (30%), H-6->L+6 (46%)
78	47145.0	212.1	0.0095	Singlet-A	H-12->L+1 (16%), H-10->L+2 (18%), H-1->L+10 (12%), HOMO->L+13 (10%)
79	47196.7	211.9	0.0279	Singlet-A	H-8->L+4 (18%), H-7->L+3 (34%), H-1->L+10 (15%)
80	47331.4	211.3	0.0218	Singlet-A	H-7->L+3 (19%), H-4->L+8 (10%), H-3->L+7 (18%), H-1->L+10 (21%)
81	47412.0	210.9	0.0242	Singlet-A	H-16->LUMO (25%), H-15->LUMO (18%), H-3->L+8 (17%)
82	47530.6	210.4	0.0024	Singlet-A	H-14->LUMO (44%), H-1->L+9 (40%)
83	47556.4	210.3	0.0169	Singlet-A	H-15->LUMO (11%), H-3->L+8 (21%), H-2->L+8 (14%)
84	47724.2	209.5	0.0072	Singlet-A	H-14->LUMO (47%), H-1->L+9 (29%)
85	47794.3	209.2	0.0126	Singlet-A	H-9->L+3 (10%), H-8->L+4 (34%), H-7->L+3 (23%)
86	47952.4	208.5	0.0127	Singlet-A	H-11->L+1 (19%), H-10->L+2 (57%)
87	47990.3	208.4	0.0221	Singlet-A	H-11->L+2 (28%), H-10->L+1 (16%), H-9->L+2 (20%)
88	48077.4	208.0	0.1170	Singlet-A	H-16->LUMO (19%), H-15->LUMO (50%)
89	48079.8	208.0	0.0732	Singlet-A	H-12->L+1 (32%), H-11->L+1 (32%), H-9->L+1 (16%)
90	48215.4	207.4	0.0827	Singlet-A	H-16->LUMO (11%), H-2->L+10 (14%), HOMO->L+11 (28%)
91	48391.2	206.6	0.0251	Singlet-A	H-4->L+8 (27%), H-4->L+10 (24%), H-1->L+10 (12%)
92	48468.6	206.3	0.0445	Singlet-A	H-12->L+2 (13%), H-2->L+9 (38%)
93	48571.8	205.9	0.0282	Singlet-A	H-12->L+3 (12%), H-9->L+3 (46%), H-8->L+4 (22%)
94	48771.9	205.0	0.0008	Singlet-A	H-17->LUMO (22%), H-13->L+1 (14%), H-2->L+10 (12%)
95	48792.8	204.9	0.0003	Singlet-A	H-17->LUMO (73%)
96	48913.0	204.4	0.0108	Singlet-A	H-18->LUMO (88%)
97	48934.8	204.4	0.0017	Singlet-A	H-13->L+1 (38%), H-12->L+2 (16%), H-11->L+2 (21%), H-9->L+2 (13%)
98	49128.4	203.5	0.1889	Singlet-A	H-13->L+2 (10%), HOMO->L+12 (23%), HOMO->L+13 (21%)
99	49303.4	202.8	0.0262	Singlet-A	H-7->L+4 (61%)
100	49460.7	202.2	0.0937	Singlet-A	H-12->L+3 (40%), H-4->L+9 (28%)

Tableau A- 41 Complete TDDFT transitions table of complex **79c**:

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	26731.8	374.1	0.0034	Singlet-A	HOMO->LUMO (87%), HOMO->L+1 (11%)
2	27107.7	368.9	0.0787	Singlet-A	HOMO->LUMO (11%), HOMO->L+1 (84%)
3	27920.7	358.2	0.0013	Singlet-A	HOMO->L+2 (91%)
4	28344.9	352.8	0.2724	Singlet-A	H-1->LUMO (91%)
5	28656.3	349.0	0.0048	Singlet-A	H-2->LUMO (96%)
6	29465.2	339.4	0.0027	Singlet-A	H-1->L+1 (90%)
7	29777.4	335.8	0.0183	Singlet-A	H-2->L+1 (43%), H-1->L+2 (45%)
8	30049.2	332.8	0.1309	Singlet-A	H-2->L+1 (46%), H-1->L+2 (49%)
9	30917.9	323.4	0.0007	Singlet-A	H-2->L+2 (89%)
10	32167.2	310.9	0.0069	Singlet-A	H-3->LUMO (99%)
11	32609.2	306.7	0.0031	Singlet-A	H-5->LUMO (21%), H-4->LUMO (69%)
12	32756.8	305.3	0.0203	Singlet-A	HOMO->L+3 (83%)
13	33070.6	302.4	0.1636	Singlet-A	H-3->L+1 (89%)
14	33671.5	297.0	0.3665	Singlet-A	H-4->L+1 (25%), H-3->L+2 (59%)
15	33842.5	295.5	0.0427	Singlet-A	H-4->L+1 (59%), H-3->L+2 (29%)
16	33994.1	294.2	0.0001	Singlet-A	HOMO->L+4 (87%)
17	34075.5	293.5	0.0045	Singlet-A	H-5->LUMO (68%), H-4->LUMO (23%)
18	34347.4	291.1	0.1546	Singlet-A	H-4->L+2 (43%), H-1->L+3 (44%)
19	34771.6	287.6	0.0106	Singlet-A	H-4->L+2 (46%), H-1->L+3 (43%)
20	35093.4	285.0	0.0373	Singlet-A	H-5->L+1 (64%), H-2->L+3 (11%)
21	35152.3	284.5	0.0012	Singlet-A	H-7->LUMO (35%), H-6->LUMO (50%)
22	35171.7	284.3	0.1744	Singlet-A	H-2->L+3 (76%)
23	35401.5	282.5	0.0518	Singlet-A	HOMO->L+5 (89%)
24	35824.2	279.1	0.0001	Singlet-A	H-5->L+2 (69%)
25	35886.3	278.7	0.2362	Singlet-A	H-5->L+1 (12%), H-1->L+4 (81%)
26	36082.3	277.1	0.0511	Singlet-A	H-6->L+1 (81%)
27	36370.2	275.0	0.0031	Singlet-A	H-2->L+4 (74%)
28	36591.2	273.3	0.0061	Singlet-A	H-7->LUMO (53%), H-6->LUMO (35%)
29	36675.1	272.7	0.0706	Singlet-A	H-6->L+2 (88%)
30	36863.8	271.3	0.0019	Singlet-A	H-7->L+1 (18%), H-1->L+5 (12%), HOMO->L+6 (59%)
31	36902.5	271.0	0.0085	Singlet-A	H-7->L+1 (58%), HOMO->L+6 (29%)
32	37338.9	267.8	0.2064	Singlet-A	H-1->L+5 (68%)
33	37402.6	267.4	0.0638	Singlet-A	H-7->L+2 (31%), H-2->L+5 (52%)
34	37533.3	266.4	0.0592	Singlet-A	H-7->L+2 (50%), H-2->L+5 (35%)
35	38147.9	262.1	0.0001	Singlet-A	H-8->LUMO (19%), H-1->L+6 (74%)
36	38483.4	259.9	0.1038	Singlet-A	H-3->L+3 (80%)
37	38715.7	258.3	1.2415	Singlet-A	H-8->LUMO (66%), H-1->L+6 (22%)
38	38885.9	257.2	0.3066	Singlet-A	H-4->L+3 (65%)
39	38892.3	257.1	0.2408	Singlet-A	H-2->L+6 (74%)
40	39265.0	254.7	0.1009	Singlet-A	H-5->L+9 (10%), H-2->L+6 (13%), HOMO->L+9 (38%)
41	39392.4	253.9	0.0963	Singlet-A	H-4->L+3 (11%), H-3->L+4 (16%), HOMO->L+7 (41%)
42	39510.1	253.1	0.2238	Singlet-A	H-3->L+4 (60%), H-1->L+9 (12%)
43	39964.2	250.2	0.1207	Singlet-A	H-8->L+1 (11%), H-1->L+9 (19%), HOMO->L+7 (21%)
44	40039.3	249.8	0.0587	Singlet-A	H-8->L+1 (87%)
45	40076.4	249.5	0.1158	Singlet-A	H-4->L+4 (81%)
46	40590.9	246.4	0.0080	Singlet-A	H-5->L+3 (87%)
47	40691.0	245.8	0.0012	Singlet-A	H-8->L+2 (78%), H-3->L+5 (19%)
48	40732.9	245.5	0.0027	Singlet-A	H-8->L+2 (18%), H-3->L+5 (68%)
49	41022.4	243.8	0.0236	Singlet-A	H-2->L+9 (23%), H-1->L+7 (12%), HOMO->L+9 (11%)
50	41312.8	242.1	0.1450	Singlet-A	H-4->L+5 (81%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
50	41312.8	242.1	0.1450	Singlet-A	H-4->L+5 (81%)
51	41415.2	241.5	0.0076	Singlet-A	H-6->L+3 (89%)
52	41791.9	239.3	0.0132	Singlet-A	H-5->L+4 (86%)
53	42025.0	238.0	0.0321	Singlet-A	H-9->LUMO (36%), H-1->L+7 (31%)
54	42228.3	236.8	0.0019	Singlet-A	H-3->L+6 (83%)
55	42264.6	236.6	0.0099	Singlet-A	H-9->LUMO (35%), H-7->L+3 (54%)
56	42340.4	236.2	0.0119	Singlet-A	H-2->L+7 (55%)
57	42398.4	235.9	0.0092	Singlet-A	H-9->LUMO (25%), H-7->L+3 (20%), H-1->L+7 (36%)
58	42399.2	235.9	0.0144	Singlet-A	H-6->L+4 (76%)
59	42780.7	233.7	0.0818	Singlet-A	H-4->L+6 (24%), HOMO->L+8 (37%)
60	42875.9	233.2	0.0003	Singlet-A	H-4->L+6 (54%), HOMO->L+8 (17%)
61	42938.8	232.9	0.0004	Singlet-A	H-5->L+5 (77%), H-4->L+5 (12%)
62	43407.4	230.4	0.0138	Singlet-A	H-7->L+4 (84%)
63	43432.4	230.2	0.0043	Singlet-A	H-9->L+1 (84%)
64	43643.8	229.1	0.0231	Singlet-A	H-9->L+2 (18%), H-1->L+8 (39%)
65	43909.9	227.7	0.0147	Singlet-A	H-11->L+1 (10%), H-9->L+2 (49%)
66	43980.9	227.4	0.0072	Singlet-A	H-10->LUMO (83%)
67	44096.2	226.8	0.0011	Singlet-A	H-7->L+5 (11%), H-6->L+5 (67%)
68	44262.4	225.9	0.1043	Singlet-A	H-10->LUMO (10%), H-1->L+8 (13%), HOMO->L+12 (16%), HOMO->L+13 (21%)
69	44302.7	225.7	0.0125	Singlet-A	H-5->L+6 (46%), H-2->L+8 (27%)
70	44414.8	225.1	0.0018	Singlet-A	H-13->LUMO (23%), H-11->LUMO (67%)
71	44563.2	224.4	0.0476	Singlet-A	H-5->L+6 (31%), H-2->L+8 (33%)
72	44633.4	224.0	0.0072	Singlet-A	H-10->L+1 (49%), H-8->L+3 (21%)
73	44713.3	223.6	0.0024	Singlet-A	H-10->L+1 (15%), H-8->L+3 (66%)
74	44919.7	222.6	0.0176	Singlet-A	H-10->L+2 (25%), H-3->L+7 (30%)
75	45133.5	221.6	0.0029	Singlet-A	H-7->L+5 (63%), H-6->L+5 (17%)
76	45282.7	220.8	0.0111	Singlet-A	H-11->L+1 (14%), H-7->L+6 (25%), H-6->L+6 (45%)
77	45602.1	219.3	0.0114	Singlet-A	H-13->L+1 (13%), H-11->L+1 (44%), H-9->L+2 (13%), H-6->L+6 (15%)
78	45773.1	218.5	0.0495	Singlet-A	H-10->L+2 (21%), HOMO->L+10 (55%)
79	45967.5	217.5	0.0151	Singlet-A	H-13->L+2 (17%), H-11->L+2 (69%)
80	46078.8	217.0	0.0007	Singlet-A	H-8->L+4 (70%)
81	46199.8	216.5	0.0790	Singlet-A	H-10->L+1 (14%), H-4->L+7 (23%), H-3->L+8 (14%)
82	46239.3	216.3	0.0126	Singlet-A	H-12->LUMO (27%), H-10->L+2 (12%), H-8->L+4 (25%), H-3->L+7 (11%)
83	46321.5	215.9	0.0001	Singlet-A	H-12->LUMO (67%)
84	46372.4	215.6	0.0137	Singlet-A	H-8->L+5 (16%), H-6->L+6 (16%), H-1->L+10 (35%)
85	46627.2	214.5	0.0089	Singlet-A	H-13->LUMO (35%), H-11->LUMO (12%), H-7->L+6 (25%)
86	46668.4	214.3	0.0015	Singlet-A	H-13->LUMO (25%), H-7->L+6 (34%), H-6->L+6 (11%)
87	46740.2	213.9	0.2095	Singlet-A	H-8->L+6 (10%), H-2->L+9 (12%), H-2->L+10 (38%)
88	46770.8	213.8	0.0224	Singlet-A	H-13->LUMO (12%), H-4->L+7 (22%), H-3->L+8 (37%)
89	46975.7	212.9	0.0088	Singlet-A	H-13->L+2 (13%), H-12->L+1 (44%)
90	47052.3	212.5	0.0007	Singlet-A	H-13->L+1 (31%), H-12->L+2 (17%), HOMO->L+12 (10%), HOMO->L+13 (10%)
91	47170.9	212.0	0.0102	Singlet-A	H-12->L+1 (10%), H-1->L+12 (15%), H-1->L+13 (28%)
92	47390.2	211.0	0.0295	Singlet-A	H-4->L+8 (39%), H-3->L+7 (11%), HOMO->L+11 (17%)
93	47398.3	211.0	0.0979	Singlet-A	H-8->L+5 (26%), H-5->L+7 (17%)
94	47413.6	210.9	0.0042	Singlet-A	H-8->L+5 (33%), H-1->L+10 (16%)
95	47805.6	209.2	0.1143	Singlet-A	H-14->LUMO (34%), H-8->L+6 (25%), H-2->L+10 (22%)
96	48010.5	208.3	0.0341	Singlet-A	H-13->L+2 (26%), H-12->L+1 (28%), HOMO->L+11 (20%)
97	48062.9	208.1	0.0135	Singlet-A	H-13->L+1 (18%), H-12->L+2 (54%)
98	48094.4	207.9	0.0051	Singlet-A	H-5->L+7 (12%), H-3->L+9 (29%), H-2->L+12 (16%)
99	48279.9	207.1	0.0653	Singlet-A	H-13->L+2 (18%), H-4->L+8 (10%), H-4->L+9 (11%)
100	48396.8	206.6	0.0010	Singlet-A	H-5->L+7 (33%), H-3->L+9 (37%)

Tableau A- 42 Complete TDDFT transitions table of complex **81b**:

