

# THESE DE DOCTORAT DE CHIMIE DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière, Molécules, Matériaux*  
Spécialité : « Chimie Moléculaire et Macromoléculaire »

Par

**Fabien LUCAS**

**Systèmes  $\pi$ -conjugués pour l'électronique organique :  
Composés Donneur-*spiro*-Accepteur et Anneaux Moléculaires**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 17 décembre 2020  
Institut des sciences chimiques de Rennes UMR-CNRS 6226

## Rapporteurs avant soutenance :

Fabien DUROLA      Chargé de recherche CNRS  
CRPP, Université de Bordeaux

Sébastien CLÉMENT      Professeur des Universités,  
ICGM, Université de  
Montpellier

## Composition du Jury :

Céline OLIVIER      Chargée de recherche CNRS  
ISM, Université de Bordeaux

Fabien DUROLA      Chargé de recherche CNRS CRPP,  
Université de Bordeaux

Sébastien CLÉMENT      Professeur des Universités,  
ICGM, Université de  
Montpellier

François TRAN VAN      Professeur des Universités,  
PCM2E, Université de Tours

Cassandra QUINTON      Chargée de recherche CNRS  
ISCR, Université de Rennes 1

*Co-directrice de thèse*  
Joëlle RAULT-BERTHELOT      Directeur de Recherche, CNRS  
ISCR, Université de Rennes 1

*Directeur de Thèse*  
Cyril PORIEL      Directeur de recherche, CNRS  
ISCR, Université de Rennes 1







# THESE DE DOCTORAT DE CHIMIE DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : « Chimie Moléculaire et Macromoléculaire »

Par

**Fabien LUCAS**

**Systèmes  $\pi$ -conjugués pour l'électronique organique :  
Composés Donneur-*spiro*-Accepteur et Anneaux Moléculaires**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 17 décembre 2020

Institut des sciences chimiques de Rennes UMR-CNRS 6226

## Rapporteurs avant soutenance :

Fabien DUROLA      Chargé de recherche CNRS  
CRPP, Université de Bordeaux

Sébastien CLÉMENT      Professeur des Universités,  
ICGM, Université de  
Montpellier

## Composition du Jury :

Céline OLIVIER      Chargée de recherche CNRS  
ISM, Université de Bordeaux

Fabien DUROLA      Chargé de recherche CNRS CRPP,  
Université de Bordeaux

Sébastien CLÉMENT      Professeur des Universités,  
ICGM, Université de  
Montpellier

François TRAN VAN      Professeur des Universités,  
PCM2E, Université de Tours

Cassandra QUINTON      Chargée de recherche CNRS  
ISCR, Université de Rennes 1

*Co-directrice de thèse*  
Joëlle RAULT-BERTHELOT      Directeur de Recherche, CNRS  
ISCR, Université de Rennes 1

*Directeur de Thèse*  
Cyril PORIEL      Directeur de recherche, CNRS  
ISCR, Université de Rennes 1



# Liste des Abréviations

2-MeTHF	2-méthyltétrahydrofurane
A	Accepteur
ATG	Analyse thermogravimétrique
BCPP	Cycloparaphénylène ponté
BLPP	Paraphénylène linéaire ponté
Bu	Butyle
CE	Efficacité de courant
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Tétrachloroéthane
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlorméthane
CHCl <sub>3</sub>	Chloroforme
CNT	Nanotube de carbone
CPF	Cycloparafluorène
CPP	Cycloparaphénylène
D	Donneur
DCE	1,2-Dichloroéthane
Diox	1,4-Dioxane
DMF	Diméthylformamide
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
E <sub>1</sub> <sup>ox</sup>	Premier pic d'oxydation
ECS	Électrode au calomel saturé
EML	Couche émissive
EO	Électronique organique
E <sub>onset</sub> <sup>red</sup>	Potentiel de seuil de réduction
E <sub>onset</sub> <sup>ox</sup>	Potentiel de seuil d'oxydation
E <sup>ox</sup>	Potentiel d'oxydation
ε	Coefficient d'absorption molaire
EQE	Efficacité quantique externe
E <sup>red</sup>	Potentiel de réduction
E <sub>S</sub>	Énergie du premier état singulet
E <sub>T</sub>	Énergie du premier état triplet
Et	Éthyle
EtHex	2-Éthylhexyle
FIr6	Bis(2,4-difluorophenylpyridinato)-tetrakis(1-pyrazolyl)borate iridium(III)
Firpic	Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C <sup>2</sup> ,N](picolinato) iridium(III)

γ	Angle de pliage
Hex	Hexyle
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupé
Ir(MDQ)2a cac	Bis(2-methyldibenzo[f,h]quinoxaline)(acetonate iridium (III))
Ir(ppy)3	Tris[2-phenylpyridine]iridium(III)
ITO	Oxyde d'étain et d'indium
k <sub>nr</sub>	Constante de relaxation non radiative
k <sub>r</sub>	Constante de relaxation radiative
L	Luminance
λ <sub>abs, max</sub>	Longueur d'onde d'absorption maximale
λ <sub>exc</sub>	Longueur d'onde d'excitation
λ <sub>em, max</sub>	Longueur d'onde d'émission maximale
LiF	Fluorure de lithium
λ <sub>phos</sub>	Longueur d'onde du premier maximum de phosphorescence
LPP	Paraphénylène linéaire
λ <sub>r</sub>	Énergie de réorganisation
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
MeOH	Méthanol
ML-PhOLED	Diode électrophosphorescente multicouche
n	Nombre d'unité de construction d'un anneau moléculaire
μ <sub>e-</sub>	Mobilité d'électrons
μ <sub>Fe, sat</sub>	Mobilité d'effet de champ saturé
μ <sub>FE, lin</sub>	Mobilité d'effet de champ linéaire
μ <sub>h+</sub>	Mobilité de trous
∅	Diamètre d'un anneau moléculaire
o-DCB	<i>Ortho</i> -dichlorobenzène
OFET	Transistor organique à effet de champ

OLED	Diode organique électroluminescente
$\omega$	Angle de déplacement
PA	Phénylacridine
PE	Efficacité énergétique
PhOLED	Diode organique électrophosphorescente
Pt	Platine
PtCl <sub>2</sub> (cod)	Dichloro(cycloocta-1,5-diène) platinum (II)
QPTZ	Quinolinophénothiazine
RGB	Rouge-vert-bleu
RQ <sub>f</sub>	Rendement quantique de fluorescence
S <sub>0</sub>	État fondamental singulet
S <sub>1</sub>	Premier état excité singulet
SCLC	<i>space-charged limited current</i>
SCO	Semi-conducteur organique
SL-PhOLED	Diode organique électrophosphorescente monocouche
SS	Pente sous seuil
T <sub>1</sub>	Premier état excité triplet
TA	Température ambiante
T <sub>c</sub>	Température de cristallisation
T <sub>d</sub>	Température de décomposition
$\theta$	Angle de torsion
T <sub>f</sub>	Température de fusion
$\tau_f$	Temps de vie de fluorescence
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane



## Introduction générale (1 – 14)

## Chapitre 1 : Introduction aux diodes organiques électrophosphorescentes (17 - 45)

1 Architectures et principe général de fonctionnement d'une diode organique électroluminescente à base de matériaux phosphorescents (PhOLED).....	20
1.1 Des PhOLEDs multicouches aux PhOLEDs monocouches .....	20
1.2 Grandeurs caractéristiques .....	22
2 Rappels des phénomènes de luminescence.....	25
2.1 Photoluminescence .....	25
2.1.1 Principe .....	25
2.1.2 Détermination des valeurs intrinsèques .....	26
2.2 Électroluminescence .....	28
2.2.1 Principe .....	28
2.2.2 La couche émissive dans les PhOLEDs .....	30
2.2.3 Les émetteurs phosphorescents.....	32
3 Stratégies de design moléculaire des matrices hôtes pour des PhOLEDs monocouches...	34
3.1 Cahier des charges moléculaires .....	34
3.2 État de l'art des PhOLEDs monocouches .....	35
3.3 Présentation de notre stratégie : design moléculaire <i>D-spiro-A</i> .....	41
4 Références .....	43

## **Chapitre 2 : Synthèse et étude de matrices hôtes d'architecture D-spiro-A pour des applications en diodes organiques électrophosphorescentes monocouches (47 - 101)**

1 Étude de matrices hôtes associant un fragment phénylacridine (PA) et un fragment fluorène-oxyde de phosphine (F-POPh <sub>2</sub> ): SPA-2-FPOPh <sub>2</sub> , SPA-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> et SPA-3,6-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	52
1.1 Synthèse .....	52
1.2 Détermination des propriétés .....	55
1.2.1 Propriétés photophysiques.....	56
1.2.2 Propriétés électrochimiques.....	63
1.2.3 Propriétés thermiques.....	66
1.2.4 Propriétés de transports de charges .....	69
1.3 Incorporation dans des SL-PhOLEDs rouge, verte et bleues.....	71
2 Étude de matrices hôtes associant un fragment quinolinophénothiazine (QPTZ) et un fragment fluorène-oxyde de phosphine (F-POPh <sub>2</sub> ): SQPTZ-2-FPOPh <sub>2</sub> , SQPTZ-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> et SQPTZ-3,6-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . .....	79
2.1 Synthèse .....	80
2.2 Détermination des propriétés .....	82
2.2.1 Propriétés photophysiques.....	84
2.2.2 Propriétés électrochimiques.....	90
2.2.3 Propriétés thermiques.....	93
2.2.4 Propriétés de transport de charges .....	94
2.3 Incorporation dans des SL-PhOLEDs rouge, verte et bleue.....	96
3 Références .....	100

## **Chapitre 3 (Revue bibliographique) : les anneaux moléculaires de phénylènes pontés (BCPPs pour Bridged-CycloParaPhenylenes) (103 – 185)**

1 Anneaux de phénylènes pontés : contexte et défi.....	106
1.1 Les anneaux de phénylènes pontés : de nouveaux semi-conducteurs organiques courbes.....	106
1.2 La contrainte de cycle : une particularité importante des anneaux moléculaires.....	109
2 Les différentes approches synthétiques.....	111
2.1 Stratégie 1 : intégration des coudes orange au sein de l'anneau .....	113
2.1.1 Des essais infructueux de synthèse de cycloparaphénylènes (CPPs).....	113
2.1.2 Voie de synthèse développée par l'équipe de Jasti : Utilisation du cyclohexadiène comme coude.....	114
2.1.3 Voie de synthèse développée par l'équipe d'Itami : Utilisation du cyclohexane comme coude.....	116
2.2 Stratégie 2 : élimination des coudes bleus hors de l'anneau.....	117
2.2.1 Les premières tentatives infructueuses .....	118
2.2.2 Voie de synthèse développée par l'équipe de Yamago : Utilisation d'un complexe de platine comme coude.....	118
2.3 Stratégie 3 : approche séquentielle variante de la stratégie 2 .....	122
2.4 Stratégie 4 : stratégie hybride entre les stratégies 1 et 2 .....	124
3 Étude des conditions expérimentales de la macrocyclisation à l'aide du platine (stratégie 2)	126
3.1 Étape de transmétaillations .....	129
3.1.1 Choix du métal .....	129
3.1.2 Influence du ligand .....	130
3.1.3 Influence de la fonctionnalisation du synthon de départ (Sn vs B).....	131