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	24521.8	407.8	0.0004	Singlet-A	HOMO->LUMO (98%)
2	27598.1	362.3	0.0984	Singlet-A	HOMO->L+1 (97%)
3	28543.4	350.3	0.0000	Singlet-A	HOMO->L+2 (94%)
4	28932.1	345.6	0.0008	Singlet-A	H-3->LUMO (35%), H-2->LUMO (63%)
5	29216.8	342.3	0.0949	Singlet-A	H-4->LUMO (11%), H-1->LUMO (84%)
6	30921.1	323.4	0.1188	Singlet-A	H-4->LUMO (82%), H-1->LUMO (13%)
7	31099.3	321.6	0.0052	Singlet-A	H-3->LUMO (13%), HOMO->L+3 (76%)
8	31257.4	319.9	0.0022	Singlet-A	H-3->LUMO (49%), H-2->LUMO (28%), HOMO->L+3 (22%)
9	32325.3	309.4	0.0724	Singlet-A	H-3->L+1 (27%), H-2->L+1 (58%)
10	32431.8	308.3	0.0513	Singlet-A	H-4->L+1 (15%), H-1->L+1 (71%)
11	33014.9	302.9	0.0244	Singlet-A	HOMO->L+4 (88%)
12	33052.0	302.6	0.1585	Singlet-A	H-4->L+2 (14%), H-2->L+1 (12%), H-1->L+2 (69%)
13	33524.7	298.3	0.0151	Singlet-A	H-5->LUMO (73%)
14	33617.4	297.5	0.0378	Singlet-A	H-5->LUMO (20%), H-3->L+2 (14%), H-2->L+2 (41%), H-1->L+1 (13%)
15	33956.2	294.5	0.0259	Singlet-A	H-4->L+1 (29%), HOMO->L+6 (53%)
16	34026.3	293.9	0.0068	Singlet-A	HOMO->L+5 (78%)
17	34646.6	288.6	0.2170	Singlet-A	H-3->L+1 (55%), H-2->L+1 (23%), HOMO->L+5 (12%)
18	34737.7	287.9	0.0002	Singlet-A	H-4->L+1 (42%), H-2->L+2 (13%), HOMO->L+6 (32%)
19	34801.5	287.3	0.2538	Singlet-A	H-4->L+2 (67%), H-1->L+2 (16%)
20	35094.2	284.9	0.0874	Singlet-A	H-3->L+2 (49%), H-2->L+2 (15%), H-1->L+3 (17%)
21	35322.5	283.1	0.1327	Singlet-A	H-6->LUMO (35%), H-3->L+3 (21%), H-2->L+3 (29%)
22	35631.4	280.7	0.0056	Singlet-A	H-3->L+2 (15%), H-1->L+3 (64%)
23	36190.3	276.3	0.0208	Singlet-A	H-5->L+1 (87%)
24	36313.8	275.4	0.4846	Singlet-A	H-6->LUMO (47%), H-2->L+3 (39%)
25	36829.9	271.5	0.0111	Singlet-A	H-5->L+2 (89%)
26	37280.8	268.2	0.0347	Singlet-A	H-3->L+3 (26%), H-1->L+4 (54%)
27	37348.6	267.7	0.0235	Singlet-A	H-4->L+3 (79%), H-1->L+3 (11%)
28	37614.7	265.9	0.0707	Singlet-A	H-3->L+4 (27%), H-2->L+4 (65%)
29	37927.7	263.7	0.2040	Singlet-A	H-3->L+3 (45%), H-2->L+3 (12%), H-1->L+4 (29%)
30	38643.9	258.8	0.4468	Singlet-A	H-4->L+6 (12%), H-1->L+6 (72%)
31	38677.8	258.5	0.0339	Singlet-A	H-4->L+5 (10%), H-2->L+6 (16%), H-1->L+5 (52%)
32	38814.9	257.6	0.0784	Singlet-A	H-3->L+5 (20%), H-2->L+5 (68%)
33	39049.6	256.1	0.1313	Singlet-A	H-3->L+6 (12%), H-2->L+6 (57%), H-1->L+5 (11%)
34	39293.2	254.5	0.1303	Singlet-A	H-4->L+4 (81%), H-1->L+4 (13%)
35	39388.4	253.9	0.0174	Singlet-A	H-5->L+3 (20%), H-3->L+4 (33%), H-2->L+4 (13%), HOMO->L+10 (12%)
36	39512.6	253.1	0.0020	Singlet-A	H-7->LUMO (31%), H-1->L+5 (12%), HOMO->L+10 (22%)
37	39695.7	251.9	0.0862	Singlet-A	H-7->LUMO (60%), H-5->L+3 (12%)
38	39819.1	251.1	0.2456	Singlet-A	HOMO->L+7 (66%)
39	39873.1	250.8	0.0061	Singlet-A	H-5->L+3 (54%), H-3->L+4 (25%), H-2->L+4 (15%)
40	40413.5	247.4	0.0103	Singlet-A	H-6->L+1 (99%)
41	40679.7	245.8	0.0173	Singlet-A	H-4->L+5 (49%), H-3->L+6 (24%), H-2->L+6 (11%)
42	40692.6	245.7	0.0134	Singlet-A	H-4->L+6 (71%), H-1->L+6 (14%)
43	40829.7	244.9	0.0492	Singlet-A	H-4->L+6 (12%), H-3->L+5 (63%), H-2->L+5 (17%)
44	40907.9	244.5	0.0164	Singlet-A	H-4->L+5 (29%), H-3->L+6 (52%)
45	41115.2	243.2	0.0001	Singlet-A	H-6->L+2 (96%)
46	41148.3	243.0	0.0122	Singlet-A	H-4->L+8 (14%), H-4->L+10 (40%), H-1->L+10 (15%)
47	41456.4	241.2	0.0069	Singlet-A	H-9->LUMO (24%), H-8->LUMO (41%), H-6->L+3 (21%)
48	41483.0	241.1	0.0334	Singlet-A	H-3->L+10 (24%), H-2->L+10 (25%), HOMO->L+8 (11%), HOMO->L+10 (12%)
49	41765.3	239.4	0.0014	Singlet-A	H-5->L+4 (79%)
50	42133.1	237.3	0.0248	Singlet-A	H-9->LUMO (26%), H-8->LUMO (38%), H-6->L+3 (13%), H-5->L+4 (11%)
51	42204.9	236.9	0.0300	Singlet-A	H-11->LUMO (38%), H-10->LUMO (20%), H-6->L+3 (22%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
52	42361.3	236.1	0.0167	Singlet-A	H-5->L+5 (86%)
53	42364.6	236.0	0.0018	Singlet-A	H-5->L+6 (86%)
54	42683.2	234.3	0.0247	Singlet-A	H-13->LUMO (27%), H-12->LUMO (18%), H-6->L+4 (42%)
55	43530.0	229.7	0.0566	Singlet-A	HOMO->L+8 (48%), HOMO->L+9 (12%), HOMO->L+10 (19%)
56	43706.7	228.8	0.0274	Singlet-A	H-7->L+1 (82%)
57	44070.4	226.9	0.0296	Singlet-A	H-7->L+2 (34%), H-2->L+7 (24%)
58	44201.9	226.2	0.0733	Singlet-A	H-11->LUMO (33%), H-9->LUMO (15%)
59	44241.4	226.0	0.0111	Singlet-A	H-11->LUMO (14%), H-7->L+2 (32%)
60	44263.2	225.9	0.0739	Singlet-A	HOMO->L+9 (71%)
61	44541.5	224.5	0.0690	Singlet-A	H-3->L+7 (21%), HOMO->L+12 (20%)
62	44577.0	224.3	0.0013	Singlet-A	H-13->LUMO (21%), H-12->LUMO (65%)
63	44805.2	223.2	0.0327	Singlet-A	H-10->LUMO (47%), H-6->L+3 (22%)
64	44843.1	223.0	0.0243	Singlet-A	H-4->L+7 (18%), H-1->L+7 (54%)
65	45024.6	222.1	0.0021	Singlet-A	H-8->L+1 (58%), H-1->L+8 (10%)
66	45563.4	219.5	0.0417	Singlet-A	H-8->L+2 (39%), H-4->L+7 (29%)
67	45763.4	218.5	0.0479	Singlet-A	H-11->L+1 (23%), H-9->L+1 (35%), H-7->L+2 (17%)
68	45932.8	217.7	0.1800	Singlet-A	H-13->LUMO (20%), H-11->L+2 (14%), H-9->L+2 (20%), H-7->L+3 (10%), H-6->L+4 (13%)
69	46211.9	216.4	0.0819	Singlet-A	H-11->L+2 (10%), H-8->L+2 (12%), H-6->L+6 (34%)
70	46244.1	216.2	0.0001	Singlet-A	H-7->L+3 (61%), H-6->L+6 (23%)
71	46326.4	215.9	0.1306	Singlet-A	H-13->LUMO (13%), H-7->L+3 (13%), H-6->L+4 (12%), H-6->L+6 (40%)
72	46404.6	215.5	0.0280	Singlet-A	H-6->L+5 (77%)
73	46733.7	214.0	0.0000	Singlet-A	H-8->L+2 (11%), H-3->L+8 (12%), H-2->L+8 (33%)
74	46736.1	214.0	0.0659	Singlet-A	H-9->L+1 (11%), H-8->L+1 (15%), H-1->L+8 (31%)
75	46828.9	213.5	0.0001	Singlet-A	H-9->L+2 (11%), H-8->L+2 (10%), HOMO->L+11 (10%)
76	47142.6	212.1	0.0202	Singlet-A	H-11->L+1 (26%), H-3->L+7 (12%), H-1->L+8 (21%)
77	47323.3	211.3	0.0102	Singlet-A	H-11->L+1 (19%), H-3->L+7 (21%), H-2->L+7 (13%), HOMO->L+13 (12%)
78	47474.1	210.6	0.0013	Singlet-A	H-14->LUMO (58%)
79	47548.3	210.3	0.0383	Singlet-A	H-8->L+3 (16%), H-7->L+4 (37%), H-4->L+8 (13%), H-1->L+10 (13%)
80	47573.3	210.2	0.0139	Singlet-A	H-12->L+1 (34%), H-11->L+2 (23%)
81	47679.0	209.7	0.0045	Singlet-A	H-7->L+4 (12%), H-4->L+8 (27%), H-3->L+7 (10%), H-1->L+10 (30%)
82	47870.1	208.9	0.0413	Singlet-A	H-3->L+8 (28%), H-2->L+8 (16%), HOMO->L+11 (14%)
83	47929.0	208.6	0.0169	Singlet-A	H-10->L+1 (61%), H-9->L+1 (16%)
84	48266.2	207.2	0.0027	Singlet-A	H-1->L+9 (69%)
85	48394.4	206.6	0.0161	Singlet-A	H-11->L+2 (14%), H-10->L+2 (19%), H-9->L+2 (22%), HOMO->L+11 (11%)
86	48494.4	206.2	0.0768	Singlet-A	H-12->L+1 (31%), H-11->L+2 (13%), H-9->L+2 (14%), HOMO->L+11 (13%)
87	48559.8	205.9	0.0501	Singlet-A	H-12->L+2 (11%), H-8->L+3 (43%), H-7->L+4 (20%)
88	48656.5	205.5	0.1311	Singlet-A	H-12->L+1 (11%), H-10->L+2 (18%), H-2->L+9 (35%)
89	48662.2	205.5	0.0333	Singlet-A	H-9->L+3 (23%), H-4->L+10 (11%), H-1->L+10 (11%)
90	48680.7	205.4	0.0021	Singlet-A	H-9->L+3 (24%), H-4->L+10 (10%), H-1->L+10 (10%)
91	48735.6	205.2	0.0019	Singlet-A	H-17->LUMO (92%)
92	48823.5	204.8	0.0165	Singlet-A	H-15->LUMO (60%), H-12->L+2 (13%), H-8->L+3 (13%)
93	48832.4	204.8	0.0254	Singlet-A	H-15->LUMO (24%), H-12->L+2 (31%), H-9->L+3 (13%)
94	48871.1	204.6	0.0169	Singlet-A	H-18->LUMO (65%)
95	48962.2	204.2	0.0013	Singlet-A	H-16->LUMO (28%), H-10->L+2 (19%), H-2->L+10 (11%)
96	49051.8	203.9	0.0000	Singlet-A	H-13->L+1 (60%), H-10->L+2 (19%)
97	49230.8	203.1	0.0000	Singlet-A	H-16->LUMO (49%), H-2->L+9 (11%)
98	49280.0	202.9	0.1973	Singlet-A	H-13->L+2 (10%), HOMO->L+12 (22%), HOMO->L+13 (19%)
99	49540.5	201.9	0.1792	Singlet-A	H-11->L+3 (31%), H-10->L+3 (25%), H-9->L+3 (17%)
100	49690.5	201.2	0.0250	Singlet-A	H-13->L+2 (65%)

Tableau A- 43 Complete TDDFT transitions table of complex **81c**:

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	25831.7	387.1	0.0016	Singlet-A	HOMO->LUMO (95%)
2	26727.0	374.2	0.0406	Singlet-A	HOMO->L+1 (91%)
3	27714.2	360.8	0.1983	Singlet-A	H-1->LUMO (94%)
4	28334.5	352.9	0.0592	Singlet-A	H-2->LUMO (92%)
5	28886.9	346.2	0.0074	Singlet-A	H-1->L+1 (88%)
6	29964.5	333.7	0.1138	Singlet-A	H-2->L+1 (45%), HOMO->L+2 (47%)
7	30185.5	331.3	0.0165	Singlet-A	H-2->L+1 (44%), HOMO->L+2 (49%)
8	31151.8	321.0	0.0100	Singlet-A	H-3->LUMO (96%)
9	32076.9	311.8	0.0094	Singlet-A	H-5->LUMO (16%), H-4->LUMO (25%), HOMO->L+3 (50%)
10	32155.1	311.0	0.0107	Singlet-A	H-5->LUMO (17%), H-4->LUMO (32%), HOMO->L+3 (38%)
11	32443.1	308.2	0.0477	Singlet-A	H-1->L+2 (86%)
12	32572.1	307.0	0.0507	Singlet-A	H-3->L+1 (89%)
13	33260.9	300.7	0.0388	Singlet-A	H-2->L+2 (78%)
14	33423.0	299.2	0.0015	Singlet-A	H-5->LUMO (55%), H-4->LUMO (35%)
15	33755.3	296.2	0.1785	Singlet-A	H-4->L+1 (47%), H-1->L+3 (36%)
16	34049.7	293.7	0.0131	Singlet-A	HOMO->L+4 (75%)
17	34111.0	293.2	0.0385	Singlet-A	H-4->L+1 (28%), H-1->L+3 (38%), HOMO->L+4 (15%)
18	34382.8	290.8	0.0100	Singlet-A	H-7->LUMO (21%), H-6->LUMO (60%)
19	34696.6	288.2	0.0257	Singlet-A	H-5->L+1 (45%), H-2->L+3 (37%)
20	35161.2	284.4	0.2180	Singlet-A	H-5->L+1 (32%), H-2->L+3 (44%)
21	35638.7	280.6	0.2860	Singlet-A	H-3->L+2 (52%), H-1->L+4 (16%), HOMO->L+5 (10%)
22	35803.2	279.3	0.0581	Singlet-A	H-6->L+1 (56%), H-1->L+4 (18%)
23	35860.5	278.9	0.0090	Singlet-A	H-1->L+4 (17%), HOMO->L+5 (70%)
24	36008.9	277.7	0.0124	Singlet-A	H-7->LUMO (64%), H-6->LUMO (21%), H-6->L+1 (10%)
25	36137.1	276.7	0.1083	Singlet-A	H-6->L+1 (13%), H-3->L+2 (15%), H-1->L+4 (34%), HOMO->L+5 (14%)
26	36508.1	273.9	0.0563	Singlet-A	H-7->L+1 (65%), H-2->L+4 (18%)
27	36753.3	272.1	0.1583	Singlet-A	H-3->L+2 (12%), H-2->L+4 (31%), HOMO->L+6 (36%)
28	36877.5	271.2	0.1830	Singlet-A	H-7->L+1 (11%), H-2->L+4 (30%), HOMO->L+6 (35%)
29	37385.7	267.5	0.0310	Singlet-A	H-4->L+2 (64%), H-1->L+5 (11%)
30	37479.2	266.8	0.0299	Singlet-A	H-3->L+3 (29%), H-1->L+5 (51%)
31	37593.8	266.0	0.1137	Singlet-A	H-3->L+3 (50%), H-1->L+5 (25%)
32	38137.4	262.2	0.0170	Singlet-A	H-5->L+2 (60%), H-4->L+2 (11%)
33	38419.7	260.3	0.1793	Singlet-A	H-2->L+5 (84%)
34	38640.7	258.8	1.0917	Singlet-A	H-8->LUMO (84%)
35	38805.2	257.7	0.2745	Singlet-A	H-4->L+3 (54%), H-1->L+6 (13%), HOMO->L+7 (10%)
36	38890.7	257.1	0.0662	Singlet-A	H-6->L+2 (27%), H-1->L+6 (35%)
37	39016.5	256.3	0.1735	Singlet-A	H-6->L+2 (35%), H-4->L+3 (19%), H-1->L+6 (17%)
38	39334.3	254.2	0.0527	Singlet-A	H-3->L+4 (91%)
39	39473.0	253.3	0.1415	Singlet-A	H-6->L+2 (12%), HOMO->L+7 (56%)
40	39723.9	251.7	0.0155	Singlet-A	H-2->L+6 (82%)
41	39808.6	251.2	0.0109	Singlet-A	H-7->L+2 (19%), H-5->L+3 (56%)
42	39954.6	250.3	0.0364	Singlet-A	H-7->L+2 (44%), H-5->L+3 (26%)
43	40357.0	247.8	0.0479	Singlet-A	H-7->L+2 (11%), H-4->L+4 (11%), HOMO->L+10 (16%)
44	40459.5	247.2	0.0148	Singlet-A	H-8->L+1 (72%), H-4->L+4 (16%)
45	40511.9	246.8	0.0543	Singlet-A	H-8->L+1 (24%), H-4->L+4 (35%)
46	40672.4	245.9	0.0314	Singlet-A	H-4->L+4 (13%), H-1->L+8 (11%), H-1->L+10 (20%)
47	40964.4	244.1	0.0707	Singlet-A	H-6->L+3 (69%), H-3->L+5 (19%)
48	41051.5	243.6	0.0069	Singlet-A	H-6->L+3 (20%), H-3->L+5 (68%)
49	41405.6	241.5	0.0146	Singlet-A	H-1->L+7 (40%), HOMO->L+8 (12%)
50	41583.8	240.5	0.0217	Singlet-A	H-5->L+4 (72%), H-4->L+4 (13%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
51	41698.3	239.8	0.0461	Singlet-A	H-10->LUMO (68%), H-7->L+3 (10%)
52	41802.4	239.2	0.0095	Singlet-A	H-10->LUMO (11%), H-7->L+3 (77%)
53	42073.4	237.7	0.0223	Singlet-A	H-2->L+7 (30%), H-1->L+7 (15%)
54	42336.3	236.2	0.1612	Singlet-A	H-3->L+6 (62%)
55	42407.3	235.8	0.1337	Singlet-A	H-4->L+5 (23%), H-3->L+6 (12%), H-2->L+7 (15%), HOMO->L+8 (11%)
56	42674.3	234.3	0.0022	Singlet-A	H-6->L+4 (18%), H-4->L+5 (22%), HOMO->L+8 (21%)
57	42934.8	232.9	0.0198	Singlet-A	H-6->L+4 (54%), HOMO->L+8 (10%)
58	42996.1	232.6	0.0084	Singlet-A	H-2->L+7 (11%), H-2->L+8 (13%), H-2->L+10 (12%), H-1->L+7 (10%), HOMO->L+10 (11%)
59	43144.5	231.8	0.0041	Singlet-A	H-9->LUMO (88%)
60	43215.5	231.4	0.0059	Singlet-A	H-10->L+1 (76%)
61	43504.2	229.9	0.0034	Singlet-A	H-7->L+4 (14%), H-5->L+5 (43%), H-4->L+5 (12%)
62	43582.5	229.5	0.0581	Singlet-A	H-5->L+5 (19%), H-1->L+8 (21%), HOMO->L+12 (18%)
63	43747.0	228.6	0.0423	Singlet-A	H-7->L+4 (14%), H-4->L+6 (54%)
64	43816.4	228.2	0.0073	Singlet-A	H-12->LUMO (45%), H-11->LUMO (41%)
65	43934.9	227.6	0.0032	Singlet-A	H-8->L+2 (95%)
66	44018.0	227.2	0.0164	Singlet-A	H-7->L+4 (42%)
67	44126.1	226.6	0.0656	Singlet-A	H-9->L+1 (15%), H-7->L+4 (10%), HOMO->L+12 (22%)
68	44374.5	225.4	0.0263	Singlet-A	H-9->L+1 (32%), H-1->L+8 (10%)
69	44468.1	224.9	0.1068	Singlet-A	H-2->L+8 (40%)
70	44527.0	224.6	0.0071	Singlet-A	H-7->L+5 (13%), H-6->L+5 (53%)
71	44839.1	223.0	0.0441	Singlet-A	H-5->L+6 (31%), HOMO->L+9 (37%)
72	44864.9	222.9	0.0009	Singlet-A	H-8->L+3 (71%)
73	44952.0	222.5	0.0126	Singlet-A	H-5->L+6 (34%), H-3->L+7 (15%)
74	45094.8	221.8	0.0112	Singlet-A	H-12->LUMO (29%), H-11->LUMO (38%)
75	45152.0	221.5	0.0098	Singlet-A	H-12->L+1 (36%), H-11->L+1 (27%)
76	45227.0	221.1	0.0262	Singlet-A	H-6->L+6 (10%), HOMO->L+9 (15%)
77	45761.0	218.5	0.0202	Singlet-A	H-9->L+1 (12%), H-7->L+5 (12%), H-3->L+7 (12%), H- 3->L+8 (10%)
78	45789.2	218.4	0.0143	Singlet-A	H-1->L+9 (34%)
79	45961.8	217.6	0.0395	Singlet-A	H-6->L+6 (39%), H-3->L+7 (16%)
80	45986.8	217.5	0.0333	Singlet-A	H-7->L+5 (58%), H-1->L+9 (14%)
81	46253.0	216.2	0.1299	Singlet-A	H-10->L+2 (24%), H-3->L+8 (11%), H-2->L+9 (20%)
82	46383.7	215.6	0.0697	Singlet-A	H-11->L+1 (10%), H-10->L+2 (12%), H-2->L+9 (20%)
83	46577.2	214.7	0.0041	Singlet-A	H-10->L+2 (14%), H-7->L+6 (56%)
84	46703.9	214.1	0.0177	Singlet-A	H-14->LUMO (23%), H-13->LUMO (13%), H-8->L+4 (23%)
85	46736.9	214.0	0.0168	Singlet-A	H-14->LUMO (13%), H-12->L+1 (11%), H-11->L+1 (20%), H-4->L+7 (10%), HOMO->L+11 (10%)
86	46791.0	213.7	0.0191	Singlet-A	H-7->L+6 (10%), H-6->L+6 (14%), H-3->L+8 (19%)
87	47001.5	212.8	0.0257	Singlet-A	H-14->LUMO (11%), H-8->L+4 (20%), H-1->L+12 (13%)
88	47033.7	212.6	0.0692	Singlet-A	H-8->L+4 (11%), H-2->L+9 (18%), H-1->L+12 (12%)
89	47142.6	212.1	0.0090	Singlet-A	H-14->LUMO (17%), H-13->LUMO (66%)
90	47253.9	211.6	0.0342	Singlet-A	H-13->L+1 (14%), H-4->L+7 (13%)
91	47545.1	210.3	0.0192	Singlet-A	H-13->L+1 (30%), H-5->L+7 (20%)
92	47836.3	209.0	0.0668	Singlet-A	H-9->L+2 (46%)
93	47980.6	208.4	0.0482	Singlet-A	H-4->L+7 (14%), H-2->L+11 (11%), H-2->L+12 (27%)
94	48084.7	208.0	0.0817	Singlet-A	H-16->LUMO (17%), H-15->LUMO (23%), H-8->L+5 (28%)
95	48162.1	207.6	0.0851	Singlet-A	H-5->L+7 (31%), HOMO->L+11 (10%)
96	48251.6	207.2	0.0160	Singlet-A	H-15->LUMO (34%), H-4->L+8 (12%)
97	48399.2	206.6	0.0156	Singlet-A	H-15->LUMO (25%), H-12->L+2 (20%), H-11->L+2 (21%)
98	48431.5	206.5	0.0197	Singlet-A	H-10->L+3 (13%), H-4->L+8 (37%)
99	48521.0	206.1	0.0038	Singlet-A	H-10->L+3 (55%)
100	48742.8	205.2	0.0049	Singlet-A	H-15->L+1 (35%), H-14->L+1 (32%)

ANNEXE 4 : DONNÉES SUPPLÉMENTAIRES RELATIVES AU CHAPITRE 4

General Procedures for Synthesis:

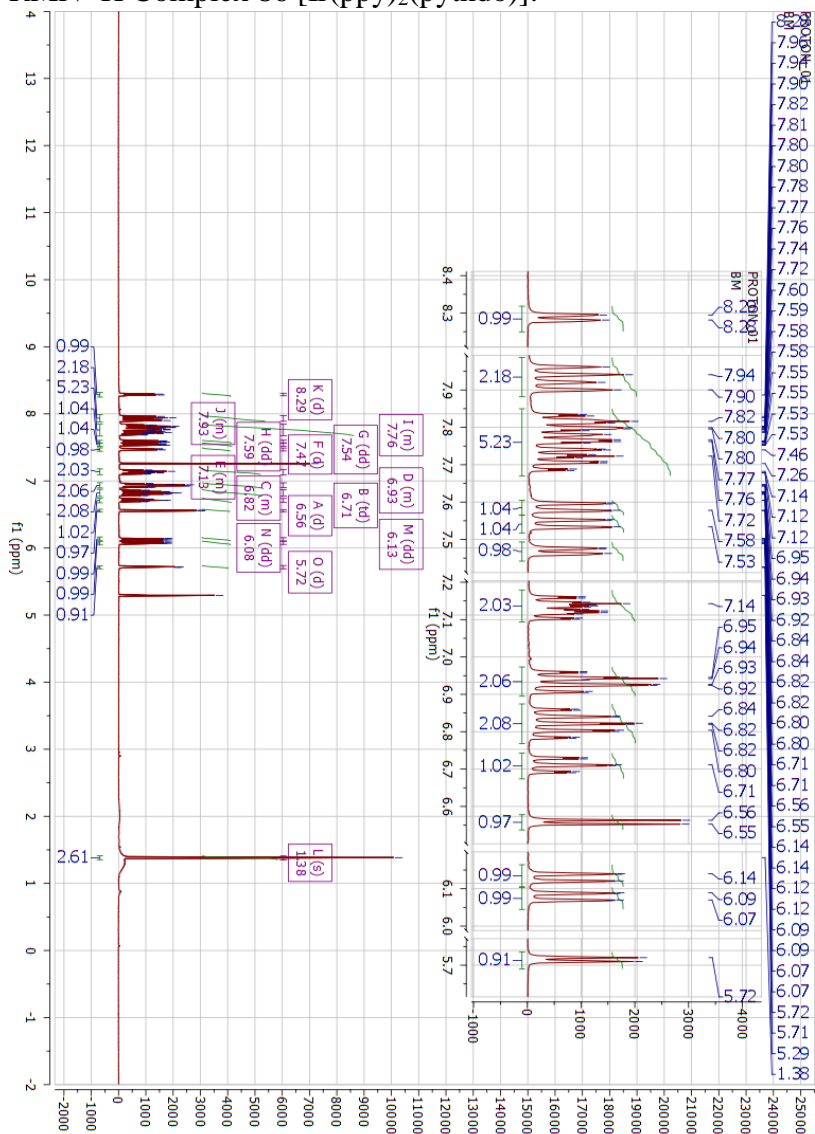
Commercial chemicals were used as supplied. All reactions were performed using standard Schlenk techniques under an inert (N₂) atmosphere. Flash column chromatography was performed using silica gel (Silia-P from Silicycle, 60 Å, 40-63µm). Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed with silica plates with aluminum backings (250 µm with indicator F-254). Compounds were visualized under UV light. ¹H and ¹³C NMR spectra were collected on a Varian Mercury 400 MHz spectrometer operating at 400.08 and 100.60 MHz respectively. Spectra are reported with residual solvent peak as reference from TMS. The following abbreviations have been used for multiplicity assignments: “s” for singlet, “d” for doublet, “t” for triplet, “m” for multiplet, and “br” for broad. Deuterated chloroform (CDCl₃) was used as the solvent of record except where noted below. Spectra were referenced to the solvent peak. Melting points (Mp) were recorded using open-end capillaries on a Meltemp melting point apparatus and are uncorrected. Accurate mass measurements were performed either on a Finnigan MAT 8200 mass spectrometer using electronic impact (EI) or chemical ionisation (CI; CH₄) at the University of Western Ontario, or a quadrupole time-of-flight (ES-Q-TOF), model Synapt MS G1 from Waters in positive electrospray mode and spectra were recorded at the Université de Sherbrooke. Synthesis of the pythdo ligand (85) was reported elsewhere.¹⁸⁵

Synthesis of 2 [(ppy)₂Ir(pythdo)]:

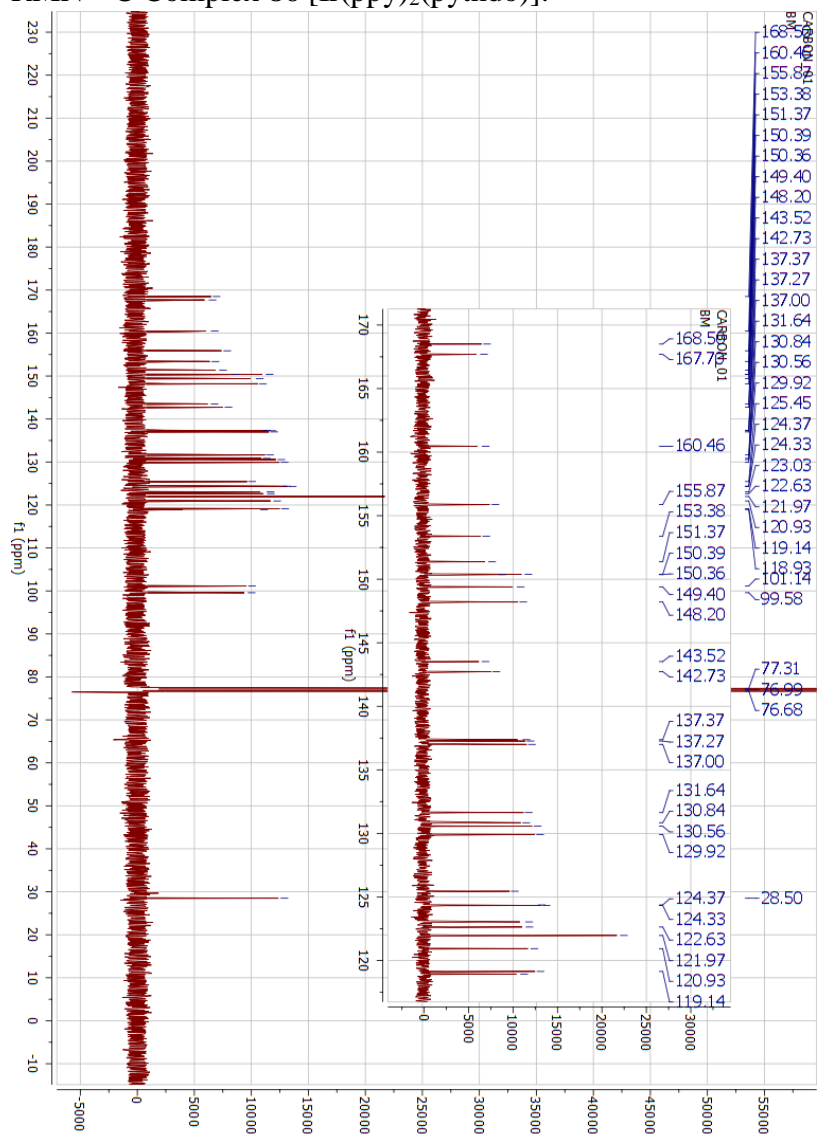
This protocol proceeds via isolation of the μ -dichloro bridged iridium(III) dimer described by Nonoyama.¹⁵⁸ The cleavage of the dimer (393.6 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) was accomplished by addition of pythdo (169.8 mg, 0.76 mmol, 2.06 equiv.), potassium carbonate (116.7 mg, 0.84 mmol, 2.28 equiv.) in MeOH and DCM (1/1; 32 mL). The solution was degassed by successive cycles of vacuum and N₂ purging and finally heated at reflux for 18 h. The clear yellow solution was cooled to RT, diluted with water (100 mL) and the resulting aqueous phase was then extracted with DCM. The organic layers were combined, dried over Na₂SO₄, and concentrated to yield a yellow powder that was directly purified by flash chromatography on silica gel using a gradient of DCM and acetone (from 100% DCM to (80/20) DCM/Acetone). A yellow powder was obtained (308.0 mg, 58 %). **R_f**: 0.53 (DCM/MeOH (95/5)). **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)**

δ (ppm) : 8.29 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 7.97 – 7.89 (m, 2H), 7.85 – 7.67 (m, 5H), 7.59 (dd, $J = 7.8, 1.0$ Hz, 1H), 7.54 (dd, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 7.17 – 7.09 (m, 2H), 6.97 – 6.90 (m, 2H), 6.87 – 6.78 (m, 2H), 6.71 (td, $J = 7.4, 1.3$ Hz, 1H), 6.56 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 6.13 (dd, $J = 7.6, 0.6$ Hz, 1H), 6.08 (dd, $J = 7.6, 0.6$ Hz, 1H), 5.72 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 1.38 (s, 3H). **^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm)** : 168.50, 167.70, 160.46, 155.87, 153.38, 151.37, 150.39, 150.36, 149.40, 148.20, 143.52, 142.73, 137.37, 137.27, 137.00, 131.64, 130.84, 130.56, 129.92, 125.45, 124.37, 124.33, 123.03, 122.63, 121.97, 120.93, 119.14, 118.93, 101.14, 99.58, 28.50. **LR-MS (ES-Q-TOF)** : $[\text{M}+\text{H}]^+$: 745.2; $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 723.2. **HR-MS (ES-Q-TOF) ($\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{IrN}_4\text{O}_2\text{S}$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calculated** : 723.1406; **Experimental** : 723.1422; **($\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{IrN}_4\text{O}_2\text{SNa}$) $[\text{M}+\text{Na}]^+$ Calculated** : 745.1225; **Experimental** : 745.1216. A crystal structure was obtained for this compound. **Elemental Analysis ($\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{IrN}_4\text{O}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$) Calculated** : C, 49.13; H, 3.37; N, 6.94; **Experimental_{avg}** : C, 49.78; H, 3.40; N, 6.86.