3.1.4	Influence du nombre d'étapes .....	132
3.1.5	Influence du solvant .....	136
3.1.6	Influence de la substitution du pont .....	138
3.2	Échange de ligands .....	139
3.3	Éliminations réductrices .....	140
3.3.1	Influence de l'agent réducteur .....	140
3.3.2	Influence du solvant .....	141
4	Propriétés des cycloparaphénylènes pontés (BCPPs) et non pontés (CPPs) .....	142
4.1	Propriétés structurales : évolution des paramètres structuraux par l'effet de pontage des CPPs.....	144
4.1.1	Diamètre $\varnothing$ .....	146
4.1.2	Angles de torsion $\theta$ .....	148
4.1.3	Angle de déplacement $\omega$ .....	151
4.1.4	Angles de pliage $\gamma$ .....	152
4.1.5	Bilan .....	153
4.2	Propriétés des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO théoriques des CPPs : un système $\pi$ -conjugué singulier .....	154
4.3	Propriétés électrochimiques des CPPs et BCPPs.....	158
4.4	Propriétés photophysiques des CPPs et BCPPs.....	161
4.4.1	Spectroscopie en solution .....	161
4.4.1.1	Absorption .....	161
4.4.1.2	Emission.....	169
4.4.2	Spectroscopie à l'état solide.....	173
4.5	Propriétés de transport de charges de [5]-[12]CPPs.....	175
5	Références.....	181

## Chapitre 4 : Étude d'anneaux moléculaires possédant des unités carbazole (187 – 275)

1 Synthèse des anneaux de carbazole et de diphénylcarbazole .....	194
1.1 Le fragment carbazole .....	194
1.2 Application de la stratégie 2 à la synthèse de [4]cyclo- <i>N</i> -éthyl-2,7-carbazole .....	195
1.2.1 Rappel de la stratégie .....	195
1.2.2 Essai préliminaire de synthèse .....	196
1.3 Optimisation de la synthèse d'anneaux moléculaires présentant des unités carbazole : anneaux de carbazole diversement substitués et anneaux de diphénylcarbazole .....	198
1.3.1 Optimisation de l'étape d'éliminations réductrices .....	199
1.3.2 Optimisation de l'étape de transmétallations.....	201
1.3.3 Optimisation de l'étape de purification finale.....	207
1.4 Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	210
1.4.1 Cas des CPPs .....	211
1.4.2 Cas des anneaux de carbazole .....	211
1.4.3 Cas des anneaux de diphénylcarbazole .....	216
2 Étude des propriétés des anneaux de carbazole.....	218
2.1 Propriétés structurales : évolutions des paramètres structuraux par l'effet de pontage par des atomes d'azote et sa substitution .....	218
2.1.1 Diamètre moyen $\varnothing$ .....	220
2.1.2 Angle de torsion moyen $\theta$ .....	221
2.1.3 Angle de déplacement moyen $\omega$ .....	223
2.1.4 Angle de pliage moyen $\gamma$ .....	224
2.2 Propriétés électrochimiques : évolution de l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO	225

2.2.1 Oxydation.....	226
2.2.2 Réduction.....	229
2.2.3 Bilan .....	230
2.3 Propriétés photophysiques .....	231
2.3.1 Propriétés spectroscopiques en solution .....	231
2.3.1.1 Absorption .....	232
e) Effet de la présence de ponts et de sa nature sur des anneaux à huit unités phényles .....	232
f) Influence de la substitution des atomes d'azote .....	235
2.3.1.2 Émission .....	236
2.3.2 Propriétés spectroscopiques à l'état solide.....	240
2.3.2.1 Absorption .....	241
2.3.2.2 Émission .....	243
2.4 Propriétés de transport .....	245
2.4.1 Architecture et valeurs caractéristiques des OFETs .....	246
2.4.2 Performances des anneaux de carbazole.....	248
2.5 Conclusion .....	252
3 Étude préliminaire des propriétés d'anneaux de diphenylcarbazole .....	254
3.1 Propriétés électrochimiques : évolution de l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO 255	
3.1.1 Oxydation.....	256
3.1.2 Réduction.....	258
3.1.3 Bilan .....	260
3.2 Propriétés photophysiques .....	260
3.2.1 Propriétés spectroscopiques en solution .....	261
3.2.1.1 Absorption .....	261

3.2.1.2 Émission .....	263
3.2.2 Propriétés spectroscopiques à l'état solide.....	266
3.2.2.1 Absorption .....	267
3.2.2.2 Émission .....	268
3.3 Conclusion .....	271
4 Références .....	274

## **Conclusions et perspectives (277 – 284)**

## **General supporting experimental informations (287 – 326)**





# Introduction générale

---

L'électronique organique (EO) est un domaine de recherche qui vise à développer de nouvelles technologies basées sur des matériaux semi-conducteurs organiques (SCOs). Ce domaine est né à la fin des années 1970 avec la découverte de propriétés conductrices d'un polymère dopé de polyacétylène par Shirakawa, MacDiarmid et Heeger.<sup>1</sup> Cette découverte conduira à l'attribution en 2000 du Prix Nobel de chimie à ces trois chercheurs pour « *la découverte et le développement des polymères conducteurs* ». <sup>i</sup>

La recherche associée à l'EO est pluridisciplinaire et regroupe des communautés très diverses : chimie organique, chimie-physique, chimie théorique, sciences des matériaux, physique et électronique. Elle a conduit à la conception, la synthèse et la caractérisation de milliers de polymères, oligomères et 'petites molécules' organiques semi-conducteurs qui sont le cœur des dispositifs électroniques. Trois applications majeures issues de l'EO sont : les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les transistors organiques à effet de champ (OFETs) et les cellules photovoltaïques organiques. Historiquement, c'est la capacité de certains SCOs à émettre de la lumière sous l'effet de l'application d'un champ électrique (électroluminescence) qui a permis le formidable essor de l'EO. La première OLED est attribuée à Ching W. Tang et Steven Van Slyke, chercheurs dans la compagnie *Eastman Kodak*, en 1987.<sup>2</sup> En 2001, ils reçoivent le prix *Industrial Innovation* de la part de l'*American Chemical Society* pour leurs travaux dans le domaine des OLEDs. Comme nous pouvons le constater, la technologie des OLEDs émane directement du secteur industriel sous l'impulsion de *Kodak* mettant ainsi en exergue que l'électronique du futur réside dans le développement et l'utilisation de matériaux organiques.

Cet axe de recherche lié au développement de matériaux pour OLED a été, suite à cette découverte, extrêmement développé. Trois générations d'OLED ont vu le jour. La première génération repose sur la fluorescence d'une couche émissive (EML pour *Emissive Layer*) composée à 100 % d'un matériau organique fluorescent. Cependant, l'inconvénient majeur des matériaux fluorescents concerne leur efficacité dans les dispositifs. En effet, les performances de tels dispositifs plafonnent à 5 % d'efficacité quantique externe EQE (25 % d'excitons singulets maximum pouvant être convertis en énergie lumineuse). Comme nous le

---

<sup>i</sup> <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/8937-communique-de-presse-prix-nobel-de-chimie-2000/>

verrons dans le chapitre 1, afin de remédier à cet inconvénient, une seconde génération d'OLED a été imaginée et développée, par les Professeurs Stephen R. Forrest et Mark E. Thomson en 1998,<sup>3</sup> en se basant sur la phosphorescence de complexes organométalliques : ce sont les diodes électrophosphorescentes organiques (PhOLEDs). Dans ce type de dispositif, un SCO appelé matrice hôte, dont le rôle est de collecter les charges injectées pour former des excitons, et un complexe organométallique d'iridium appelé dopant phosphorescent, dont le rôle est de récupérer les excitons formés dans la matrice hôte pour les restituer sous forme de photons, sont associés dans l'EML. Cette association (généralement de 5 à 10 % d'émetteur phosphorescent et 95 à 90 % de matrice hôte) permet de mettre à contribution, en plus des 25 % d'excitons singulets, les 75 % d'excitons triplets de la matrice hôte augmentant ainsi les performances maximales théoriques à 25 % (au lieu de 5 % pour la première génération d'OLED). Cette seconde génération représente aujourd'hui la technologie d'OLEDs la plus mature. Elle souffre néanmoins d'une faiblesse majeure qui concerne la stabilité de l'émission des PhOLEDs bleues. L'émission de lumière bleue a toujours été un problème majeur dans le domaine. La troisième génération d'OLEDs est beaucoup plus récente et repose sur la capacité que possèdent certains fluorophores à présenter de la fluorescence retardée activée thermiquement : ce sont les OLEDs TADF (*thermally activated delayed fluorescence*). La première preuve de concept a été publiée en 2012 par l'équipe du Professeur Chihaya Adachi.<sup>4</sup> Les matériaux TADF possèdent des niveaux singulets et triplets proche en énergie autorisant des processus de croisements inter-systèmes inversés. Ainsi, dans ce type de dispositif, 100 % des excitons formés (25 % singulets et 75 % triplets) peuvent être collectés et convertis en une émission fluorescente. Cette technologie a déjà permis d'atteindre des EQEs très élevées (> 30 %) pour l'émission de couleur bleue.<sup>5-7</sup> Les OLEDs TADF pourraient mener à une émission de lumière bleue stable.

La thématique phare de l'équipe dans laquelle j'ai effectué mes travaux de thèse concerne le design de SCOs pouvant être utilisés en tant que matrices hôtes dans les PhOLEDs, principalement émettrices de lumières bleue.<sup>8-22</sup> Démarré en 2011, cette thématique a pour objectif de développer des matrices hôtes pouvant permettre d'atteindre des efficacités de PhOLEDs bleues supérieures à 20 %. Le design moléculaire de ces matrices est le cœur de cette thématique car ce sont elles qui permettent de maximiser l'efficacité des dispositifs. Ainsi, l'équipe a développé, ces 10 dernières années, de nombreux designs basés sur des

architectures originales qui ont permis de progresser dans la connaissance fondamentale de ces systèmes et d'améliorer au fur et à mesure l'efficacité des PhOLEDs correspondantes. L'ensemble de ces travaux a permis à notre équipe de publier en 2019 et 2020 des records de performances de PhOLEDs.<sup>23-24</sup> Si la performance des dispositifs électroniques est toujours une finalité, l'objet moléculaire (de sa synthèse jusqu'à la compréhension de ses propriétés) reste au centre de nos préoccupations.

D'une manière générale, deux approches sont utilisées pour le design moléculaire d'un SCO quelle que soit l'application visée :

1. ajuster par modification fonctionnelle les propriétés d'un fragment moléculaire connu à celles requises pour une application précise : propriétés d'absorption et d'émission, capacité à transporter des charges, ajustement des niveaux des orbitales moléculaires frontières HOMO (*highest occupied molecular orbital*) et LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), propriétés thermiques...
2. développer de nouveaux fragments moléculaires possédant intrinsèquement une ou plusieurs des propriétés requises pour une application visée.

Dans ces travaux de thèse, les deux approches ont été développées. D'un côté, nous avons élaboré des matériaux hôtes pour PhOLEDs en ajustant leur propriétés électroniques (Approche 1) et de l'autre nous nous sommes intéressés à une toute nouvelle génération de SCO : les anneaux moléculaires (Approche 2).

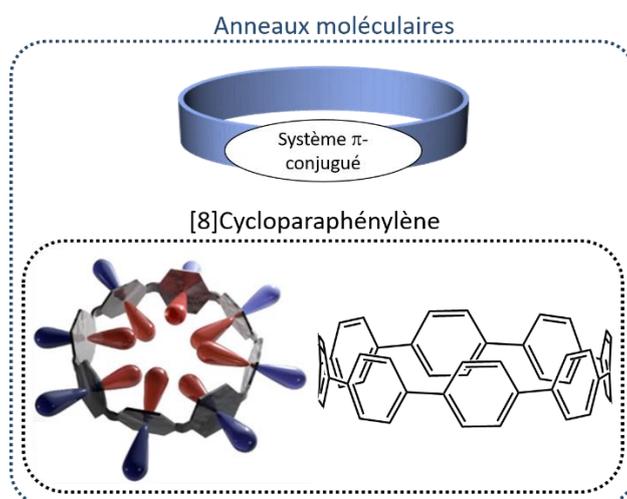


Figure 1 Représentation schématique d'anneaux moléculaires et exemple du [8]cycloparaphénylène.

La seconde approche est beaucoup moins utilisée que la première car elle présente un

défi et un risque scientifiques réellement plus importants. En effet, il est souvent extrêmement difficile d'appréhender les propriétés de fragments inédits même à travers des calculs théoriques prédictifs. Les anneaux moléculaires font partis de cette classe de molécules, Figure 1. Les anneaux moléculaires ont été introduits pour la première fois dans la littérature en 2008 avec une série de cycloparaphénylènes (CPPs).<sup>25</sup> Ce sont des molécules construites en associant des unités phényles entre elles, par leurs positions *para*, formant ainsi un anneau et leur conférant une conjugaison radiale. En 2015, l'équipe a initié des travaux de recherches dans cette thématique des anneaux moléculaires. Les premières contributions scientifiques dans ce domaine ont concerné la synthèse et la caractérisation d'anneaux de fluorène.<sup>26-27</sup> Comprendre les propriétés électroniques des anneaux moléculaires et en faire des matériaux fonctionnels constituaient la motivation initiale de notre équipe pour ce sujet.

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit s'articulent autour de ces deux thématiques : le design de nouvelles matrices hôtes pour des PhOLEDs simplifiées (dites monocouche), et, la synthèse et l'étude de nouvelles générations d'anneaux moléculaires fonctionnels en vue de leur application en EO.

Ainsi, dans *une première partie*, nous nous sommes intéressés au *design moléculaire de matériaux bipolaires à haut niveau d'énergie de l'état triplet* qui pourraient être incorporés en tant que matrice hôte dans de nouvelles générations de PhOLEDs monocouches. Le but de ces travaux est de réduire la complexité des OLEDs par des travaux d'ingénierie moléculaire de l'EML. Aujourd'hui, les PhOLEDs performantes possèdent des architectures complexes dites multicouches, c'est-à-dire possédant une alternance de couches organiques qui vont aider à l'injection/transport/blocage des charges depuis les électrodes vers l'EML. Les différents effets de ces nombreuses couches entraînent des performances fortement améliorées par rapport à des systèmes plus simples, dits monocouches, composés uniquement de l'EML. Cependant, la multiplication des couches rend les dispositifs complexes et coûteux en temps et en énergie. La simplification des PhOLEDs est donc une nécessité pour la transition écologique.



Figure 2 Représentation schématique de la simplification d'un dispositif PhOLED multicouche en un dispositif PhOLED monocouche.

Dans une PhOLED multicouche, l'excellent transport des charges (qui permet d'obtenir un dispositif performant) est assuré par les couches additionnelles de transporteurs alors que dans une PhOLED monocouche, constituée uniquement de l'EML et des électrodes, ce transport de charges doit être assuré par l'EML elle-même, et donc par les molécules qui la composent. Comme mentionné ci-dessus, l'EML d'une PhOLED est composée d'un système hôte/invité (2 molécules). L'invité est un complexe phosphorescent qui assure l'émission de lumière et l'hôte est une matrice organique qui assure les transferts d'énergie. C'est à ces matrices hôtes que nous nous intéresserons ici afin de les rendre non seulement compatibles avec des PhOLEDs monocouches mais aussi universelles, c'est-à-dire utilisable pour toutes les couleurs. Afin de pouvoir être utilisée dans une PhOLED monocouche, la matrice hôte doit répondre à un cahier des charges très précis et tout particulièrement posséder un caractère ambipolaire (*ie* des mobilités pour les deux porteurs de charges, trous et électrons, équilibrées).

Dans *une seconde partie*, nous nous sommes intéressés à des *anneaux moléculaires comportant d'unités carbazoles*. Le carbazole est un fragment moléculaire riche en électron qui a été beaucoup utilisé en EO, tout particulièrement dans des systèmes transporteurs de trous, la plupart étant des systèmes linéaires.<sup>28</sup> En effet, les systèmes à base de carbazoles présentent de bas potentiels d'oxydation, facilitant l'injection des charges dans ce type de structures moléculaires. Ils peuvent présenter, selon les agencements intermoléculaires, d'excellentes valeurs de mobilité de trous. Ainsi, incorporer des unités moléculaires d'intérêt pour l'électronique comme le carbazole au sein d'anneaux apparaissait comme une stratégie pertinente en vue d'obtenir des anneaux fonctionnels. Cette idée a été confortée par la publication en 2019 d'un article de l'équipe du Prof. Jasti, leader dans le domaine, qui montre

le potentiel, au travers de calcul théoriques, des CPPs pour le transport de charges.<sup>29</sup> Le but de cette partie : synthétiser une génération d'anneaux moléculaires et étudier ses propriétés de transport de charge. Une première dans le domaine qui permettrait de réunir deux champs de recherche : les anneaux moléculaires et les semi-conducteurs pour l'électronique.

Au démarrage de cette thèse, seul un article, publié en 2016, décrivait des anneaux de carbazoles.<sup>30</sup> Bien que ces premiers résultats fassent perdre à nos travaux leur caractère pionnier, ils assuraient la faisabilité des molécules et diminuaient ainsi la prise de risque. En effet, cette thèse n'est que la deuxième dans l'équipe sur les anneaux moléculaires et la synthèse de ces composés reste très difficile et laborieuse.

## **Plan de la thèse**

Le manuscrit est composé de quatre chapitres : les chapitres 1 et 2 seront consacrés à la thématique des matrices hôtes pour PhOLEDs tandis que les chapitres 3 et 4 à la thématique des anneaux moléculaires.

Le *premier chapitre* constitue une *introduction à la thématique des PhOLEDs*. Nous présenterons les principes généraux tels que les différentes architectures de dispositifs et les grandeurs caractéristiques permettant de quantifier leurs performances. Nous rappellerons ensuite les principaux phénomènes de luminescence et présenterons les quatre émetteurs phosphorescents commerciaux utilisés. Enfin, nous finirons par présenter succinctement le design et les performances des meilleures matrices hôtes rapportées dans la littérature en PhOLEDs monocouches. Enfin, nos stratégies de design de matrices hôtes pour les PhOLEDs monocouches seront exposées.

Le chapitre 2 présentera la synthèse, l'étude et la rationalisation par modélisation moléculaire des propriétés électrochimiques, photophysiques, thermiques et de transports de charges des matrices hôtes pour PhOLEDs monocouches réalisées au cours de ce travail de thèse. Deux familles de matrices ont été élaborées par l'association d'un fragment donneur d'électron (en bleu sur la Figure 3) et de un ou deux fragments accepteurs d'électron (en rouge sur la Figure 3).

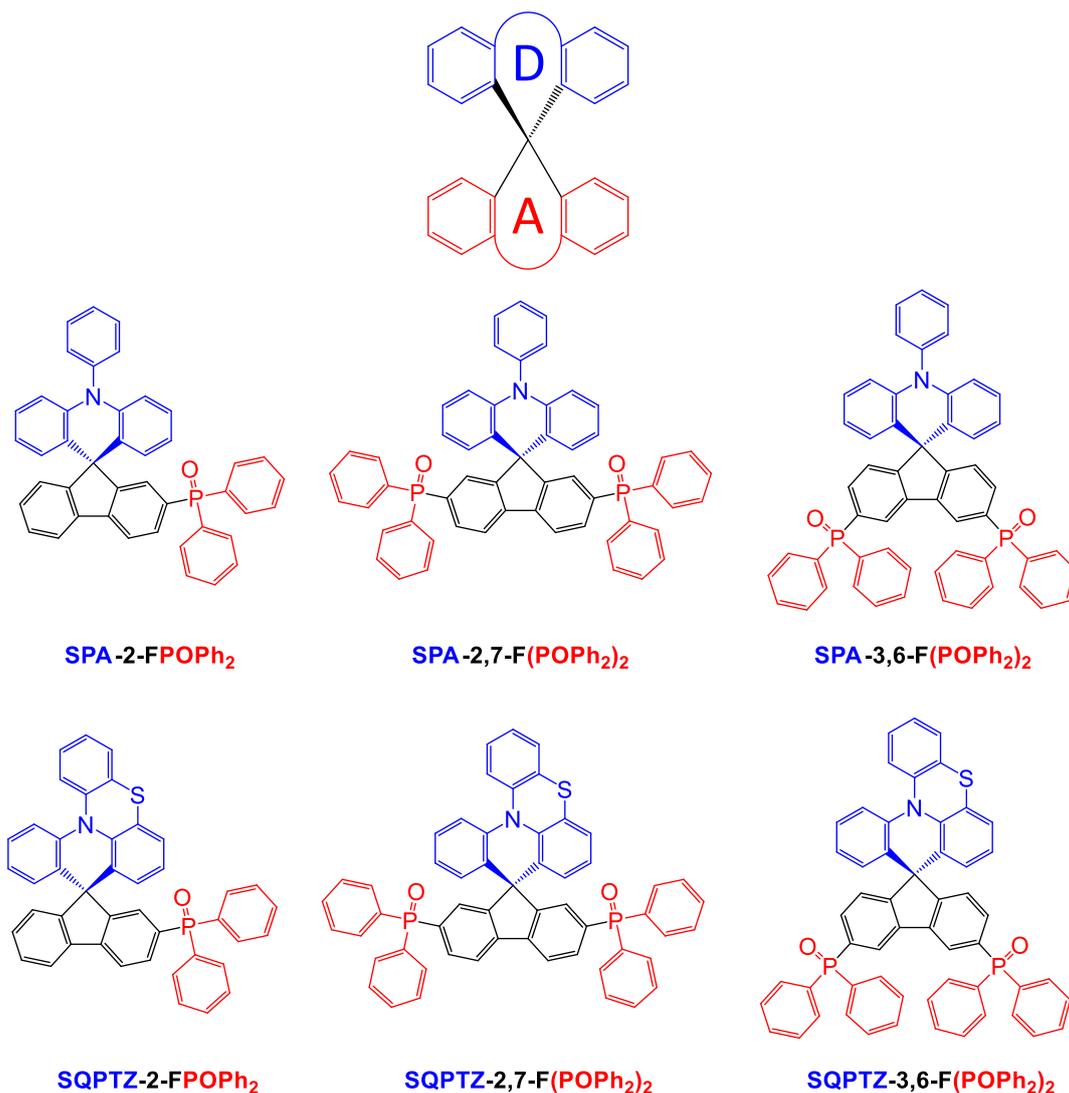


Figure 3 Structures moléculaires des matrices hôtes synthétisées et étudiées dans le chapitre 2.