RMN ¹H Complex **86** [Ir(ppy)₂(pythdo)]:



RMN ^{13}C Complex **86** [Ir(ppy)₂(pythdo)]:



Procedure for UPLC-MS :

Liquid chromatography was run on a BEH C18 column purchased from Waters (2.1 x 100 mm, 1.7 μm) at 0.5 mL/min using an acetonitrile/water (ACN/H₂O) gradient as follows: linear gradient from 2% ACN/H₂O to 98% ACN/H₂O in 6 min; stay still for 1 min; come back to 2% ACN/H₂O in 1 min; equilibrate for 2 min; for a total run time of 10 min. A volume of 3 μL was injected onto the system and the column was kept at 30°C during the analysis. The system used for the analysis was the Nexera instrument (Shimadzu) equipped with a photodiode array detector (Shimadzu) and a mass spectrometer detector (Maxis from Bruker). Recording was done between 190 and 800 nm and between 100 and 1000 amu.

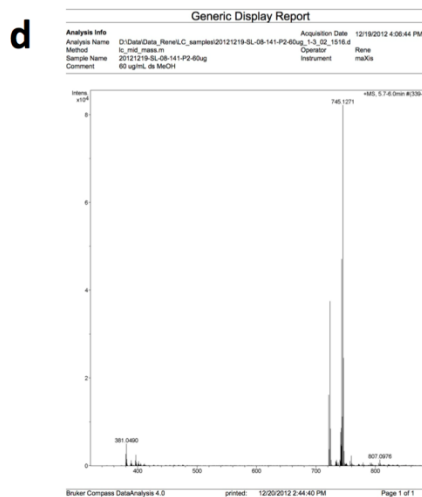
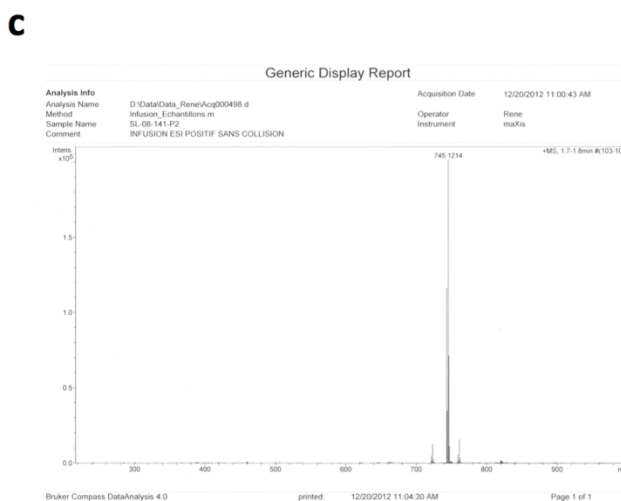
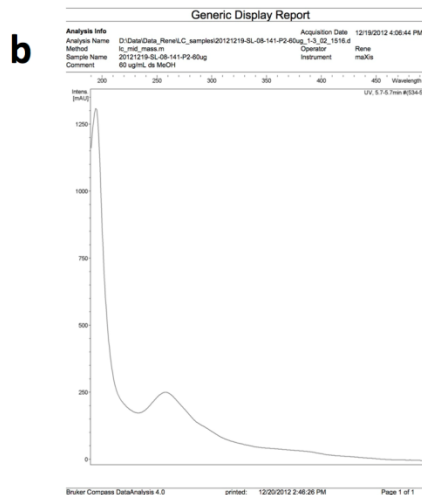
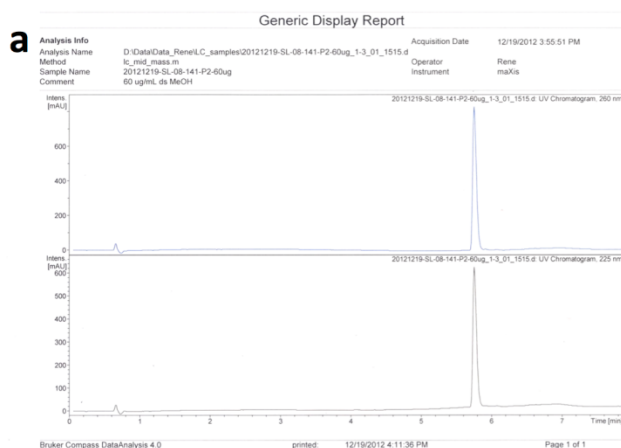


Figure A- 73 a) UPLC trace of **2**; b) UV-Vis spectrum of **2** after UPLC; c) ESI-TOF MS of **2** via direct injection into the spectrometer; d) ESI-TOF MS of **2** after UPLC.

General Procedures for X-Ray Crystallography:

The crystals for **1** were grown by slow vapor diffusion of diisopropyl ether into a concentrated chloroform solution while for **2** the same technique was used but with diffusion of diethyl ether in a methanol/ACN solution. A summary of the refinement parameters and the resulting factors is given in **Tableau A- 44** and in the following sections.

Tableau A- 44. Crystallographic Parameters for **85** (b12029_0m) and **86** (sl-08-67).

Compound	1		2	
Identification code	b12029_0m		Colman_sl_08_67	
Chemical formula	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S		C _{32.50} H ₂₇ IrN ₄ O _{2.50} S	
Formula weight	222.26		737.84	
Temperature	150(2) K		100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		1.54178 Å	
Crystal size	0.28 x 0.16 x 0.14 mm		0.020 x 0.110 x 0.260 mm	
Crystal habit	Clear colorless blocks		clear light yellow Needle	
Crystal system	Monoclinic		triclinic	
Space group	C2/c		P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.3350(4) Å	α = 90°	a = 8.7490(2) Å	α = 104.1510(10)°
	b = 9.6877(4) Å	β = 104.8170(10)°	b = 16.2451(4) Å	β = 94.4650(10)°
	c = 19.17442(9) Å	γ = 90°	c = 21.1497(4) Å	γ = 102.1170(10)°
Volume	1911.10(14) Å ³		2823.24(11) Å ³	
Z	8		4	
Density (calculated)	1.545 mg/cm ³		1.736 Mg/cm ³	
Absorption coefficient	0.317 mm ⁻¹		10.167 mm ⁻¹	
F(000)	928		1452	
Theta range for data collection	2.13 to 28.43°		2.17 to 69.70°	
Index ranges	-13<=h<=12, -12<=k<=12, -25<=l<=26		-9<=h<=10, -19<=k<=19, -25<=l<=25	
Reflections collected	24310		47407	
Independent reflections	2383 [R(int) = 0.0255]		10354 [R(int) = 0.0300]	
Coverage of independent reflections	98.9%		97.1%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9564 and 0.9156		0.8225 and 0.1774	
Structure solution technique	direct methods		direct methods	
Structure solution program	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)		SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		Full-matrix least-squares on F ²	
Refinement program	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)		SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)	
Function minimized	Σ w(F _o ² - F _c ²) ²		Σ w(F _o ² - F _c ²) ²	
Data / restraints / parameters	2383 / 0 / 137		10354 / 1 / 638	
Goodness-of-fit on F ²	1.135		1.266	
Δ/σ _{max}			0.058	
Final R indices	[I>2σ(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.1259 9518 data; I>2σ(I)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1243	
	all data	R1 = 0.0358, wR2 = 0.1296	all data	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1288
Weighting scheme	Calc		w=1/[σ ² (F _o ²)+(0.0412P) ² +25.5535P] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
Largest diff. peak and hole	0.492 and -0.274 eÅ ⁻³		3.216 and -3.029 eÅ ⁻³	
R.M.S. deviation from mean	0.220 eÅ ⁻³		0.190 eÅ ⁻³	

X-Ray Detailed Procedure for complex 2:

The X-ray intensity data were measured with a Bruker APEX DUO, a total of 136 frames were collected for a total exposure time of 1.51 hours. The frames were integrated with the Bruker SAINT software package using a narrow-frame algorithm. The integration of the data using a triclinic unit cell yielded a total of 47407 reflections to a maximum θ angle of 69.70° (0.82 Å resolution), of which 10354 were independent (average redundancy 4.579, completeness = 97.1%, R_{int} = 3.00%, R_{sig} = 2.43%) and 9518

(91.93%) were greater than $2\sigma(F^2)$. The final cell constants of $a = 8.7490(2) \text{ \AA}$, $b = 16.2451(4) \text{ \AA}$, $c = 21.1497(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.1510(10)^\circ$, $\beta = 94.4650(10)^\circ$, $\gamma = 102.1170(10)^\circ$, volume = $2823.24(11) \text{ \AA}^3$, are based upon the refinement of the XYZ-centroids of 9804 reflections above $20 \sigma(I)$ with $6.231^\circ < 2\theta < 138.2^\circ$. Data were corrected for absorption effects using the multi-scan method (SADABS). The ratio of minimum to maximum apparent transmission was 0.675. The calculated minimum and maximum transmission coefficients (based on crystal size) are 0.1774 and 0.8225.

The structure was solved and refined using the Bruker SHELXTL Software Package, using the space group P -1, with $Z = 4$ for the formula unit, $C_{32.50}H_{27}IrN_4O_{2.50}S$. The final anisotropic full-matrix least-squares refinement on F^2 with 638 variables converged at $R1 = 5.27\%$, for the observed data and $wR2 = 12.88\%$ for all data. The goodness-of-fit was 1.266. The largest peak in the final difference electron density synthesis was $3.216 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ and the largest hole was $-3.029 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ with an RMS deviation of $0.190 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. On the basis of the final model, the calculated density was 1.736 g/cm^3 and $F(000)$, 1452 e^- .

General Procedures for Photophysical Characterization:

All samples were prepared in either HPLC or spectroscopic grade solvent with concentrations on the order of $25 \mu\text{M}$. Absorption spectra were recorded at room temperature in a 1.0 cm capped quartz cuvette, using a Shimadzu UV-1800 double beam spectrophotometer. Molar absorptivity determination was verified by linear least squares fit of values obtained from at least three independent solutions at varying concentrations with absorptions ranging from (0.01-1.6 a.u.). Steady-state emission spectra were

obtained by exciting at the longest wavelength absorption maxima using a Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer equipped with double monochromators and a photomultiplier tube detector (Hamamatsu model R955). Emission quantum yields were determined using the optically dilute method.²¹⁶ A stock solution for each complex with an absorbance of ca. 0.5 was prepared and then four dilutions were obtained with dilution factors of 40, 20, 13.3 and 10 resulting in optical dilution absorbances of ca. 0.013, 0.025, 0.038 and 0.05, respectively. The Beer-Lambert law was assumed to remain linear at the concentrations of the solutions. The emission spectra were then measured after the solutions were rigorously degassed with solvent-saturated nitrogen gas (N₂) for 20 minutes prior to spectrum acquisition using septa-sealed quartz cells from Starna. For each sample, linearity between absorption and emission intensity was verified through linear regression analysis and additional measurements were acquired until the Pearson regression factor (R²) for the linear fit of the data set surpassed 0.9. Individual relative quantum yield values were calculated for each solution and the values reported represent slope obtained from the linear fit of these results. The equation $\Phi_s = \Phi_r(A_r/A_s)(I_s/I_r)(n_s/n_r)^2$ was used to calculate the relative quantum yield of the sample, where Φ_r is the absolute quantum yield of the reference, n is the refractive index of the solvent, A is the absorbance at the excitation wavelength, and I is the integrated area under the corrected emission curve. The subscripts s and r refer to the sample and reference, respectively. For the phosphorescent samples, a solution of [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ in ACN ($\Phi_r = 0.095$)²⁰ was used as the external reference, while to determine fluorescence quantum yield Quinine bisulfate in 0.1N HCl ($\Phi_r = 0.54$).¹⁷⁷ The experimental uncertainty in the emission quantum yields is conservatively estimated to be 10%, though we have found that

statistically we can reproduce PLQYs to 3% relative error. Absolute quantum yield method was used to determine the quantum yield of solid sample (thin films and powder) using a Hamamatsu Photonics absolute PL quantum yield measurement system (C9920-02) equipped with a L9799-01 CW xenon light source (150 W), monochromator, C7473 photonic multichannel analyzer, and integrating sphere and employing U6039-05 PLQY measurement software (Hamamatsu Photonics, Ltd., Shizuoka, Japan)

Time-resolved excited-state lifetime measurements were determined using the time-correlated single photon counting (TCSPC) option of the Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer. A pulsed NanoLED at 341 nm, (pulse duration < 1 ns; fwhm = 14 nm), mounted directly on the sample chamber at 90° to the emission monochromator, was used to excite the samples and photons were collected using a FluoroHub single-photon-counting detector from Horiba Jobin Yvon. The luminescence lifetimes were obtained using the commercially available Horiba Jobin Yvon Decay Analysis Software version 6.4.1, included within the spectrofluorometer. Lifetimes were determined through an assessment of the goodness of its mono exponential fit by minimizing the chi-squared function (χ^2) and by visual inspection of the weighted residuals.

Miscellaneous Photophysical Measurements:

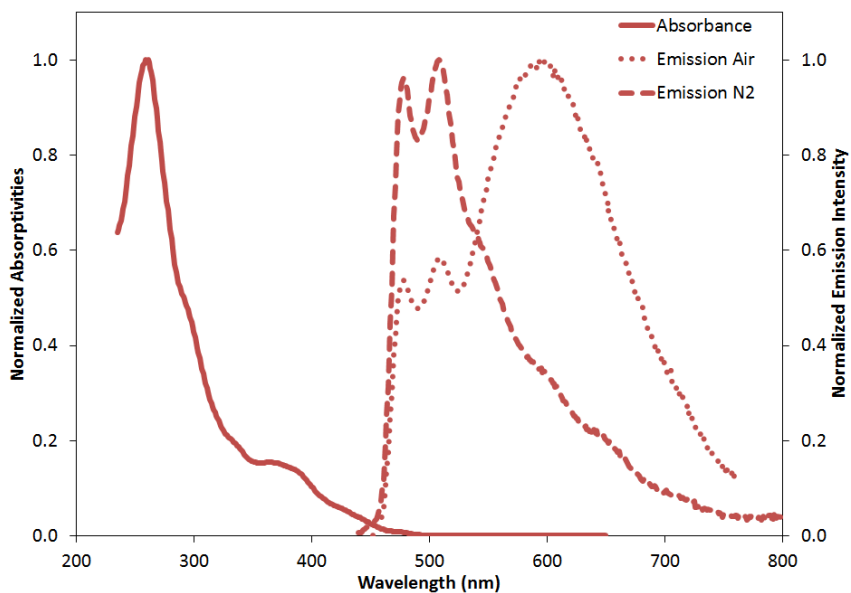


Figure A- 74 Absorption spectra (solid line), deaerated (dashed line) and aerated (dotted line) 298 K emission spectra respectively of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pythdo})]$ (**86**) in ACN.