Deux fragments donneurs seront étudiés : la phénylacridine (PA) et la quinolinophénothiazine (QPTZ). Nous nous sommes concentrés sur l'étude un seul fragment accepteur, l'oxyde de phosphine, mais avons fait varier son nombre et sa position sur le fragment fluorène. Les objectifs de ce chapitre sont donc d'étudier l'influence de la nature des fragments donneurs (PA vs QPTZ) et l'agencement de fragments accepteurs (fluorène-oxyde phosphine) sur les propriétés de SCO synthétisés et leurs performances en tant que matrice hôte dans des PhOLEDs monocouches.

Le *chapitre 3* constitue le véritable *chapitre bibliographique* de ce manuscrit. Nous présenterons en détail le domaine *des anneaux moléculaires* à travers deux familles particulières : les cycloparaphénylènes (CPPs) et les cycloparaphénylènes pontés (BCPPs pour *bridged-cycloparaphenylenes*), Figure 4.

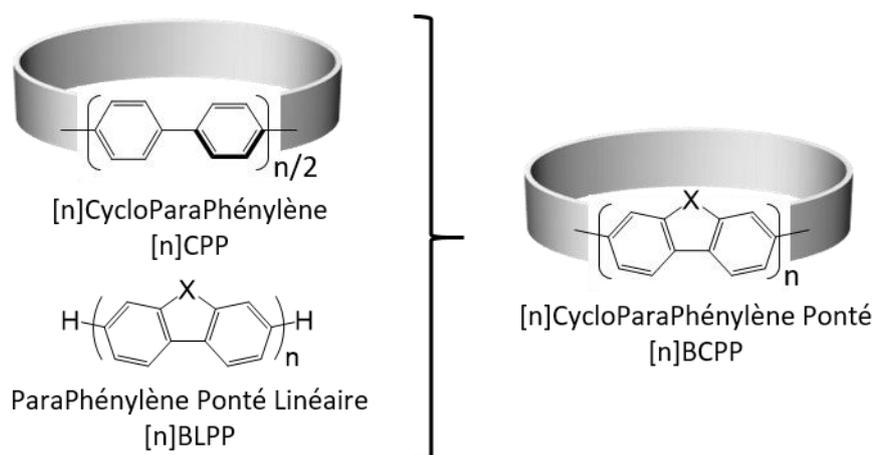


Figure 4 Représentations schématiques des CPPs et BCPPs (avec  $X = NR$ ,  $CR_2$  ou  $S$  et  $R =$  chaînes alkyles) étudiés dans le chapitre 3.

Nous présenterons les quatre stratégies principales de synthèse présentes dans la littérature et nous verrons qu'une d'entre elle en particulier a retenu notre attention. La première partie de ce chapitre sera donc centrée sur la présentation de ces quatre stratégies. Dans une seconde partie, nous étudierons de manière approfondie les différentes conditions de synthèses employées pour la stratégie que nous avons retenue. Ensuite, nous présenterons les propriétés structurales, électrochimiques et photophysiques singulières des CPPs et BCPPs. Nous verrons notamment que le passage d'un CPP à un BCPP influence tout particulièrement les propriétés d'émission. Nous verrons également que la taille des CPPs et BCPPs ont un impact sur ces propriétés d'émission. Enfin, nous terminerons ce chapitre par les propriétés de transport de charges des CPPs et nous constaterons qu'ils possèdent des mobilités intrinsèques théoriques en trous élevées. Ce chapitre est volontairement précisément décrit car il vise à présenter en détails les voies de synthèses et la rationalisation des propriétés. Il servira de base pour les travaux que j'ai effectués.

Le *dernier chapitre* abordera nos résultats concernant la thématique des anneaux moléculaires. Nous présenterons précisément *la synthèse et les optimisations*, sur la base de notre étude bibliographique (chapitre 3), de *six anneaux moléculaires comportant des unités carbazole obtenus au cours de cette thèse*, Figure 5. Nous présenterons, dans un premier temps, nos investigations synthétiques qui ont permis de lever un verrou important en augmentant considérablement les rendements de réaction. Les études des propriétés structurales, électrochimiques, photophysiques (en solution et à l'état solide) de quatre anneaux de carbazoles, cadre bleu sur la Figure 5, seront ensuite présentées. Nous

présenterons également l'incorporation de ces quatre anneaux dans des dispositifs OFETs afin d'en étudier leurs propriétés de transport de trous. Cette étude est la première dans le domaine.

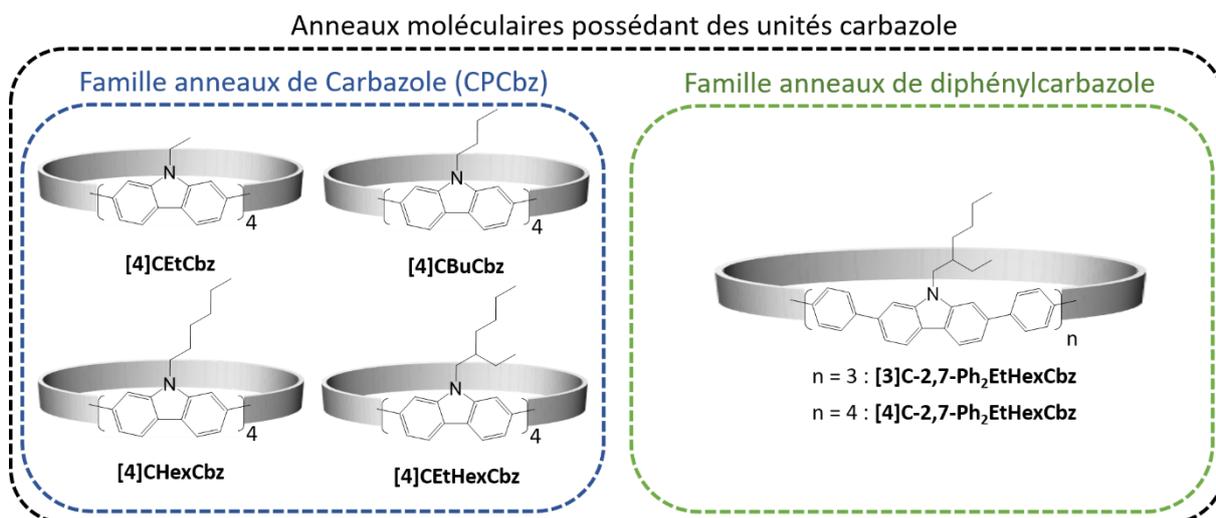


Figure 5 Représentations schématiques des structures des anneaux moléculaires possédant des unités carbazole étudiés dans le chapitre 4.

Enfin, nous présenterons notre étude préliminaire des propriétés électrochimiques et photophysiques (en solution et à l'état solide) de deux anneaux de diphenylcarbazole, cadre vert sur la Figure 5.

## Contributions scientifiques

À l'heure actuelle, ces travaux de thèse ont fait l'objet de trois publications dont deux parues :

- [4]Cyclo-N-ethyl-2,7-carbazole: Synthesis, Structural, Electronic and Charge Transport Properties. Lucas, F.; Sicard, L.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Quinton, C.; Poriel, C., **Chem. Eur. J.** 2019, 25 (32), 7740-7748,
- Spirophenylacridine-2,7-(diphenylphosphineoxide)-fluorene: A Bipolar Host for High-Efficiency Single-Layer Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. Lucas, F.; Ibraikulov, O. A.; Quinton, C.; Sicard, L.; Heiser, T.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Leclerc, N.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., **Adv. Opt. Mater.** 2020, 8 (2), 1901225.
- White-Light Electroluminescence from a Layer Incorporating a Single Fully-Organic Spiro Compound with Phosphine Oxide Substituents. Tourneur P., Lucas F., Quinton C., Olivier Y., Lazzaroni R, Viville P., Cornil J and Poriel C., **J. Mater. Chem C.** 2020, acceptée.

Ces travaux de thèse ont également contribué à la parution de trois autres articles dont les résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit :

- 1-Carbazolyl Spirobifluorene: Synthesis, Structural, Electrochemical, and Photophysical Properties. Sicard, L.; Quinton, C.; Lucas, F.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., **J. Phys. Chem. C** 2019, 123 (31), 19094-19104,
- Evolution of pure hydrocarbon hosts: simpler structure, higher performance and universal application in RGB phosphorescent organic light-emitting diodes. Wang, Q.; Lucas, F.; Quinton, C.; Qu, Y.-K.; Rault-Berthelot, J.; Jeannin, O.; Yang, S.-Y.; Kong, F.-C.; Kumar, S.; Liao, L.-S.; Poriel, C.; Jiang, Z.-Q., **Chem. Sci.** 2020, 11, 4887-4894,
- [N]-Cyclo-9,9-dibutyl-2,7-fluorene (n= 4, 5): Nanoring Size Influence in Carbon-Bridged Cyclo-para-phenylenes. Sicard, L.; Lucas, F.; Jeannin, O.; Bouit, P. A.; Rault-Berthelot, J.; Quinton, C.; Poriel, C., **Angew. Chem. Int. Ed.** 2020, 59, 11066-11072,

Quatre autres contributions seront publiées dont une déjà soumise :

- Universal Host Materials for Red, Green and Blue High-Efficiency Single-Layer Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. Lucas F., Quinton C., Fall S., Heiser T., Tondelier D., Geffroy B., Leclerc N., Rault-Berthelot J., Poriel C., **J. Mater. Chem. C** 2020, soumise.
- Un article regroupant les quatre anneaux de carbazole présentant les relations structure-propriétés et les performances en OFET,
- Un article sur l'étude des propriétés des anneaux de diphenylcarbazole,
- Un dernier article portant sur l'étude de matériaux, en collaboration avec l'équipe du Professeur Jiang de l'université de Soochow en Chine, sur de nouvelles matrices hôtes pour des PhOLEDs blanche.

Une communication par poster et trois communications orales (dont deux de vulgarisation des sciences) ont été présentées durant ce doctorat :

- *[4]Cyclo-9-ethyl-2,7-carbazole: Synthesis, characterization and application of a nanoring* (communication par poster), 9<sup>ème</sup> conférence internationale ELECMOL, Paris (17-20 décembre 2018),
- Synthèse et caractérisation de nouveaux semi-conducteurs organiques pour des applications en électronique organique, concours de vulgarisation scientifique « Ma thèse en 180 secondes », demi-finale rennaise, Rennes (5 Mars 2019),
- *Quand l'électronique se met à l'organique*, festival de vulgarisation scientifique « *Pint of science* », Rennes (21 mai 2019),
- *[4]Cyclo-N-éthyl-2,7-carbazole : Synthèse, caractérisations et effet de pontage d'un [8]cycloparaphénylène* (communication orale), 3<sup>ème</sup> congrès national SPIC, Arras (7-11 octobre 2019) – **PRIX DU MEILLEUR EXPOSÉ ORAL** –

## Références

1. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, (16), 578-580.
2. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51 (12), 913-915.
3. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Nature* **1998**, 395 (6698), 151-154.
4. Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C., *Nature* **2012**, 492, 234.
5. Lin, T.-A.; Chatterjee, T.; Tsai, W.-L.; Lee, W.-K.; Wu, M.-J.; Jiao, M.; Pan, K.-C.; Yi, C.-L.; Chung, C.-L.; Wong, K.-T.; Wu, C.-C., *Adv. Mater.* **2016**, 28 (32), 6976-6983.
6. Li, B.; Li, Z.; Hu, T.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Yi, Y.; Guo, F.; Zhao, L., *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6 (9), 2351-2359.
7. Rajamalli, P.; Senthilkumar, N.; Huang, P. Y.; Ren-Wu, C. C.; Lin, H. W.; Cheng, C. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (32), 10948-10951.
8. Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barrière, F.; Jeannin, O., *Chem. Commun.* **2011**, 47 (42), 11703-11705.
9. Thiery, S.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Tetrahedron* **2014**, 70 (36), 6337-6351.
10. Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C., *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2 (21), 4156-4166.
11. Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (4), 1176-1180.
12. Romain, M.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Jacques, E.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (26), 9426-9439.
13. Romain, M.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Shirinskaya, A.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Chem. Commun.* **2015**, 51 (7), 1313-1315.
14. Romain, M.; Tondelier, D.; Jeannin, O.; Geffroy, B.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (37), 9701-9714.
15. Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (11), 5790-5805.
16. Thiery, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacques, E.; Robin, M.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Org. Lett.* **2015**, 17 (19), 4682-4685.
17. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thiery, S.; Quinton, C.; Jeannin, O.; Biapo, U.; Tondelier, D.; Geffroy, B., *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (50), 17930-17935.

18. Thiery, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (29), 10136-10149.
19. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J., *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (16), 3869-3897.
20. Quinton, C.; Thiery, S.; Jeannin, O.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacques, E.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2017**, *9* (7), 6194-6206.
21. Sicard, L.; Quinton, C.; Peltier, J.-D.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Biapo, U.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (32), 7719-7727.
22. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J. I., *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (8), 1818-1830.
23. Sicard, L. J.; Li, H.-C.; Wang, Q.; Liu, X.-Y.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Liao, L.-S.; Jiang, Z.-Q.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (12), 3848-3853.
24. Wang, Q.; Lucas, F.; Quinton, C.; Qu, Y.-K.; Rault-Berthelot, J.; Jeannin, O.; Yang, S.-Y.; Kong, F.-C.; Kumar, S.; Liao, L.-S.; Poriel, C.; Jiang, Z.-Q., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4887-4894.
25. Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (52), 17646-17647.
26. Sicard, L.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Quinton, C.; Poriel, C., *ChemPlusChem* **2018**, *83* (9), 874-880.
27. Sicard, L.; Lucas, F.; Jeannin, O.; Bouit, P. A.; Rault-Berthelot, J.; Quinton, C.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11066-11072.
28. Morin, J.-F.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A., *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, *26* (10), 761-778.
29. Lin, J. B.; Darzi, E. R.; Jasti, R.; Yavuz, I.; Houk, K. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (2), 952-960.
30. Kuroda, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kayahara, E.; Yamago, S., *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (8), 3356-3363.





# Chapitre 1 : Introduction aux diodes organiques électrophosphorescentes

---

## Table des matières

1 Architectures et principe général de fonctionnement d'une diode organique électroluminescente à base de matériaux phosphorescents (PhOLED) .....	20
1.1 Des PhOLEDs multicouches aux PhOLEDs monocouches .....	20
1.2 Grandeurs caractéristiques .....	22
2 Rappels des phénomènes de luminescence.....	25
1.3 Photoluminescence .....	25
1.3.1 Principe .....	25
1.3.2 Détermination des valeurs intrinsèques .....	26
1.4 Électroluminescence .....	28
1.4.1 Principe .....	28
1.4.2 La couche émissive dans les PhOLEDs .....	30
1.4.3 Les émetteurs phosphorescents.....	32
3 Stratégies de design moléculaire des matrices hôtes pour des PhOLEDs monocouches...	34
1.5 Cahier des charges moléculaires .....	34
1.6 État de l'art des PhOLEDs monocouches .....	35
1.7 Présentation de notre stratégie : design moléculaire <i>D-spiro-A</i> .....	41
4 Références .....	43

La technologie des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) est aujourd’hui bien ancrée dans la vie de tous les jours. Nous la retrouvons principalement dans nos écrans de télévision, de téléphone portable ou encore d’affichage (LG, Samsung, BOE display *etc*). Elle est aussi de plus en plus présente pour l’éclairage et la signalisation. Une révolution technologique est route. À l’occasion du CES 2018 (*Consumer electronics show*) puis de celui de 2020, LG a dévoilé les premiers téléviseurs enroulables basé sur cette technologie OLED et prévoit les premières commercialisations pour 2021.<sup>ii,iii</sup> Samsung a commercialisé très récemment les premiers téléphones portables avec écran OLED pliable, Figure 6.



Figure 6 Téléviseur LG enroulable<sup>iv</sup> (gauche) et téléphone Samsung Galaxy Z Fold2<sup>v</sup> (droite).

Les diodes organiques électrophosphorescentes (PhOLEDs) sont la seconde génération. La première PhOLED a été conçue par Thomson et Forrest en 1998.<sup>1</sup> Dans ce type de dispositif, l’électroluminescence provient d’un émetteur phosphorescent, appelé dopant, dispersé dans un semi-conducteur organique (SCO), appelé matrice hôte : à eux deux, ils forment la couche émissive de l’OLED. L’utilisation de ce type d’émetteur, plutôt qu’un émetteur fluorescent typiquement utilisé dans les OLEDs de première génération, permet en théorie d’atteindre des efficacités quantiques internes maximales (IQE pour *internal quantum efficiency*) de 100 %, contre 25 % pour la première génération. Nous y reviendrons dans la partie 2.2.2. Cette nouvelle génération d’OLED apparait comme une réelle révolution dans le domaine.

L’élaboration de panneaux OLEDs requiert l’association des trois couleurs primaires

---

<sup>ii</sup> [https://www.lg.com/be\\_fr/lg-magazine/technologie/tv-enroulable-ces-2020](https://www.lg.com/be_fr/lg-magazine/technologie/tv-enroulable-ces-2020)

<sup>iii</sup> <https://www.ecranpliable.com/tv-enroulable-lg-signature-series-oled-r/>

<sup>iv</sup> <https://www.futura-sciences.com/tech/actualites/smartphone-ecran-pliable-samsung-galaxy-fold-souleve-inquietudes-75113/>

<sup>v</sup> <https://www.01net.com/mediaplayer/video/lg-tv-oled65r9-nos-premieres-impressions-sur-la-tele-enroulable-4k-1130174.html>

(RGB pour *Red-Green-Blue*). L'un des problèmes majeurs de cette technologie concerne le manque de stabilité et les faibles performances des PhOLEDs bleues comparées aux rouges et vertes. En effet, l'émission de couleur bleue correspond à des hautes énergies de photon de l'ordre de 2,7 eV, par conséquent le design moléculaire des matrices hautes est primordial pour permettre (i) l'émission de ces photons et (ii) un rendement d'électroluminescence élevé et stable. L'essence même de ce projet consiste donc à synthétiser des matrices hôtes permettant d'accueillir des émetteurs phosphorescents bleus dans le but d'obtenir des PhOLEDs présentant de hautes performances.

Avant de rentrer dans le cœur du sujet et de présenter les stratégies de design que nous avons choisie d'utiliser, nous allons présenter dans la suite de ce chapitre les concepts généraux nécessaires à la compréhension du mode de fonctionnement des PhOLEDs.

## 1 Architectures et principe général de fonctionnement d'une diode organique électroluminescente à base de matériaux phosphorescents (PhOLED)

Dans cette partie, nous allons aborder, dans un premier temps, les architectures de PhOLEDs auxquelles nous nous sommes intéressés. Puis, dans un seconde temps, nous présenterons les différentes valeurs caractéristiques utilisées pour quantifier les performances des OLEDs.

### 1.1 Des PhOLEDs multicouches aux PhOLEDs monocouches

Depuis la première PhOLED imaginée par Thomson et Forest jusqu'à aujourd'hui, la majeure partie des dispositifs à hautes performances possède une architecture dite multicouche (ML-PhOLEDs). C'est-à-dire qu'elle est constituée d'un empilement successif de plusieurs couches déposées entre deux électrodes, Figure 7 (gauche). Lorsqu'une tension électrique est appliquée, des électrons (*via* la cathode métallique) et des trous (*via* l'anode transparente) sont injectés et migrent vers la couche émissive pour se recombiner en excitons (paires électron-trou) qui émettent un photon par relaxation radiative.



multiplication des couches engendre automatiquement des coûts de production élevés. Ainsi, une architecture dite monocouche pourrait permettre de réduire les coûts de production (moins de couches étant incorporées dans les dispositifs) et également l'impact environnemental puisque moins de composés organiques ont besoin d'être synthétisés et recyclés.

Dans les SL-PhOLEDs, les couches d'injection, de transport et de blocage sont absentes. Le dispositif ne comporte donc plus qu'une seule couche, l'EML, entre les deux électrodes, Figure 7 (droite). Encore plus que dans les ML-PhOLEDs, dans les SL-PhOLEDs le rôle de la matrice hôte est crucial car elle doit, en plus d'assurer le transfert des excitons vers le dopant, jouer aussi le rôle d'injecteur, de transporteur et de bloqueur de trous et d'électrons.