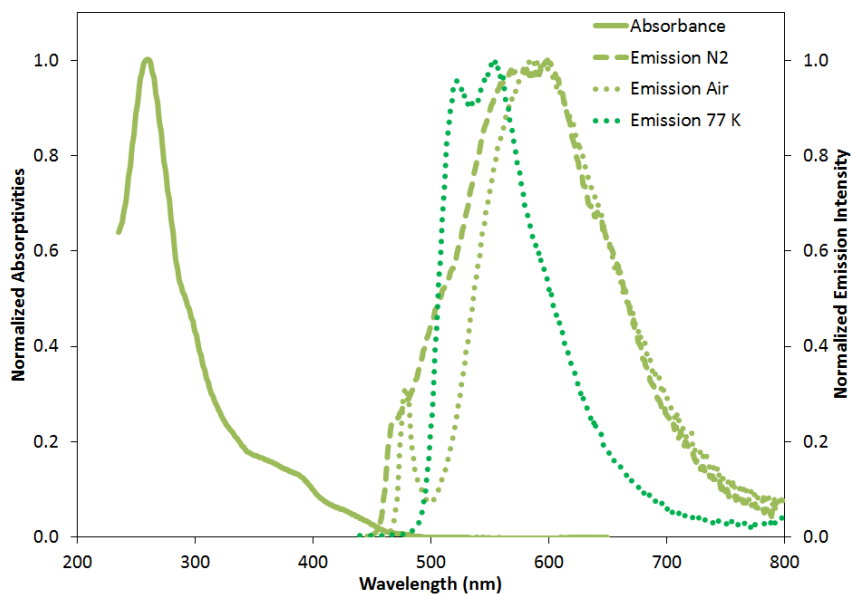


Figure A- 75 Absorption spectra (solid line), deaerated (dashed line), aerated (dotted line) 298 K and 77 K (dark green dotted line) emission spectra respectively of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pythdo})]$ (**86**) in MeOH/EtOH (1/1).

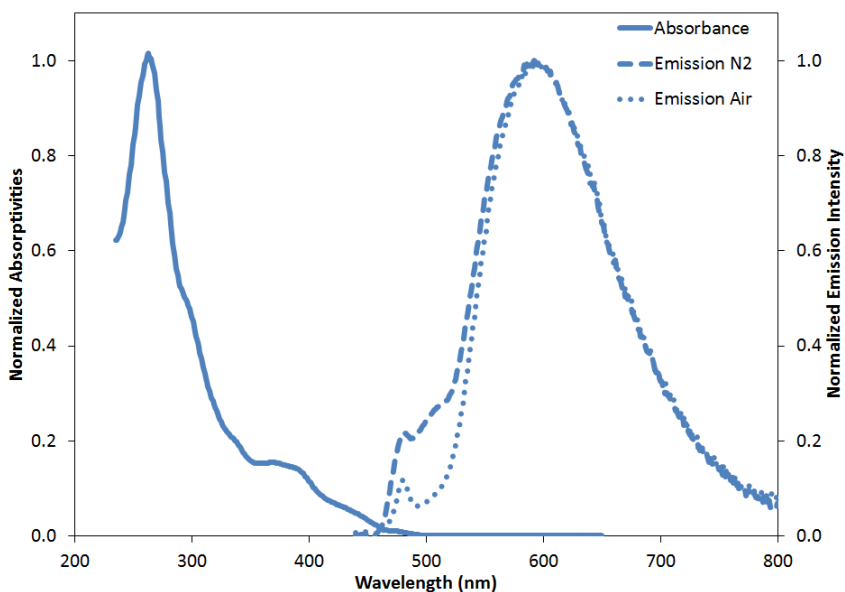


Figure A- 76 Absorption spectra (solid line), deaerated (dashed line) and aerated (dotted line) 298 K emission spectra respectively of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pythdo})]$ (**86**) in DCM.

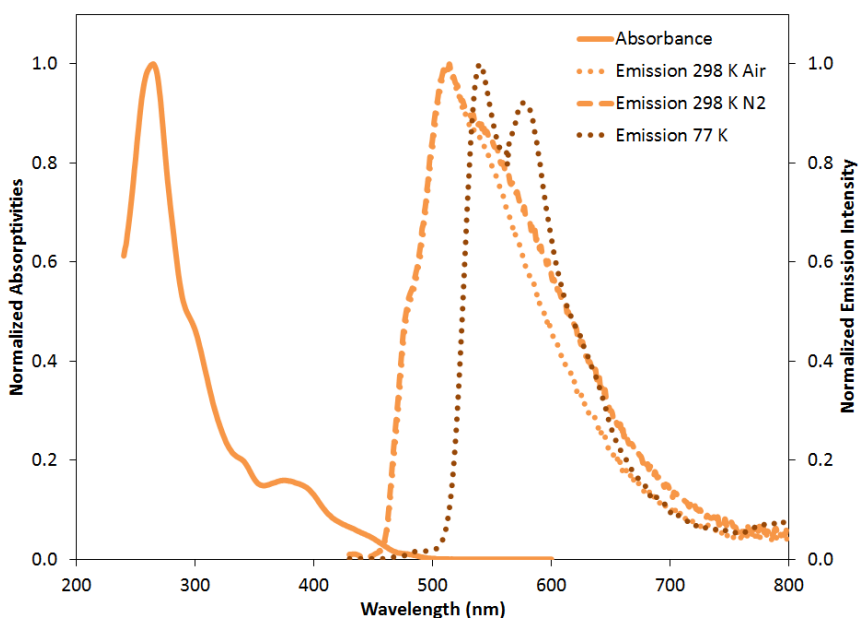


Figure A- 77 Absorption spectra (solid line, orange), deaerated (dashed line, orange), aerated (dotted line orange) 298 K and 77K (dashed line, brown) emission spectra respectively of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pythdo})]$ (**86**) in 2-MeTHF.

Tableau A- 45. Photophysical properties of complex **86** in deaerated 2-MeTHF solutions.

Emission		τ_e	
77 K (nm) ^a	298 K (nm) ^a	77 K (μ s)	298 K (ns)
470 [0.006]	514 [1.00]	-	1.72 x 10 ³ [84%]
485 [0.016]		-	925 [16%]
540 [1.00]		2.83 [28%]	-
		8.60 [72%]	
576 [0.92]		-	-
600 [0.65]	600 [0.57]	1.97 [18%]	820 [35%]
		8.12 [82%]	1.16 x 10 ³ [65%]

^a Values in brackets refer to the relative intensity of the emission to λ_{max} .

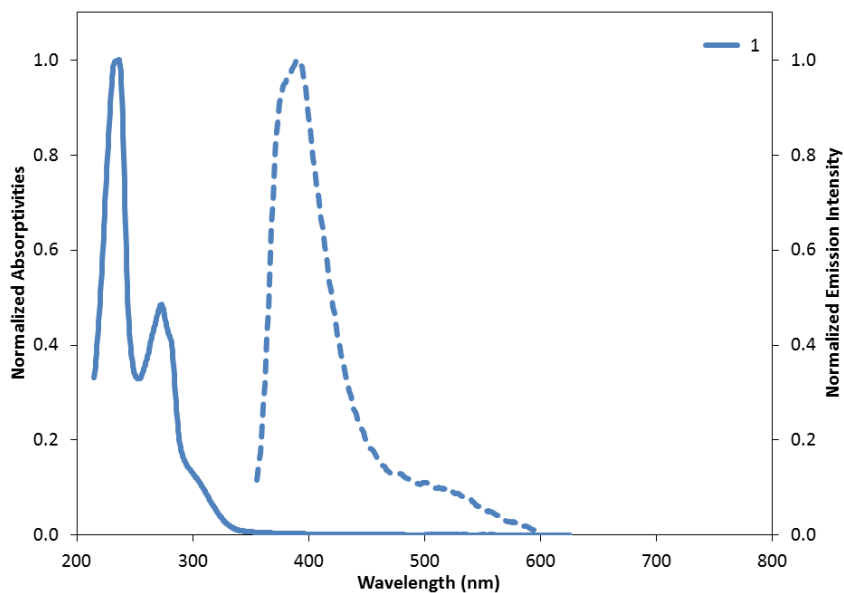


Figure A- 78. Absorption spectra (ACN; solid line), 298 K emission (ACN; dashed line) spectra respectively of pythdo ligand **85**.

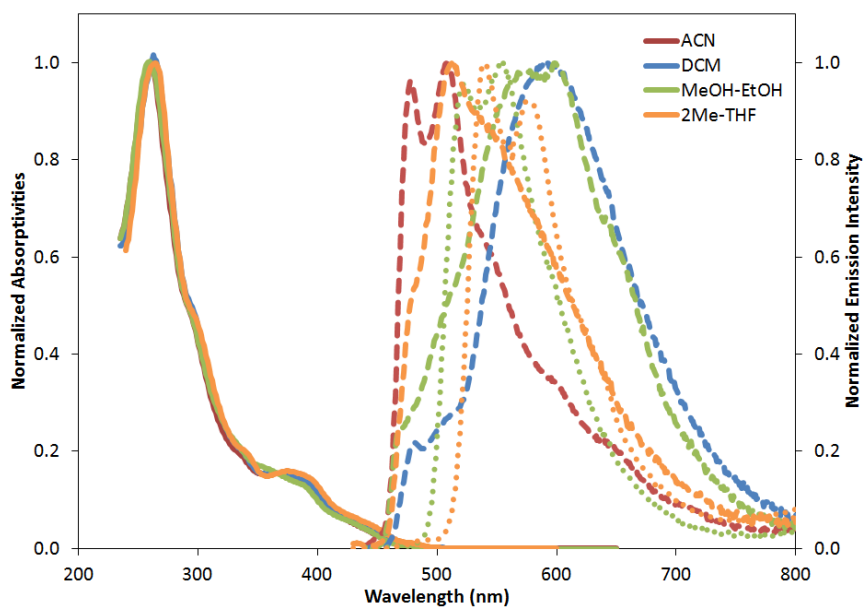


Figure A- 79. Solvent study, ACN (red), DCM (blue), 2-MeTHF (orange) and MeOH/EtOH (1/1) (green) on photophysical properties. Absorption spectra (solid line), 298 K deaerated emission (dashed line) and 77 K emission (dotted line) spectra, respectively, of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pythdo})]$ (**86**).

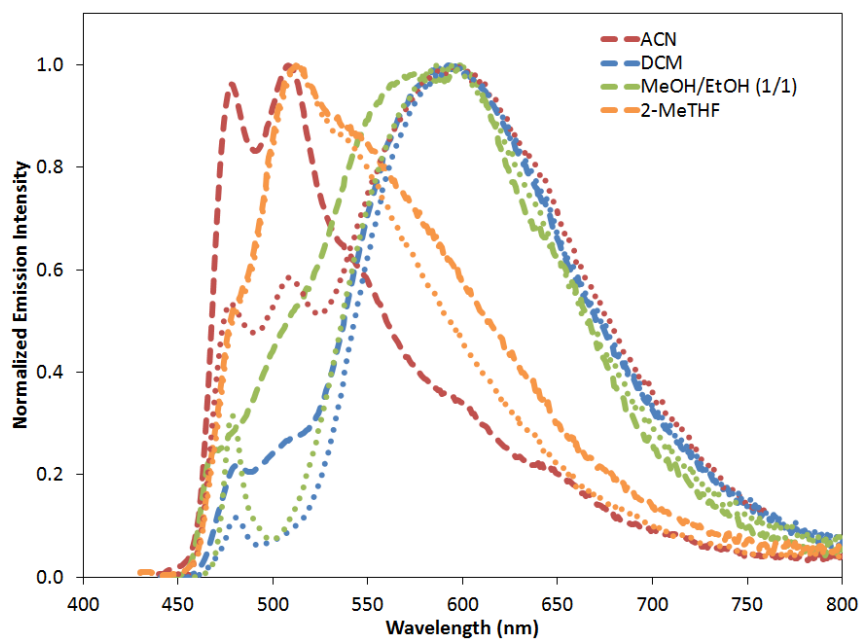


Figure A- 80. Solvent study, ACN (red), DCM (blue), 2-MeTHF (orange) and MeOH/EtOH (1/1) (green) on 298 K deaerated emission (dashed line) and aerated emission (dotted line) spectra, respectively, of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pythdo})]$ (**86**).

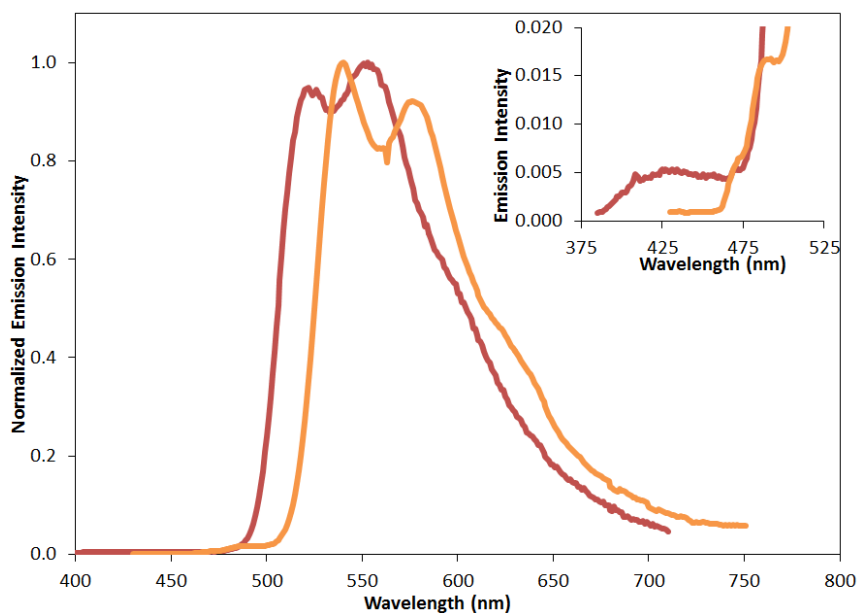


Figure A- 81. 77 K MeOH/EtOH (1/1) (red) and 2-MeTHF (orange) emission spectra of **86**. Inset: Magnification of the previous spectra

Tableau A- 46. Estimated Quantum Yields of isoabsorbing solutions (λ_{ex} : 390 nm) of **86**.

Solvent	Integrated Emission	Normalized Integration	Estimated QY (%) ^a
ACN (N ₂)	230629226	1	(1.8) ^b
ACN (Air)	39013833.25	0.17	0.30
MeOH/EtOH (N ₂)	49204046.61	0.21	0.37
DCM (N ₂)	83269350.71	0.36	0.65

^a Calculated relative to the photoluminescent quantum yield (PLQY) measured in ACN under nitrogen. ^b Experimentally determined PLQY.

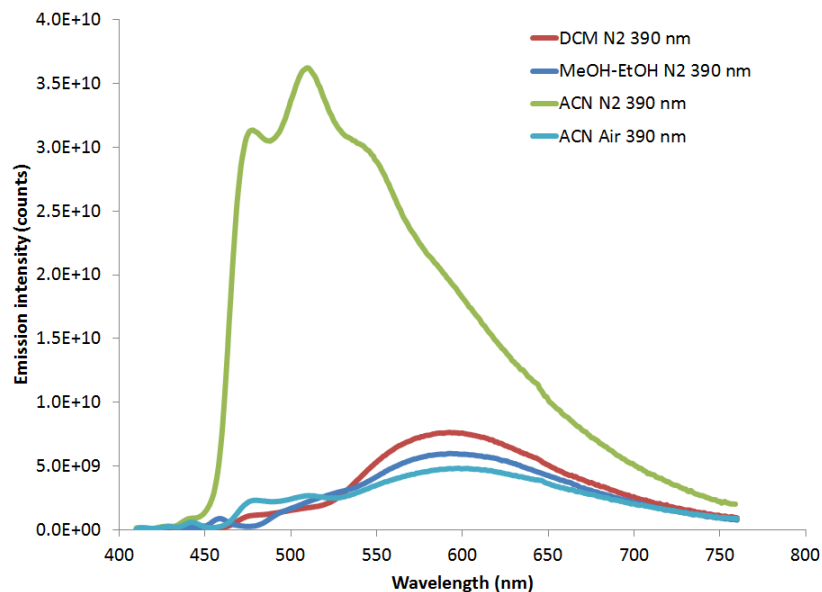


Figure A- 82. Emission spectra of isoabsorbing solutions ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$) of **86** in DCM (red), MeOH/EtOH (dark blue), ACN (green), aerated ACN (light blue).