L'objectif de ce projet est donc de synthétiser des SCOs en vue de leur incorporation en tant que matrices hôtes dans des SL-PhOLEDs rouges, vertes et bleues. Les matrices hôtes universelles sont très rares, seulement quelques exemples ont été rapportés pour des ML-PhOLEDs.<sup>2, 16-21</sup> Au départ de cette thèse, seulement une matrice universelle avait été reportée pour les SL-PhOLEDs.<sup>22</sup>

## 1.2 Grandeurs caractéristiques

Plusieurs grandeurs caractéristiques définissent une OLED :

- la **luminance** ( $L$  en  $\text{cd}/\text{m}^2$ ), qui est le rapport de l'émission de la diode par sa surface ; la candela ( $\text{cd}$ ) étant l'intensité lumineuse en lumen/stéradian, anciennement défini par l'émission d'une bougie,
- la **densité de courant** ( $J$  en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), qui est le rapport du courant injecté par la surface de la diode,
- l'**efficacité lumineuse** en courant (CE pour *luminous Current Efficiency* en  $\text{cd}/\text{A}$ ), qui est le rapport entre l'émission de la diode et le courant ou de façon expérimentale le rapport entre la luminance et la densité de courant,
- l'**efficacité énergétique** (PE pour *luminous Power Efficiency* en  $\text{lm}/\text{W}$ ) qui tient compte, en plus de l'efficacité lumineuse, de la tension appliquée à la diode ; le lumen ( $\text{lm}$ ), qui mesure le flux lumineux, étant calibré par rapport à la détection de l'œil humain.

En plus de ces grandeurs, les dispositifs sont décrits par d'autres caractéristiques

permettant de rendre compte de leurs propriétés.

La **tension de seuil** ( $V_{on}$  en V), qui est la tension à partir de laquelle la diode émet de la lumière, généralement déterminée à  $L = 0,1 \text{ cd/m}^2$ . Elle rend compte de l'efficacité de l'injection des charges depuis les électrodes.

L'**efficacité quantique interne** (IQE ou  $\eta_{int}$ ) définie par l'équation :

$$\eta_{int} = \frac{N_{photons \text{ émis par } U_{EML}}}{N_{charges \text{ injectées}}} = \beta \cdot \rho \cdot \eta_{PL}$$

Dans cette équation,  $\beta$  représente de rendement de recombinaisons des charges c'est-à-dire le rendement de formation d'excitons,  $\rho$  représente la proportion d'excitons pouvant émettre de la lumière (0,25 pour les émetteurs fluorescents et 1 pour les émetteurs phosphorescents) et  $\eta_{PL}$  est le rendement quantique de luminescence du chromophore ce qui suppose qu'il n'y a qu'un seul émetteur dans l'OLED. Cette IQE est une valeur théorique car elle ne peut pas être mesurée expérimentalement.

L'**efficacité quantique externe** (EQE pour *external quantum efficiency*) définie par l'équation,  $\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \eta_{opt}$  où  $\eta_{opt}$  représente le rendement optique soit la proportion de photons sortant de l'OLED par rapport à ceux émis dans l'EML. Ce paramètre évolue grandement en fonction de la structure du dispositif et de l'indice de réfraction ( $n$ ) des couches constituantes. En effet, un rayonnement émis dans l'EML sera réfracté et réfléchi plusieurs fois avant d'atteindre l'extérieur de la diode. Certains mêmes ne sortent pas de la diode et sont absorbés, Figure 8.

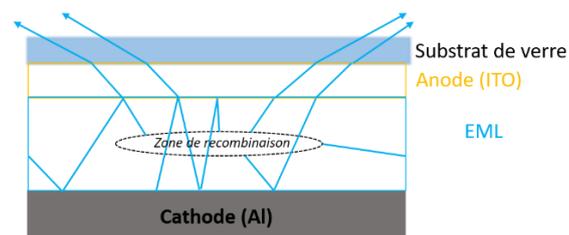


Figure 8 Schématisation de l'émission de lumière sortant d'une OLED.

Dans un cas simple, en ne considérant que le substrat de verre, on a :  $\eta_{opt} = \frac{1}{2n^2}$ , soit 20 % ( $n = 1,5$ ). Ainsi, on comprend aisément qu'en augmentant le nombre et les épaisseurs des couches, le rendement optique est grandement impacté et donc automatiquement l'EQE maximale théorique chute. Il est admis qu'une EQE de 25-30 % correspond à la limite maximale. En effet, à cause des réflexions internes totales se produisant aux interfaces avec

différents indices de réfraction, la réabsorption et les pertes des plasmons de surface à l'interface avec la cathode métallique, il est difficile de dépasser cette limite sans avoir recours à un système de lentille par exemple.<sup>23</sup> Expérimentalement, l'EQE est mesurée directement en faisant le rapport des photons émis par les charges consommées. C'est une valeur qui ne prend pas en compte la sensibilité de l'œil.

Enfin, les **coordonnées chromatiques**, définies par la commission internationale de l'éclairage (CIE), informent sur la couleur de l'émission. Elles sont rapportées sur un diagramme à deux dimensions x et y qui définissent la chromaticité.

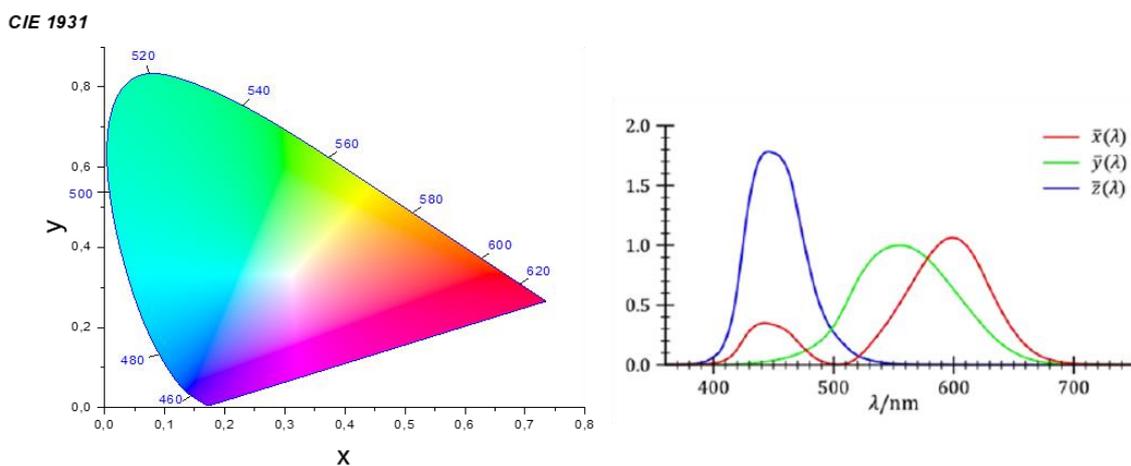


Figure 9 Diagramme CIE 1931 et fonctions colorimétriques

À partir d'un spectre d'émission trois coordonnées X, Y et Z sont calculées à partir des fonctions colorimétriques ( $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ ) :

$$X = \int_{380}^{780} \bar{x}(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda \quad Y = \int_{380}^{780} \bar{y}(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda \quad Z = \int_{380}^{780} \bar{z}(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda$$

$I(\lambda)$  est l'intensité de l'émission à la longueur d'onde  $\lambda$ . Ces trois coordonnées (X, Y, Z) sont ensuite normalisées (x, y, z) de sorte que  $x + y + z = 1$ . Le système de coordonnées CIE le plus utilisé est le (x, y, Y) dans le lequel x et y renseignent sur la chromaticité et Y sur la luminance,  $\bar{y}$  étant l'efficacité lumineuse spectrale de l'œil humain. D'autre part, à partir du recouvrement spectral de d'émission de la diode et  $\bar{y}$ , le facteur de conversion photopique (compris entre 0 et 1) est calculé. Il rend compte de la quantité de lumière émise par la diode réellement perçue par l'œil humain. Ce facteur ne correspond pas à une caractérisation à proprement dite mais plutôt à une indication quant à la luminance délivrée par l'OLED.

## 2 Rappels des phénomènes de luminescence

On parle de photoluminescence lorsque l'excitation d'une molécule provient de l'absorption de photons et d'électroluminescence lorsque l'excitation est provoquée par l'application d'un champ électrique. Dans la suite de cette partie nous allons aborder chacun de ces deux phénomènes de luminescence.

### 2.1 Photoluminescence

#### 2.1.1 Principe

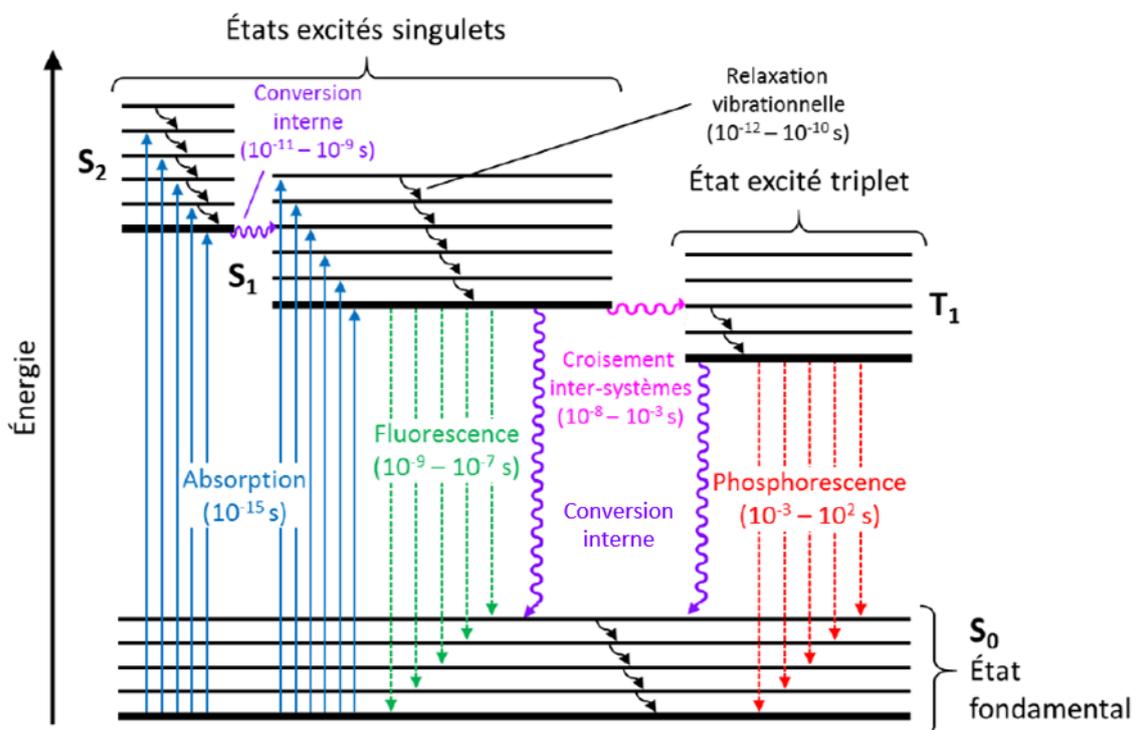


Figure 10 Diagramme énergétique type de Perrin-Jablonski

Quand une molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un photon (flèches bleues, Figure 10), elle passe de son état fondamental à un état excité. D'après le principe de Frank-Condon, ce changement d'état est très rapide (de l'ordre de  $10^{-15}$  s) et se fait sans modification géométrique ni d'orientation de spin (on parle aussi de multiplicité de spin). Ainsi, si l'état fondamental est un état singulet ( $S_0$ ) alors, après excitation, la molécule se trouve dans un état excité singulet ( $S_n$ ). La molécule excitée se réarrange alors dans une géométrie plus stable. Lors de cette modification géométrique, la molécule perd de l'énergie par relaxation vibrationnelle (flèches noires, de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-10}$  s) et/ou par conversion interne (flèches mauves, de l'ordre de  $10^{-11}$  à  $10^{-9}$  s). La grande majorité des molécules organiques perd de l'énergie jusqu'à

atteindre leur premier état excité singulet ( $S_1$ ).

À partir de cet état  $S_1$ , plusieurs processus peuvent avoir lieu pour permettre à la molécule de se relaxer dans son état  $S_0$ . Elle peut continuer de se relaxer par conversion interne qui est un processus non radiatif. Un autre processus, cette fois-ci radiatif, peut avoir lieu. La molécule peut se relaxer par l'émission d'un photon, on parle alors de fluorescence (de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-7}$  s). C'est un processus qui conserve la multiplicité de spin, c'est-à-dire qu'il se produit uniquement entre deux états singulets. Enfin, l'état  $S_1$  peut également être converti en un état triplet ( $T_1$ ) par croisement inter-systèmes (flèches roses, de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-3}$  s). C'est un processus qui est plus lent que la conversion interne et la fluorescence car il nécessite un changement de la multiplicité de spin (changement d'orientation de spin). Là encore à partir de cet état, le retour à l'état fondamental peut se faire de manière non radiative (conversion interne) ou par émission d'un photon, on parle alors de phosphorescence (de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^2$  s).

Expérimentalement, les spectroscopies d'absorption et d'émission nous permettent d'avoir accès à certaines de ces valeurs intrinsèques aux molécules.

### 2.1.2 Détermination des valeurs intrinsèques

L'écart HOMO/LUMO, appelé écart énergétique ou *gap*, est une caractéristique intrinsèque de la molécule qui peut être mesurée de différentes manières (optique, électrochimique ou spectrométrie photoélectronique UV). Nous privilégions la mesure de cet écart par électrochimie ce qui est communément admis dans le domaine.<sup>24</sup> L'énergie de la LUMO peut être reliée à l'affinité électronique (EA) qui correspond à l'énergie nécessaire pour ajouter un électron à un atome ou une molécule en phase gaz. De manière similaire, l'énergie de la HOMO peut être reliée à l'énergie d'ionisation (EI) qui correspond à l'énergie nécessaire pour retirer un électron à un atome ou une molécule en phase gaz. Ainsi, en électrochimie en solution, l'oxydation et la réduction d'une molécule nous donnent accès directement aux niveaux HOMO et LUMO respectivement à partir desquels on calcule un *gap* électrochimique. Bien que cette méthode soit la plus utilisée dans la littérature, elle correspond en grande partie à une approximation résultant du fait que les énergies HOMO et LUMO sont estimées en phase gaz et mise à l'échelle sous vide tandis que les potentiels d'oxydation et de réduction sont mesurés en solution. Pour réduire ces approximations, l'IUPAC (*international union of pure and*

*applied chemistry*) recommande l'utilisation du couple redox ferrocenium ( $Fc^+$ ) / ferrocène ( $Fc$ ) pour l'ajustement des potentiels des électrodes de référence telles que l'électrode au calomel saturé (ECS) ou l'électrode Argent (Ag) / chlorure d'argent (AgCl).<sup>25</sup> En effet, ces électrodes de référence (ECS et Ag/AgCl) subissent plus fortement l'influence du solvant (polarité), de la température ou encore de la concentration tandis que le couple  $Fc^+/Fc$  ne montre que très peu de variation face à ces facteurs (ceci est lié au fait que l'atome de fer est protégé par ses deux ligands cyclopentadiényle). En résumé, tous les potentiels donnés dans ce manuscrit ont été mesurés par rapport à l'ECS qui elle-même a été ajustée par rapport au couple  $Fc^+/Fc$ .

Une autre valeur intrinsèque à la molécule est son rendement quantique de fluorescence ( $RQ_f$ ) qui correspond au rapport entre les photons émis et les photons absorbés. Celui-ci rend compte des processus radiatifs ayant lieu à partir de  $S_1$ . En effet, une partie des états excités d'une molécule peut être engagée dans des processus non radiatifs (conversion interne et croisement inter-systèmes). Le  $RQ_f$  renseigne donc sur la proportion de molécules à l'état excité conduisant réellement à l'émission d'un photon. Expérimentalement, cette caractéristique moléculaire est typiquement mesurée relativement à une référence choisie en fonction sa gamme spectrale d'émission : le sulfate de quinine (55 %, 380 - 580 nm), la fluorescéine (95 %, 490 - 620 nm) ou la rhodamine 6G (64 %, 510 - 700 nm) sont les plus utilisés.<sup>26</sup> Dans ce travail de thèse, tous les  $RQ_f$  ont été déterminés relativement au sulfate de quinine.

La fluorescence et la phosphorescence peuvent être distinguées expérimentalement. Comme nous venons de le voir, la fluorescence est un processus radiatif rapide de l'ordre de la nanoseconde tandis que la phosphorescence est plus lente de l'ordre de la microseconde à la seconde. La spectroscopie d'émission résolue en temps permet de calculer un temps de vie d'émission ( $\tau$ ) et par conséquent, en fonction de celui-ci, nous pouvons déterminer le type de processus radiatif que la molécule utilise pour se relaxer.

Le déclin de luminescence suit la loi exponentielle suivante :

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \text{ donc à } t = \tau, I(\tau) = I_0 e^{-1} \approx I_0 \times 0,37$$

Ainsi, le temps de vie de luminescence correspond au temps au bout duquel, après excitation, 63 % des états excités ont disparu.

Les croisements inter-systèmes et la phosphorescence sont des transitions nécessitant une inversion de spin, ce sont donc des transitions interdites possédant une très faible probabilité de se produire. C'est d'ailleurs pour cela que la phosphorescence a une durée de vie plus longue que la fluorescence. Dans le cas des molécules organiques, il est rare d'observer la phosphorescence à température ambiante du fait la nature interdite de la transition  $T_1 \rightarrow S_0$  (états possédant une multiplicité différente) et du temps de vie long qui entraîne des collisions avec le solvant. Néanmoins, de manière expérimentale, pour certaines molécules, il est possible d'observer leur contribution de phosphorescence à condition de réduire fortement tous les processus non radiatifs. En solution, ils sont majoritairement liés à des collisions avec des molécules de solvant. Ainsi la réalisation d'expérience de spectroscopie d'émission à basse température dans une matrice gelée à 77 K (généralement dans le 2-méthyltétrahydrofurane, 2-MeTHF) permet de réduire très fortement la probabilité de collisions et les vibrations, et donc d'observer la contribution de phosphorescence.

Une manière d'observer de la phosphorescence à température ambiante est d'incorporer des atomes lourds dans la molécule. Dans ces éléments, il existe un couplage entre le moment magnétique orbitalaire et le moment magnétique de spin qui augmente la probabilité de transitions entre états de spins différents. Cette probabilité augmente proportionnellement avec  $Z^4$  ( $Z$  étant le numéro atomique). Ainsi, il est plus probable d'observer la phosphorescence pour des complexes organométalliques à base de métaux de transitions (Ir, Pt, Ru, etc.). Dans les PhOLEDs, ce sont justement des complexes organométalliques d'Iridium qui jouent le rôle de dopant et assurent ainsi l'émission de lumière.

## 2.2 Électroluminescence

### 2.2.1 Principe

Dans une OLED, les molécules sont excitées par l'application d'un champ électrique. À la cathode, un électron est injecté dans la LUMO et à l'anode, un électron est retiré de la HOMO (un trou est injecté). Après migration, les charges se recombinent pour former un exciton, c'est-à-dire une paire électron-trou. De par l'injection d'électrons décorrélés, on observe une distribution statistique entre les états singulets et les états triplets. Ainsi du fait du ratio 1/3 entre les états singulets et triplets, les électrons vont peupler 25 % d'états

singulets et 75 % d'états triplets dans la zone de recombinaison des excitons.

Dans le cas d'une OLED de 1<sup>ère</sup> génération, une partie des états excités singulets conduit à de la fluorescence et la totalité des états excités triplets est perdue en conversion interne à cause de la nature interdite de la transition  $T_1 \rightarrow S_0$ . Nous avons donc une IQE théorique maximale de 25 %. Pour une OLED de 2<sup>nd</sup>e génération (OLED phosphorescente), les états singulets sont convertis par croisement inter-systèmes en états triplets, et ceux-ci, en plus des 75 % d'états triplets restants conduisent à de la phosphorescence. Dans ce cas, l'IQE théorique maximale est de 100 %.

L'utilisation de molécules phosphorescentes dans les OLEDs permet donc de maximiser leur rendement. Néanmoins, la préparation d'OLEDs constituées exclusivement de molécules phosphorescentes conduit à un très faible rendement d'émission.<sup>27</sup> En effet, lorsqu'il existe une forte population d'excitons triplets, un phénomène d'annihilation triplet-triplet peut avoir lieu, Figure 11. Ce processus consiste en un transfert d'énergie entre deux molécules excitées à leur état  $T_1$ . Un donneur (D) transfère son énergie vers un accepteur (A), ce qui résulte au retour de D vers son état fondamental et en la promotion de A vers un état excité supérieur. Par la suite a lieu un croisement inter-systèmes au sein de A.<sup>28</sup> Au bilan, un état excité sur deux est désactivé par voie non radiative.