Procedure for Measurement of O₂ Quenching:

In addition to the detailed procedure previously outlined in the “**General Procedures for Photophysical Characterization**” section, the sample were degassed for 10 min with the appropriate gas by bubbling the solvent saturated gas directly inside the solution, using a septum sealed cuvette. These gases (20% O₂/80% N₂, 50% O₂/50% N₂, 100% O₂) were directly purchased from Praxair Canada. The same solution of **86** was used for all measurements and between each measurement, the solution was saturated with the 100% N₂ gas and emission was measured to ensure the reproducibility of the measurements.

General Procedures for Electrochemical Characterization :

Cyclic voltammetry measurements were performed on an Electrochemical Analyzer potentiostat model 600D from CH Instruments. Solutions for cyclic voltammetry were prepared in ACN and degassed with ACN-saturated nitrogen bubbling for ca. 15 min prior to scanning. Tetra(*n*-butyl)ammoniumhexafluorophosphate (TBAPF₆; ca. 0.1 M in ACN) was used as the supporting electrolyte. It was recrystallized twice from EtOH and dried under vacuum prior to use. A non-aqueous Ag/Ag⁺ electrode (silver wire in a solution of 0.1 M AgNO₃ in ACN) was used as the pseudoreference electrode; a glassy-

carbon electrode was used for the working electrode and a Pt electrode was used as the counter electrode. The redox potentials are reported relative to a saturated calomel (SCE) electrode with a ferrocenium/ferrocene (Fc^+/Fc) redox couple as an internal reference (0.40 V vs SCE).⁹⁵

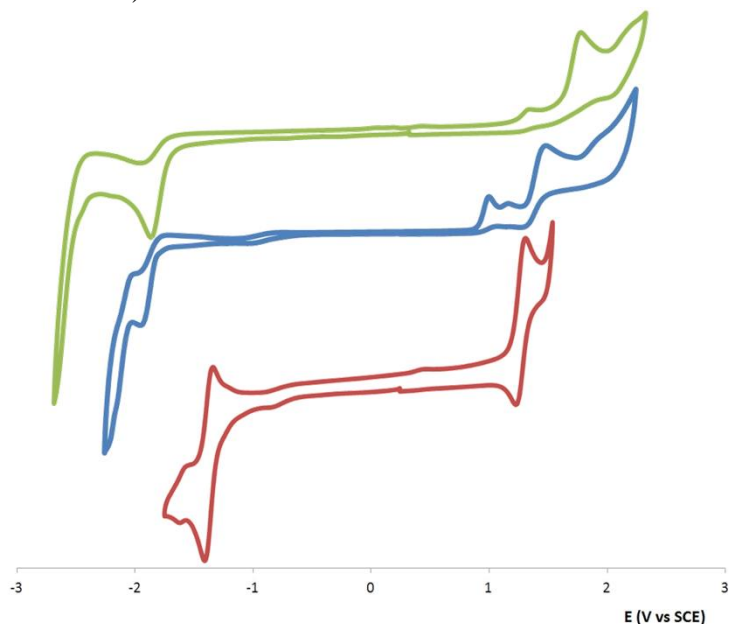


Figure A- 83. Cyclic voltammograms of pythdo (85) (green), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pythdo})]$ (86) (blue) and $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (1) (red) in ACN with 0.1 M NBu_4PF_6 ; potentials vs SCE.

General Procedures for Thin Film Measurements:

Stock solutions of 2 (7.64 mg, in 2.5 mL of ACN, 4.32×10^{-3} M) and PMMA (40.7 mg, in 4.0 mL of ACN) were obtained after stirring overnight or until complete dissolution was observed. Different volumes of these stock solutions were combined according to Tableau A- 47 and stored in glass vials and were homogenized by manual agitation. The final solutions were spin coated on a quartz substrate and heated at ca. 100°C for 15 min to remove excess of solvent. The quartz substrates were maintained in the excitation beam by a home-made holder and the emission signal was acquired as usual.

Tableau A- 47. **Preparation of PMMA doped films of 86**

Amount of complex (μL)	800	165	215
Calculate weight of complex (mg)	2.44	0.50	0.66
Amount of PMMA (μL)	25	25	50
Calculate weight of PMMA (mg)	0.25	0.25	0.51
% (w/w) of PMMA	90	50	33

Calculation Methodology:

Density Functional Theory (DFT) Calculations. Calculations were performed with Gaussian 09²¹⁷ at the Université de Sherbrooke with Mammouth super computer supported by le Réseau Québécois de Calculs de Haute Performances and Compute Canada. The DFT^{218,220} and TD-DFT²³⁴⁻²³⁶ were calculated with the B3LYP method; excited-state triplet geometries were calculated using the unrestricted B3LYP method (UB3LYP).²²²⁻²²⁴ The 6-31G*²⁵⁸ basis set was used for C, H and N directly linked to the Iridium atom while the other C, H, N and F atoms were undertaken with 3-21G* basis set,²²⁵⁻²³⁰ and the VDZ (valence double ζ) with SBKJC effective core potential basis set^{229,231-233} was used for Iridium. The predicted phosphorescence wavelengths were obtained by energy differences between the Triplet and Singlet optimized states.^{18,23} The energy, oscillator strength and related MO contributions for the 100 lowest singlet-singlet and 5 lowest singlet-triplet excitations were obtained from the TD-DFT/Singlets and the TD-DFT/Triplets output files, respectively. The calculated absorption spectra were visualized with GaussSum 2.1 (fwhm: 1000 cm^{-1}).²³⁷ All calculations were performed in acetonitrile solution through use of the polarized continuum (PCM) solvation model as implemented in Gaussian 09.

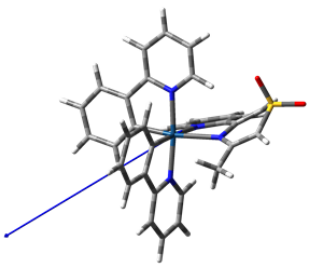
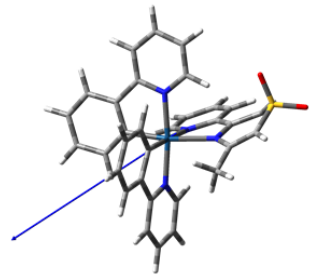
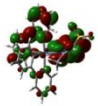
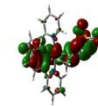
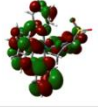
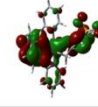
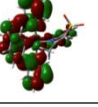

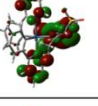
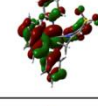
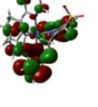
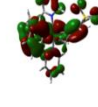
	Singlet State (S_0)	Triplet State (T_1)
		
Scaling Factor	1	1
Magnitude of dipole (D)	14.0121	9.2997

Figure A- 84. **Visualization and magnitude of the dipole moment in the singlet and triplet state of complex 86.**

Tableau A- 48 . **Quantification of the molecular orbital coefficients of 2^a.**

Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization	Orbitals Energy (eV)	Molecular sections	Contribution (%)	Visualization
LUMO -1.74	Ir	1.9%		HOMO -5.42	Ir	31.2%	
	ppy	28.0%			ppy	17.6%	
	pythdo	70.1%			pythdo	51.2%	
LUMO+1 -1.63	Ir	3.4%		HOMO-1 -5.6	Ir	34.1%	
	ppy	73.8%			ppy	35.0%	
	pythdo	22.8%			pythdo	30.8%	
LUMO+2 -1.5	Ir	4.9%		HOMO-2 -6.19	Ir	21.2%	
	ppy	85.4%			ppy	73.3%	
	pythdo	9.7%			pythdo	5.5%	
LUMO+3 -1.23	Ir	3.6%		HOMO-3 -6.27	Ir	54.2%	
	ppy	27.0%			ppy	37.2%	
	pythdo	69.4%			pythdo	8.6%	
LUMO+4 -1.02	Ir	7.3%		HOMO-4 -6.52	Ir	34.1%	
	ppy	70.2%			ppy	41.0%	
	pythdo	22.5%			pythdo	25.0%	

^a The different categories indicate the total of orbital contributions (in %) situated on atom(s) composing the metal center, the cyclometallating ligands (ppy) and the ancillary ligand (pythdo).

Tableau A- 49. Energy and composition of TD-DFT calculated singlet-singlet transitions of 86 [Ir(ppy)₂(pythdo)]:

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
1	24265.4	412.1	0.0337	Singlet-A	HOMO->LUMO (77%), HOMO->L+1 (12%)
2	24774.3	403.6	0.0338	Singlet-A	HOMO->LUMO (17%), HOMO->L+1 (71%)
3	25851.9	386.8	0.0389	Singlet-A	HOMO->L+2 (84%)
4	25932.5	385.6	0.0385	Singlet-A	H-1->LUMO (86%)
5	26761.7	373.7	0.0374	Singlet-A	H-1->L+1 (81%), HOMO->L+1 (10%)
6	27632.7	361.9	0.0292	Singlet-A	H-1->L+2 (84%)
7	28532.1	350.5	0.0103	Singlet-A	HOMO->L+3 (96%)
8	30031.5	333.0	0.0311	Singlet-A	H-1->L+3 (57%), HOMO->L+4 (38%)
9	30108.9	332.1	0.0817	Singlet-A	H-3->LUMO (36%), H-2->LUMO (38%)
10	30419.4	328.7	0.0353	Singlet-A	H-1->L+3 (35%), HOMO->L+4 (47%) H-3->L+1 (38%), H-2->L+1 (30%), HOMO->L+5 (11%)
11	30623.5	326.5	0.0866	Singlet-A	HOMO->L+5 (81%)
12	30791.2	324.8	0.0199	Singlet-A	H-3->LUMO (41%), H-2->LUMO (40%)
13	31361.5	318.9	0.0298	Singlet-A	H-3->L+1 (14%), H-1->L+4 (59%)
14	31755.9	314.9	0.0405	Singlet-A	
15	32101.9	311.5	0.0146	Singlet-A	H-3->L+1 (25%), H-2->L+1 (38%), H-1->L+4 (20%)
16	32197.1	310.6	0.0171	Singlet-A	H-3->L+2 (24%), H-2->L+2 (43%), H-1->L+4 (10%)
17	32295.5	309.6	0.0045	Singlet-A	H-1->L+5 (79%)
18	32890.7	304.0	0.1244	Singlet-A	H-3->L+2 (52%), H-2->L+2 (24%)
19	33102.0	302.1	0.0081	Singlet-A	H-4->LUMO (69%)
20	34136.8	292.9	0.0066	Singlet-A	H-5->L+1 (11%), H-4->L+1 (60%)
21	34326.4	291.3	0.0600	Singlet-A	H-3->L+3 (33%), H-2->L+3 (32%)
22	34649.8	288.6	0.0012	Singlet-A	H-5->LUMO (70%)
23	34675.6	288.4	0.1096	Singlet-A	H-5->L+2 (13%), H-4->L+2 (63%) H-6->L+1 (10%), H-5->L+1 (25%), H-4->L+1 (10%), H-2->L+3 (17%)
24	35121.7	284.7	0.1517	Singlet-A	H-6->LUMO (64%)
25	35462.0	282.0	0.1316	Singlet-A	H-5->L+1 (41%), H-3->L+3 (23%)
26	35604.8	280.9	0.2604	Singlet-A	H-7->LUMO (39%), H-3->L+3 (11%), H-2->L+3 (25%)
27	35808.8	279.3	0.0471	Singlet-A	H-7->LUMO (23%), H-6->L+1 (17%), H-3->L+4 (24%)
28	36128.2	276.8	0.0776	Singlet-A	
29	36196.0	276.3	0.0543	Singlet-A	H-5->L+2 (35%), H-2->L+3 (10%), H-2->L+4 (21%)
30	36284.7	275.6	0.0028	Singlet-A	H-6->L+1 (37%), H-5->L+2 (10%), H-2->L+4 (20%)
31	36544.4	273.6	0.0681	Singlet-A	H-7->L+1 (63%), H-5->L+2 (10%) H-7->L+2 (18%), H-6->L+1 (12%), H-6->L+2 (20%), H-2->L+5 (13%)
32	36821.9	271.6	0.0752	Singlet-A	HOMO->L+6 (15%), HOMO->L+9 (21%)
33	37110.6	269.5	0.0772	Singlet-A	H-6->L+2 (47%), H-3->L+5 (11%)
34	37322.8	267.9	0.1980	Singlet-A	H-4->L+3 (33%)
35	37467.1	266.9	0.0312	Singlet-A	
36	37597.8	266.0	0.0683	Singlet-A	H-7->L+2 (14%), H-4->L+3 (38%), H-3->L+4 (13%) H-7->L+2 (21%), H-6->L+2 (12%), H-3->L+5 (40%), H-2->L+4 (10%)
37	37746.2	264.9	0.0928	Singlet-A	
38	37859.1	264.1	0.2480	Singlet-A	H-7->L+2 (17%), H-3->L+5 (21%), H-2->L+5 (46%)
39	38500.3	259.7	0.1959	Singlet-A	H-1->L+7 (14%), HOMO->L+7 (34%)
40	38793.1	257.8	0.0212	Singlet-A	H-5->L+3 (63%), H-4->L+3 (11%) H-5->L+3 (16%), H-1->L+6 (16%), H-1->L+9 (16%)
41	39184.3	255.2	0.0759	Singlet-A	HOMO->L+6 (21%)
42	39324.6	254.3	0.1613	Singlet-A	H-4->L+4 (53%) H-4->L+4 (16%), H-1->L+9 (16%), HOMO->L+6 (17%), HOMO->L+7 (14%)
43	39389.2	253.9	0.0301	Singlet-A	
44	39677.9	252.0	0.0184	Singlet-A	H-7->L+3 (11%), H-6->L+3 (42%), H-4->L+5 (21%)
45	39689.2	252.0	0.0094	Singlet-A	H-6->L+3 (17%), H-5->L+5 (10%), H-4->L+5 (55%)
46	39973.9	250.2	0.0044	Singlet-A	H-8->LUMO (81%)
47	40069.9	249.6	0.0024	Singlet-A	H-7->L+3 (72%), H-6->L+3 (12%) H-3->L+9 (12%), H-1->L+6 (12%), H-1->L+7 (13%), HOMO->L+7 (16%)
48	40357.0	247.8	0.0838	Singlet-A	
49	40539.3	246.7	0.0096	Singlet-A	H-8->L+1 (31%), H-5->L+4 (35%)
50	40671.6	245.9	0.0360	Singlet-A	H-8->L+1 (23%), H-5->L+4 (46%)

No.	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Symmetry	Major contributions
51	40974.1	244.1	0.0025	Singlet-A	H-9->LUMO (62%)
52	40982.9	244.0	0.0086	Singlet-A	H-5->L+5 (63%), H-4->L+5 (12%)
53	41160.4	243.0	0.0557	Singlet-A	H-3->L+9 (10%), H-1->L+7 (36%) H-5->L+5 (10%), H-3->L+9 (14%), H-1->L+6 (15%), H-
54	41262.8	242.3	0.0488	Singlet-A	1->L+9 (13%)
55	41393.5	241.6	0.0033	Singlet-A	H-6->L+4 (68%)
56	41455.6	241.2	0.0076	Singlet-A	H-11->LUMO (22%), H-8->L+2 (16%) H-7->L+4 (35%), H-6->L+5 (17%), HOMO->L+8
57	41574.9	240.5	0.0141	Singlet-A	(16%)
58	41770.9	239.4	0.0193	Singlet-A	H-10->LUMO (14%), H-6->L+5 (57%) H-10->LUMO (12%), H-7->L+4 (11%), HOMO->L+8
59	41873.4	238.8	0.0137	Singlet-A	(39%) H-10->LUMO (13%), H-7->L+4 (40%), H-6->L+5
60	41887.1	238.7	0.0120	Singlet-A	(20%)
61	42149.2	237.3	0.0084	Singlet-A	H-7->L+5 (90%) H-11->LUMO (38%), H-10->LUMO (20%), H-8->L+2
62	42241.2	236.7	0.0360	Singlet-A	(12%)
63	42545.2	235.0	0.0317	Singlet-A	H-11->L+1 (46%), H-8->L+2 (26%)
64	43126.8	231.9	0.0169	Singlet-A	H-11->L+2 (70%), H-8->L+1 (11%)
65	43226.8	231.3	0.0733	Singlet-A	HOMO->L+10 (28%)
66	43317.1	230.9	0.0176	Singlet-A	H-1->L+8 (44%)
67	43438.1	230.2	0.0025	Singlet-A	H-9->L+1 (52%), H-8->L+1 (11%)
68	43839.8	228.1	0.0378	Singlet-A	H-10->L+1 (20%), H-3->L+6 (10%)
69	44018.8	227.2	0.0415	Singlet-A	H-10->L+1 (25%), H-3->L+7 (11%), H-1->L+8 (11%)
70	44343.1	225.5	0.0129	Singlet-A	H-13->LUMO (32%), H-12->LUMO (33%)
71	44462.4	224.9	0.0024	Singlet-A	H-8->L+3 (51%)
72	44543.1	224.5	0.0056	Singlet-A	H-9->L+2 (43%), H-8->L+2 (13%), H-8->L+3 (13%) H-13->LUMO (20%), H-12->LUMO (31%), H-12-
73	44692.3	223.8	0.0285	Singlet-A	>L+1 (10%)
74	44810.1	223.2	0.0047	Singlet-A	H-13->L+1 (13%), HOMO->L+11 (14%)
75	44998.0	222.2	0.0061	Singlet-A	H-10->L+2 (35%), H-9->L+2 (14%)
76	45016.5	222.1	0.0055	Singlet-A	H-13->LUMO (28%), H-13->L+1 (29%)
77	45232.7	221.1	0.0850	Singlet-A	H-1->L+10 (24%), HOMO->L+10 (12%) H-13->L+2 (12%), H-3->L+6 (14%), H-3->L+7 (10%), H-2->L+6 (12%), H-2->L+7 (10%), HOMO->L+11
78	45567.4	219.5	0.0125	Singlet-A	(13%) H-3->L+6 (11%), H-2->L+6 (13%), HOMO->L+11
79	45764.2	218.5	0.0366	Singlet-A	(15%), HOMO->L+12 (17%)
80	45910.2	217.8	0.0408	Singlet-A	H-13->L+2 (16%), HOMO->L+12 (14%)
81	46011.0	217.3	0.0487	Singlet-A	H-11->L+3 (41%), H-10->L+3 (12%) H-2->L+6 (11%), HOMO->L+10 (15%), HOMO-
82	46115.9	216.8	0.0793	Singlet-A	>L+12 (17%)
83	46127.2	216.8	0.0170	Singlet-A	H-11->L+3 (10%), H-8->L+4 (38%)
84	46278.8	216.1	0.0016	Singlet-A	H-9->L+3 (57%), H-8->L+3 (12%) H-13->L+1 (10%), H-12->L+1 (27%), H-1->L+11
85	46382.8	215.6	0.0228	Singlet-A	(10%) H-13->L+2 (17%), H-12->L+1 (21%), H-1->L+11
86	46546.6	214.8	0.0070	Singlet-A	(18%)
87	46732.9	214.0	0.1272	Singlet-A	H-3->L+6 (13%), H-3->L+7 (12%), H-2->L+7 (13%)
88	46855.5	213.4	0.0482	Singlet-A	H-11->L+3 (15%), H-10->L+3 (19%) H-10->L+3 (19%), H-3->L+8 (10%), H-2->L+6 (14%),
89	46933.7	213.1	0.0065	Singlet-A	H-2->L+8 (10%)
90	46999.9	212.8	0.0044	Singlet-A	H-8->L+5 (70%)
91	47114.4	212.2	0.1021	Singlet-A	H-14->LUMO (23%)
92	47268.4	211.6	0.0267	Singlet-A	H-14->LUMO (41%), H-1->L+11 (11%)
93	47349.1	211.2	0.0348	Singlet-A	H-3->L+8 (12%), H-1->L+12 (22%)
94	47585.4	210.1	0.0028	Singlet-A	H-13->L+2 (18%), H-12->L+2 (59%)
95	47660.4	209.8	0.0184	Singlet-A	H-11->L+4 (46%), H-10->L+4 (12%)
96	47731.4	209.5	0.0511	Singlet-A	H-4->L+6 (14%), H-2->L+9 (15%)
97	47933.9	208.6	0.0360	Singlet-A	H-14->L+1 (25%) H-16->LUMO (16%), H-4->L+7 (13%), H-2->L+8
98	48118.6	207.8	0.0621	Singlet-A	(13%) H-15->LUMO (37%), H-15->L+1 (13%), H-11->L+4
99	48218.6	207.4	0.0052	Singlet-A	(10%)
100	48252.5	207.2	0.0040	Singlet-A	H-17->LUMO (32%)

ANNEXE 5: COORDONNÉES DE DIFFRACTION DES RAYONS-X

Complexe 10a

Atomes	Coordonnées		
1 C1	10.4553	14.0451	34.0906
2 H1	11.0784	14.5285	34.6206
3 C2	10.0409	14.582	32.8741
4 C3	9.1434	13.8517	32.1302
5 H3	8.8517	14.1774	31.2872
6 C4	8.6623	12.6406	32.6027
7 H4	8.0263	12.1495	32.0982
8 C5	9.1208	12.1495	33.8224
9 C6	8.6462	10.8773	34.4003
10 C7	7.7583	10.0351	33.7937
11 H7	7.3429	10.2819	32.9763
12 C8	7.4753	8.8418	34.3748
13 H8	6.8974	8.2311	33.9309
14 C9	8.0349	8.4907	35.6391
15 C10	8.8894	9.4295	36.166
16 H10	9.2758	9.226	37.0089
17 C11	10.5586	15.8949	32.4686
18 C12	11.8812	16.2791	32.7368
19 H12	12.457	15.6811	33.1966
20 C13	12.3505	17.4953	32.3473
21 H13	13.2566	17.7192	32.5229
22 C14	11.5358	18.4265	31.6927
23 H14	11.863	19.2789	31.4309
24 C15	10.2304	18.0423	31.4405
25 H15	9.6524	18.653	30.9999
26 C16	9.7342	16.8007	31.8109
27 H16	8.8334	16.5691	31.6161
28 C17	7.8315	7.1676	36.2298
29 C18	7.6862	6.0048	35.4987
30 H18	7.6905	6.0455	34.5504
31 C19	7.5323	4.7682	36.1309
32 H19	7.4355	3.9794	35.6104
33 C20	7.5226	4.6868	37.523
34 H20	7.4193	3.837	37.938
35 C21	7.6518	5.8114	38.3212
36 H21	7.6561	5.758	39.2695
37 C22	7.7809	7.0276	37.6539

38 H22	7.838	7.8189	38.1807
39 C23	11.6413	13.6024	36.9993
40 C24	11.3066	14.7677	37.7018
41 H24	10.423	14.8618	38.037
42 C25	12.2429	15.8033	37.9253
43 H25	11.9921	16.592	38.3978
44 C26	13.5472	15.6455	37.4399
45 H26	14.1897	16.335	37.5581
46 C27	13.8873	14.4904	36.7982
47 H27	14.787	14.3784	36.5108
48 C28	12.9811	13.4701	36.5427
49 C29	13.2491	12.1851	35.9233
50 C30	14.5352	11.8696	35.4188
51 H30	15.2422	12.5057	35.4188
52 C31	14.7095	10.5898	34.9271
53 H31	15.5629	10.3226	34.6078
54 C32	13.6301	9.6764	34.8952
55 H32	13.7431	8.7934	34.5663
56 C33	12.4032	10.1191	35.3614
57 H33	11.6703	9.5135	35.3773
58 C34	10.6361	11.3684	38.3372
59 C35	11.6165	10.5262	38.8608
60 H35	12.2816	10.1878	38.2733
61 C36	11.6692	10.1649	40.1795
62 H36	12.3472	9.5746	40.4892
63 C37	10.719	10.6712	41.0671
64 H37	10.7491	10.4168	41.9834
65 C38	9.7407	11.5312	40.6297
66 H38	9.1154	11.8976	41.2459
67 C39	9.6718	11.8696	39.2663
68 C40	8.658	12.7322	38.6916
69 C41	7.6367	13.3301	39.3844
70 H41	7.556	13.2003	40.3231
71 C42	6.7263	14.1265	38.7139
72 H42	6.0095	14.5336	39.1865
73 C43	6.8586	14.3199	37.3729
74 H43	6.242	14.8593	36.894
75 C44	7.9133	13.7143	36.7343
76 H44	8.0263	13.867	35.802
77 Ir1	10.4405	12.1056	36.485

78 N1	10.0033	12.8772	34.5312
79 N2	9.2327	10.5872	35.6264
80 N3	12.2213	11.3582	35.786
81 N4	8.7861	12.923	37.3569
82 C45A	2.9273	6.7427	5.0767
83 C46A	2.2923	6.1829	3.9656
84 H46A	2.8035	5.9463	3.2025
85 C47A	0.9148	6.0302	3.9656
86 H47A	0.4821	5.6486	3.2057
87 C48A	0.1722	6.3864	5.0799
88 H48A	-0.7738	6.2618	5.0831
89 C49A	0.7964	6.9208	6.1942
90 H49A	0.2917	7.1727	6.9573
91 C50A	2.1847	7.0989	6.191
92 H50A	2.6119	7.4704	6.9541
93 C11A	4.5846	6.9767	5.048
94 C45B	3.0134	7.0989	5.677
95 C46B	3.7344	6.5544	4.6233
96 H46B	4.6793	6.6511	4.5914
97 C47B	3.0779	5.8674	3.6112
98 H47B	3.5665	5.4959	2.8896
99 C48B	1.6896	5.7249	3.6527
100 H48B	1.2398	5.2567	2.963
101 C49B	0.9686	6.2694	4.7095
102 H49B	0.0258	6.1727	4.7383
103 C50B	1.6304	6.9564	5.7217
104 H50B	1.1375	7.3279	6.4433
105 C11B	3.8367	7.8724	6.919
106 F1	5.8868	14.7143	0.0096
107 F2	6.1763	14.1494	2.1456
108 F3	4.1455	14.6863	1.4081
109 F4	5.2206	16.0628	2.7714
110 F5	6.9393	16.129	1.4145
111 F6	4.8709	16.6277	0.6514
112 P1	5.5704	15.4221	1.3822

Complexe 10g

Atomes	Coordonnées		
1 P1	2.3724	4.4281	3.2701
2 F1	3.0994	5.6899	3.8175
3 F2	1.0049	5.0354	3.7345
4 F6	1.5992	3.2181	2.7445
5 F4	2.145	5.1457	1.9189
6 F5	2.5908	3.7327	4.6809
7 F3	3.7269	3.8979	2.794
8 C55	4.991	8.775	0.7396
9 Cl1	4.3433	10.0975	1.6088
10 C56	5.5236	8.9197	-0.5678
11 H56	5.5336	9.797	-0.9318
12 C60	4.8814	7.5277	1.3205
13 H60	4.4959	7.3806	2.1781
14 C55	5.8948	6.7095	-0.7396
15 Cl1	6.5425	5.387	-1.6088
16 C56	5.3623	6.5648	0.5678
17 H56	5.3522	5.6875	0.9318
18 C60	6.0045	7.9568	-1.3205
19 H60	6.3899	8.1039	-2.1781
20 C1	0.7078	13.0587	1.5011
21 H1	1.3436	13.4723	2.0718
22 C2	0.8152	13.2752	0.1412
23 C3	-0.1298	12.6589	-0.6537
24 H3	-0.105	12.7849	-1.5943
25 C4	-1.0942	11.8794	-0.1107
26 H4	-1.7218	11.4422	-0.6741
27 C5	-1.166	11.717	1.2492
28 C6	-2.2323	10.9348	1.9335
29 C7	-3.1457	10.2127	1.2521
30 H7	-3.1285	10.1849	0.3014
31 C8	-4.1232	9.5028	1.9757
32 H8	-4.7674	8.9742	1.5186
33 C9	-4.1363	9.5806	3.3662
34 C10	-3.1754	10.3429	3.9544
35 H10	-3.1754	10.4086	4.9022
36 C11	1.8594	14.1654	-0.4295
37 C12	1.7389	15.5783	-0.2024

38 C13	2.6907	16.4455	-0.7746
39 C14	3.7171	15.9136	-1.5666
40 C15	3.808	14.5321	-1.7952
41 C16	2.8888	13.6814	-1.1779
42 C17	-5.1644	8.88	4.1888
43 C18	-5.196	7.4757	4.1698
44 C19	-6.092	6.7835	4.9837
45 C20	-6.894	7.5002	5.8544
46 C21	-6.9062	8.9005	5.8588
47 C22	-6.0178	9.6182	4.9983
48 C23	0.5623	16.121	0.5649
49 H23A	-0.0804	15.4002	0.7294
50 H23B	0.1318	16.83	0.0437
51 H23C	0.8707	16.4856	1.4196
52 C24	2.581	17.9016	-0.5343
53 H24A	3.4539	18.2549	-0.2621
54 H24B	1.9247	18.0686	0.1747
55 H24C	2.2909	18.347	-1.3584
56 C25	4.7719	16.8453	-2.1737
57 H25A	5.4765	17.0139	-1.5142
58 H25B	4.3509	17.6924	-2.4285
59 H25C	5.1621	16.4222	-2.9672
60 C26	4.9277	13.9891	-2.6673
61 H26A	4.6852	14.0927	-3.6108
62 H26B	5.0649	13.0398	-2.4678
63 H26C	5.7533	14.4842	-2.4853
64 C27	3.021	12.1744	-1.4123
65 H27A	3.7428	11.8182	-0.8532
66 H27B	3.2267	12.0069	-2.3557
67 H27C	2.1773	11.7323	-1.1793
68 C28	-4.2187	6.6711	3.3225
69 H28A	-3.7607	6.0131	3.8874
70 H28B	-3.5584	7.2753	2.9236
71 H28C	-4.7084	6.2055	2.612
72 C29	-6.1036	5.2636	4.9502
73 H29A	-5.3036	4.9207	5.4001
74 H29B	-6.1102	4.9585	4.0184
75 H29C	-6.9037	4.9328	5.4074
76 C30	-7.8554	6.7867	6.8226
77 H30A	-8.3053	6.0519	6.3538

78 H30B	-8.5241	7.4239	7.1487
79 H30C	-7.3494	6.4273	7.5811
80 C31	-7.7328	9.6887	6.8153
81 H31A	-7.3625	10.5921	6.8998
82 H31B	-7.7256	9.2504	7.6918
83 H31C	-8.6538	9.7417	6.4848
84 C32	-6.0749	11.0884	4.9517
85 H32A	-5.5326	11.4602	5.6782
86 H32B	-7.0049	11.3836	5.0536
87 H32C	-5.7276	11.402	4.0912
88 C33	2.0988	12.9449	5.2691
89 H33	2.329	12.0238	5.2807
90 C34	3.0403	13.897	5.6986
91 H34	3.882	13.6221	6.0437
92 C35	2.7196	15.2492	5.6098
93 H35	3.3656	15.8954	5.8689
94 C36	1.5372	15.6589	5.1715
95 H36	1.3444	16.5883	5.1264
96 C37	0.5701	14.7244	4.777
97 C38	-0.7516	15.0898	4.3358
98 C39	-1.2741	16.3522	4.3154
99 H39	-0.7699	17.0982	4.6154
100 C40	-2.624	16.5074	3.8233
101 H40	-3.0045	17.3769	3.7767
102 C41	-3.3499	15.4463	3.4273
103 H41	-4.2336	15.5612	3.0968
104 C42	-2.7867	14.1841	3.5088
105 H42	-3.2873	13.4314	3.2177
106 N3	-1.5248	13.9984	3.9995
107 C44	-2.0189	12.7162	6.8517
108 H44	-2.2895	13.5513	6.4892
109 C45	-2.462	12.3892	8.114
110 H45	-2.9993	12.9857	8.6222
111 C46	-2.0714	11.1063	8.6265
112 H46	-2.3952	10.8251	9.4753
113 C47	-1.2518	10.2882	7.9204
114 H47	-0.9584	9.464	8.2887
115 C48	-0.8448	10.6837	6.6377
116 C49	0.048	9.872	5.8005
117 C50	0.6265	8.6758	6.1514

118 H50	0.4529	8.2987	7.006
119 C51	1.4652	8.0171	5.2531
120 H51	1.8726	7.1918	5.4889
121 C52	1.6876	8.5703	4.0461
122 H52	2.2316	8.1261	3.4055
123 C53	1.1081	9.8041	3.7491
124 H53	1.303	10.2164	2.9148
125 N4	0.3035	10.4138	4.5833
126 lr1	-0.6554	12.1753	4.1664
127 N1	-0.2483	12.2958	2.0645
128 N2	-2.2365	11.0021	3.2788
129 C43	0.8306	13.3312	4.825
130 C54	-1.2215	11.9223	6.0917
131 Cl2	1.375	8.8688	0.1456
132 Cl3	-0.8957	8.455	-1.0643
133 C61	-0.0165	7.8337	0.3785
134 Cl2	-2.8442	6.6156	-0.1456
135 Cl3	-0.5735	7.0295	1.0643
136 C61	-1.4526	7.6508	-0.3785
137 Cl4	7.4896	6.9268	8.8886
138 Cl5	8.8382	4.898	7.8025
139 C62	8.6709	6.6806	7.6146
140 Cl4	10.783	4.9291	5.6709
141 Cl5	9.4344	6.9578	6.7571
142 C62	9.6017	5.1752	6.9449
143 H55	4.7052	9.5123	1.223

Complexe 78a

Atomes	Coordonnées		
1 C1	4.4719	12.8829	-2.0362
2 H1	3.727	13.0381	-1.499
3 C2	4.5587	13.4741	-3.2789
4 H2	3.8676	14.0125	-3.5891
5 C3	5.6619	13.2677	-4.0447
6 H3	5.7458	13.6696	-4.8791
7 C4	6.645	12.45	-3.5548
8 H4	7.4028	12.2995	-4.0725
9 C5	6.5529	11.8558	-2.3514
10 C6	7.5486	10.9714	-1.8142
11 C7	8.7722	10.6781	-2.4428
12 H7	8.9805	11.0443	-3.2723
13 C8	9.647	9.8465	-1.8109
14 H8	10.4809	9.6804	-2.1881
15 C9	9.319	9.2739	-0.6679
16 H9	9.9025	8.6595	-0.2841
17 C10	8.1288	9.5656	-0.0294
18 H10	7.937	9.187	0.7985
19 C11	9.3215	14.7759	1.468
20 H11A	9.6099	15.1436	2.3187
21 H11B	8.9453	15.5005	0.9438
22 C12	10.4935	14.2251	0.7609
23 C13	10.7651	12.9078	0.6385
24 H13	10.1399	12.3166	0.9895
25 C14	11.8704	12.3569	0.049
26 H14	12.0171	11.4399	-0.0033
27 C15	12.7501	13.2662	-0.4686
28 H15	13.5614	12.9822	-0.8214
29 C16	12.4477	14.6006	-0.4686
30 H16	13.0181	15.201	-0.8916
31 C17	11.3606	15.0412	0.1225
32 H17	11.1703	15.9536	0.0996
33 C18	8.1898	12.8922	2.7465
34 H18	8.6951	12.8969	3.5271
35 C19	7.2094	12.0109	2.4118
36 C20	6.6923	10.8193	2.9931
37 C21	6.994	10.27	4.2178

38 H21	7.6343	10.6579	4.7697
39 C22	6.3037	9.0955	4.6162
40 H22	6.4566	8.7371	5.4621
41 C23	5.4529	8.509	3.8128
42 H23	5.0348	7.7208	4.0774
43 C24	5.1748	9.0489	2.5816
44 H24	4.538	8.63	2.0493
45 C25	5.7842	10.1707	2.1032
46 C26	2.8712	6.886	-1.8729
47 H26A	1.9994	6.5524	-1.6133
48 H26B	3.5317	6.2576	-1.5447
49 C27	2.939	6.8922	-3.3736
50 C28	2.4188	7.9582	-4.0823
51 H28	2.0774	8.7014	-3.6414
52 C29	2.419	7.8883	-5.48
53 H29	2.1054	8.6362	-5.9356
54 C30	2.8045	6.8891	-6.2018
55 H30	2.6957	6.8612	-7.1244
56 C31	3.407	5.865	-5.4996
57 H31	3.7607	5.1467	-5.9732
58 C32	3.5168	5.8604	-4.1068
59 H32	3.9711	5.173	-3.674
60 C33	2.1492	9.0101	-0.6368
61 H33	1.2258	8.8984	-0.6434
62 C34	2.8497	10.0171	-0.0784
63 C35	2.65	11.2196	0.6826
64 C36	1.3516	11.6308	1.0875
65 H36	0.5984	11.1591	0.8148
66 C38	2.3314	13.4353	2.2044
67 H38	2.2456	14.222	2.6943
68 C39	3.6212	13.0055	1.8076
69 H39	4.3663	13.4958	2.0673
70 C37	1.2269	12.7386	1.8942
71 H37	0.3939	13.0071	2.2191
72 C40	3.7914	11.8527	1.032
73 N1	5.4544	12.0839	-1.5986
74 N2	7.2338	10.4143	-0.6221
75 N3	8.2816	13.7658	1.708
76 N4	7.402	13.4353	0.7577
77 N5	6.7448	12.3973	1.21

78 N6	3.0918	8.1862	-1.1904
79 N7	4.3566	8.6688	-1.0451
80 N8	4.1532	9.8294	-0.387
81 Ir1	5.4883	11.1197	0.3227
82 F1	0.8153	7.4198	1.7766
83 F2	2.3294	4.782	2.6175
84 P1	1.54	6.0792	2.1767
85 F3A	2.858	6.4826	1.1773
86 F4A	1.1161	5.1699	0.872
87 F5A	0.3353	5.7223	2.9262
88 F6A	2.2223	6.9155	3.3768
89 F3B	1.3762	5.7409	0.707
90 F4B	-0.0558	5.3065	2.2861
91 F5B	1.1938	6.4236	3.7736
92 F6B	2.8119	6.7929	2.2534

Complexe **79b**

Atomes	Coordonnées		
1 Cl1	9.2969	13.2698	7.7614
2 Cl2	9.203	11.4032	5.5577
3 Cl3	11.0757	13.4403	5.6296
4 C43	9.6197	12.8998	6.0797
5 H43	9.0008	13.486	5.6015
6 C1	2.0571	21.2499	2.7898
7 H1	1.6836	20.4547	2.485
8 C2	1.3909	22.4269	2.5819
9 H2	0.611	22.4245	2.074
10 C3	1.8483	23.616	3.1086
11 C4	3.0939	23.5488	3.7197
12 H4	3.4944	24.3319	4.0198
13 C5	3.7379	22.3717	3.8901
14 C6	5.0375	22.2348	4.6059
15 C7	5.7027	23.3686	5.1951
16 H7	5.3337	24.2214	5.1498
17 C8	6.8961	23.1476	5.8219
18 C9	7.3841	21.8744	5.8484
19 H9	8.1963	21.7207	6.2751
20 C10	6.7389	20.8103	5.2811
21 H10	7.0965	19.9527	5.303
22 C11	1.1441	24.9492	3.0477
23 C12	0.6239	25.0814	1.6254
24 H12A	1.353	25.3168	1.0409
25 H12B	-0.044	25.766	1.5926
26 H12C	0.2495	24.2454	1.3457
27 C13	0.0617	24.9324	3.6728
28 H13A	-0.4263	24.1325	3.4478
29 H13B	-0.4631	25.7011	3.4243
30 H13C	0.227	24.9517	4.6153
31 C14	1.7603	26.1407	3.204
32 H14A	2.5095	26.1936	2.596
33 H14B	2.077	26.2272	4.1026
34 H14C	1.1453	26.8494	3.0055
35 C15	7.6562	24.3367	6.4752
36 C16	6.9064	25.6195	6.5799
37 H16A	6.047	25.4561	6.9753

38 H16B	6.7887	25.9942	5.7046
39 H16C	7.3983	26.2344	7.1285
40 C17	7.8885	23.9956	7.9943
41 H17A	7.0395	23.9211	8.4382
42 H17B	8.4032	24.6946	8.4038
43 H17C	8.3606	23.1644	8.0662
44 C18	8.8412	24.6153	5.6265
45 H18A	8.5529	24.8988	4.7497
46 H18B	9.3718	23.8178	5.5374
47 H18C	9.3728	25.3072	6.0219
48 C19	2.4205	19.8782	6.2329
49 H19	2.0081	20.486	5.6609
50 C20	1.8587	19.6524	7.4676
51 C21	2.5908	18.8501	8.4069
52 H21	2.3192	18.766	9.2915
53 C22	3.6984	18.2207	7.9396
54 H22	4.1512	17.6394	8.5069
55 C23	4.1824	18.4057	6.6674
56 C24	5.3505	17.6586	6.0016
57 C25	6.1658	16.7794	6.6049
58 C26	7.2094	16.1692	5.9234
59 H26	7.8111	15.6143	6.3626
60 C27	7.3172	16.4022	4.6465
61 C28	6.4614	17.2718	3.9651
62 H28	6.5506	17.4015	3.0477
63 C29	5.497	17.9228	4.6684
64 C30	0.5879	20.3322	7.9037
65 H30A	0.2659	20.8943	7.1941
66 H30B	0.7611	20.8679	8.682
67 H30C	-0.0741	19.6692	8.1131
68 C31	3.0548	18.0117	3.143
69 C32	2.087	17.3583	3.8151
70 H32	1.9631	17.4808	4.7278
71 C33	1.2661	16.4743	3.0649
72 C34	1.4096	16.2293	1.7817
73 H34	0.8528	15.6287	1.341
74 C35	2.421	16.8995	1.1081
75 C36	3.2681	17.8483	1.7927
76 C37	4.3841	18.5666	1.1847
77 C38	4.7785	18.4897	-0.1875

78 H38	4.2687	18.0045	-0.7955
79 C39	5.9391	19.1527	-0.608
80 H39	6.2181	19.1095	-1.4941
81 C40	6.6803	19.8926	0.3517
82 C41	6.1978	20.0127	1.6082
83 H41	6.6448	20.5604	2.2146
84 C42	7.9337	20.5652	-0.0781
85 H42A	8.304	21.0553	0.6611
86 H42B	7.7408	21.1706	-0.7971
87 H42C	8.5654	19.907	-0.3735
88 F7	2.5573	16.7025	-0.1907
89 F8	0.3402	15.7656	3.8276
90 F9	8.3114	15.7776	3.9339
91 F10	6.0641	16.4671	7.9521
92 Ir1	4.3219	19.4203	3.9437
93 N1	3.2457	21.2186	3.4306
94 N2	5.5604	21.0697	4.6919
95 N3	3.6097	19.2224	5.789
96 N4	5.0238	19.3281	2.0302
97 F1	10.4579	21.4565	4.1745
98 F2	10.4109	18.557	3.69
99 F3	9.7435	19.8181	5.2389
100 F4	9.0943	20.0151	3.2149
101 F5	11.1232	20.2602	2.521
102 F6	11.7854	19.8566	4.5637
103 P1	10.437	19.9743	3.8807

Complexe **80a**

Atomes	Coordonnées		
1 C1	-5.0237	2.8971	14.6662
2 C2	-4.4896	1.7544	14.2022
3 H2	-3.9275	1.2317	14.7274
4 C3	-4.8138	1.395	12.9257
5 C4	-5.5971	2.0908	12.0708
6 H4	-5.7439	1.8022	11.1989
7 C5	-6.1436	3.1972	12.5314
8 C6	-5.8531	3.654	13.8197
9 C7	-6.3994	4.9253	14.3976
10 C8	-7.266	5.9113	14.0611
11 H8	-7.6855	6.0399	13.2419
12 C9	-8.2331	7.8471	15.3562
13 H9A	-7.8396	8.4242	16.0276
14 H9B	-8.2714	8.3418	14.5217
15 C10	-9.5811	7.4926	15.7624
16 C11	-10.5511	7.0425	14.8939
17 H11	-10.3266	6.8842	14.005
18 C12	-11.8415	6.8215	15.3086
19 H12	-12.5055	6.678	14.673
20 C13	-12.1622	6.81	16.5851
21 H13	-12.9913	6.4868	16.8536
22 C14	-11.2374	7.2881	17.5471
23 H14	-11.4724	7.4069	18.4394
24 C15	-9.9589	7.5717	17.0746
25 H15	-9.3161	7.8339	17.6949
26 C16	-3.1724	4.6598	15.7284
27 C17	-3.1702	5.9047	14.9109
28 H17	-3.9476	6.3763	14.7206
29 C18	-1.9312	6.3087	14.4571
30 C19	-0.7247	5.7415	14.7749
31 H19	0.0872	6.1026	14.4962
32 C20	-0.802	4.6515	15.5024
33 C21	-1.9841	4.0942	15.9664
34 C22	-2.0301	2.9235	16.874
35 C23	-1.1596	2.0248	17.474
36 H23	-0.2309	1.977	17.4434
37 C24	-1.5773	0.2012	18.8779

38 H24A	-1.3676	0.5458	19.76
39 H24B	-0.7447	-0.0857	18.4717
40 C25	-2.4631	-1.0108	19.0444
41 C26	-2.3328	-2.2029	18.3408
42 H26	-1.6402	-2.3068	17.7289
43 C27	-3.2339	-3.2384	18.5532
44 H27	-3.1476	-4.0349	18.0841
45 C28	-4.2684	-3.0818	19.4693
46 H28	-4.8716	-3.7743	19.6121
47 C29	-4.4001	-1.8896	20.173
48 H29	-5.0919	-1.7858	20.7866
49 C30	-3.4975	-0.8541	19.9605
50 H30	-3.586	-0.0577	20.4313
51 C31	-3.8827	5.4628	18.8966
52 H31	-3.1997	5.7299	18.3238
53 C32	-3.8993	5.974	20.1713
54 H32	-3.2802	6.617	20.433
55 C33	-4.8148	5.5337	21.0228
56 H33	-4.8095	5.8421	21.9015
57 C34	-5.7981	4.6087	20.62
58 H34	-6.476	4.3168	21.1877
59 C35	-5.6725	4.1602	19.2943
60 C36	-6.6532	3.1445	18.7674
61 C37	-7.6793	2.6564	19.4693
62 H37	-7.853	2.9416	20.3379
63 C38	-8.4763	1.7033	18.8456
64 H38	-9.196	1.329	19.3011
65 C39	-8.2062	1.3175	17.5776
66 H39	-8.7244	0.6596	17.1748
67 C40	-7.1618	1.8995	16.8757
68 H40	-6.9996	1.667	15.9902
69 F7	-6.9553	3.9508	11.77
70 F8	-4.3206	0.2308	12.4345
71 F9	-1.971	7.4299	13.6872
72 F10	0.3663	4.0596	15.8355
73 Ir1	-4.7837	3.7717	16.5099
74 N1	-6.0732	5.0489	15.6995
75 N2	-6.625	6.1652	16.1432
76 N3	-7.3868	6.6649	15.1778
77 N4	-3.331	2.5904	17.1782

78 N5	-3.3285	1.5582	17.9006
79 N6	-2.0831	1.2136	18.1368
80 N7	-6.4043	2.785	17.4876
81 N8	-4.765	4.6301	18.4513
82 C41	1.3059	12.0056	13.903
83 H41A	0.7722	12.6273	14.4231
84 H41B	0.7802	11.7138	13.1433
85 Cl1	1.7116	10.7492	14.8021
86 Cl2	2.9375	12.868	13.2997
87 F1	-1.4992	16.1873	13.3438
88 F2	-0.1336	15.3249	16.0514
89 F3	-1.4825	14.3009	14.5319
90 F4	-0.1607	17.1288	14.8208
91 F5	-2.0579	16.2351	15.4973
92 F6	0.4791	15.2029	13.9268
93 P2	-0.8305	15.7338	14.6968