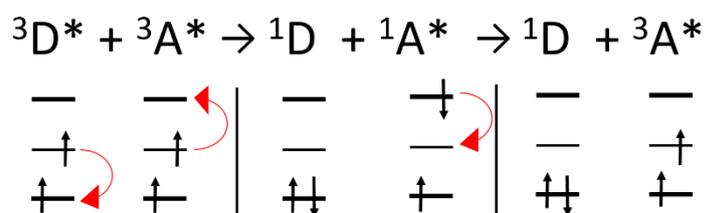


Figure 11 Annihilation triplet-triplet. \* : Excité ; D : Donneur ; A : Accepteur.<sup>28</sup>

Une désactivation par voie non radiative peut également apparaître *via* une interaction triplet-polaron, un polaron désigne une molécule chargée, son voisinage se retrouve ainsi polarisé.<sup>29</sup> Dans les systèmes où l'on rencontre une forte concentration d'excitons et de polarons, une désactivation de ces états excités est donc également possible, Figure 12.<sup>30</sup>

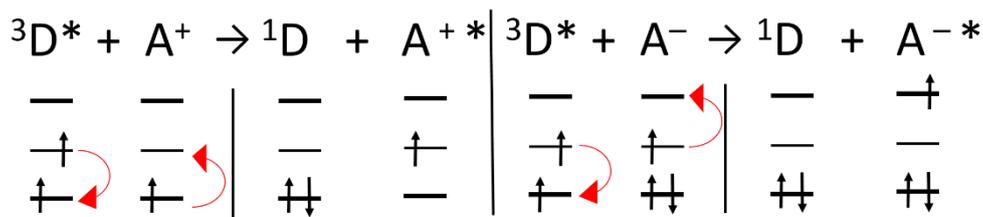


Figure 12 Désactivation des états excités triplets par interaction avec un polaron.<sup>30</sup>

En résumé, les annihilations triplet-triplet et interactions triplet-polaron induisent une diminution drastique de l'IQE théorique maximale des molécules phosphorescentes.

### 2.2.2 La couche émissive dans les PhOLEDs

La couche émissive (EML) d'une diode organique électrophosphorescente monocouche (SL-PhOLED) est constituée d'un couple matrice/dopant. Cette technique consiste à disperser quelques pourcents (de 5 à 20 %) de complexe phosphorescent (dopant) dans une couche composée d'une molécule organique (matrice hôte). Les molécules voisines du complexe phosphorescent sont donc des molécules organiques, ce qui supprime les interactions destructives entre complexes mais crée de nouvelles interactions entre la matrice et le dopant. Lorsque la matrice hôte et le dopant sont bien adaptés, l'énergie injectée dans la matrice hôte est transférée vers l'état T<sub>1</sub> émissif du dopant phosphorescent qui émet alors de la lumière.

Il existe deux types de transfert d'énergie entre un exciton et une molécule dans son état fondamental, Figure 13. Lors d'un transfert d'énergie de type Förster, l'exciton retourne à son état fondamental en transférant son énergie à une molécule proche qui passe à son tour à l'état excité. Ce type de transfert obéit aux mêmes règles qu'une transition électronique, les transferts d'énergies entre des configurations électroniques d'états de spin différents sont donc interdits (principe d'exclusion de Pauli).<sup>31</sup> Le transfert d'énergie de type Dexter s'apparente à un transfert d'électrons, une molécule dans son état excité (un exciton S<sub>1</sub> ou T<sub>1</sub>) et une molécule dans son état fondamental (généralement S<sub>0</sub>) s'échangent deux électrons. Ce type de transfert conserve donc l'orientation de spin de l'exciton, les transferts singulet-singulet et triplet-triplet sont possibles. Enfin, le transfert de type Förster décroît avec la distance (D) entre les deux espèces en 1/D<sup>6</sup>, et le transfert de type Dexter décroît en e<sup>-D</sup>. Ceci implique que le transfert Dexter décroît plus rapidement que le Förster, et qu'il nécessite un rapprochement spatial plus important entre les deux molécules.

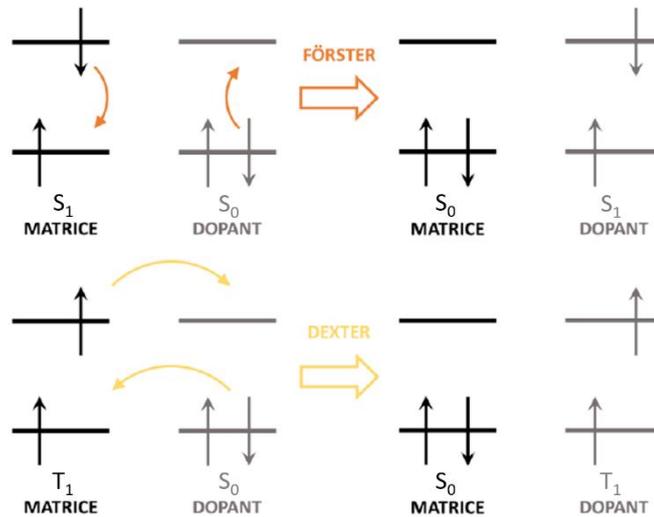


Figure 13 Représentation schématique des transferts de type Förster et Dexter.

Afin d'optimiser les transferts, les différents niveaux d'énergie ( $S_1$  par Förster, et  $S_1$  et  $T_1$  pour Dexter) de la matrice doivent être adaptés à ceux du dopant choisi. Si la matrice a un niveau d'énergie supérieur au dopant ( $> 0,2$  eV),<sup>1</sup> il est possible d'avoir un transfert exothermique total dans lequel l'exciton de la matrice va transférer son énergie vers le complexe de façon non réversible. En revanche, si les deux états sont trop proches ( $< 0,2$  eV), on peut observer un transfert inverse du dopant vers la matrice et la multiplication de ces transferts inverses conduit à une perte d'énergie ce qui entrainera une baisse des performances de l'OLED.

Dans une PhOLED, les excitons singulets et triplets vont être générés dans une couche mixte composée de la matrice et du dopant. Dans la matrice, les excitons singulets et triplets vont être transférés vers le dopant par transfert Förster (flèche orange) et Dexter (flèches jaunes), Figure 14. Les excitons singulets du dopant peuvent être convertis en excitons triplets (par croisement inter-systèmes, flèche rose) qui conduiront à de la phosphorescence (flèche rouge). Ainsi l'architecture matrice-dopant conserve un rendement théorique maximal de 100 % tout en s'affranchissant des phénomènes d'annihilation triplet-triplet.

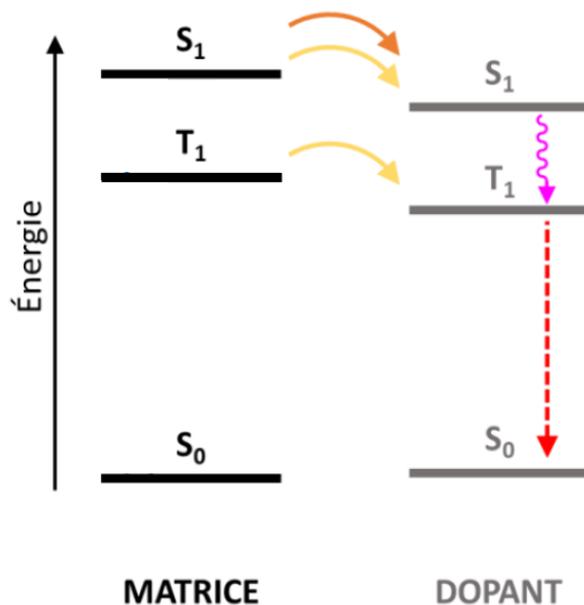


Figure 14 Cascade d'énergie dans un système matrice-dopant.

En résumé, le couple matrice/dopant détermine les performances de la PhOLED. En effet, il est capital que les niveaux d'énergie des états singulets ( $E_S$ ) et triplet ( $E_T$ ) de la matrice soient supérieurs à ceux du dopant afin que le transfert d'énergie de la matrice vers le dopant soit total. De plus, les niveaux HOMO et LUMO de la matrice doivent englober du dopant afin de minimiser les risques de fuite des charges de la matrice vers le dopant afin de maximiser la formation des excitons. Cependant, il ne s'agit pas d'une condition *sine qua non* : il sera parfois plus important de faire correspondre les niveaux HOMO/LUMO de la matrice aux niveaux de Fermi des électrodes pour obtenir des dispositifs performants.<sup>32</sup> Enfin, le choix du dopant va directement influencer la longueur d'onde d'émission du dispositif, étant donné que c'est à partir de son niveau triplet que la lumière sera émise.

### 2.2.3 Les émetteurs phosphorescents

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à quatre dopants phosphorescents en particulier (Figure 15) :

- un émetteur rouge, le bis(2-methyldibenzo[f,h]quinoxaline)(acetylacetonate) iridium(III)  $\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$ ,
- un émetteur vert, le tris[2-phenylpyridine]iridium(III)  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ,

- deux émetteurs bleus, le bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C<sup>2</sup>,N](picolinato) iridium(III) Flrpic et le bis(2,4-difluorophenylpyridinato)-tetrakis(1-pyrazolyl)borate iridium(III) Flr6.

Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>3</sub> et Flrpic sont les trois dopants les plus largement utilisés dans la littérature si bien qu'il sera aisé de comparer les performances de nos matrices à celles d'autres groupes.

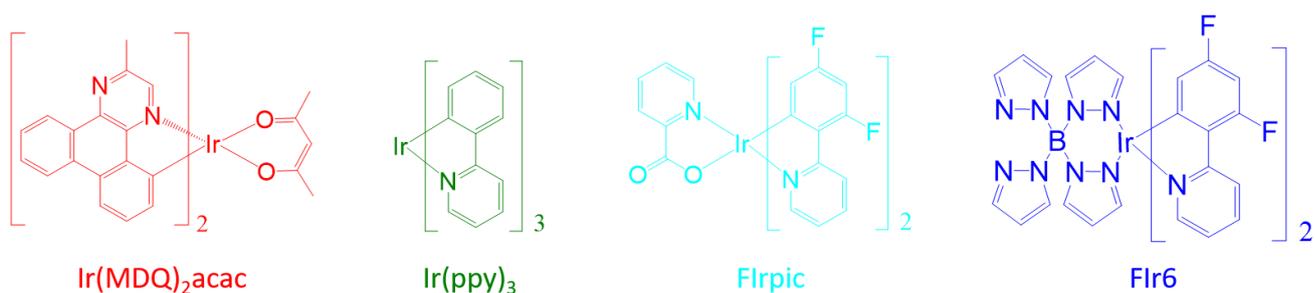


Figure 15 Structures des dopants phosphorescents utilisés.

Les coordonnées chromatiques de Flrpic (0,15 ; 0,35) ne traduisent pas une couleur bleue mais plutôt un bleu-vert, Figure 16. Comme nous le disions en introduction, l'obtention de PhOLEDs présentant une émission bleue avec une haute EQE est d'une grande importance dans le domaine. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier le dopant Flr6 qui présente un rendu de couleur un peu plus bleu (0,15 ; 0,30) que Flrpic, Figure 16. Nos travaux avec ce dopant feront office de référence dans le domaine des SL-PhOLEDs car jusqu'à présent il a été uniquement utilisé pour quelques rares exemples de ML-PhOLEDs.<sup>17, 20, 33</sup>

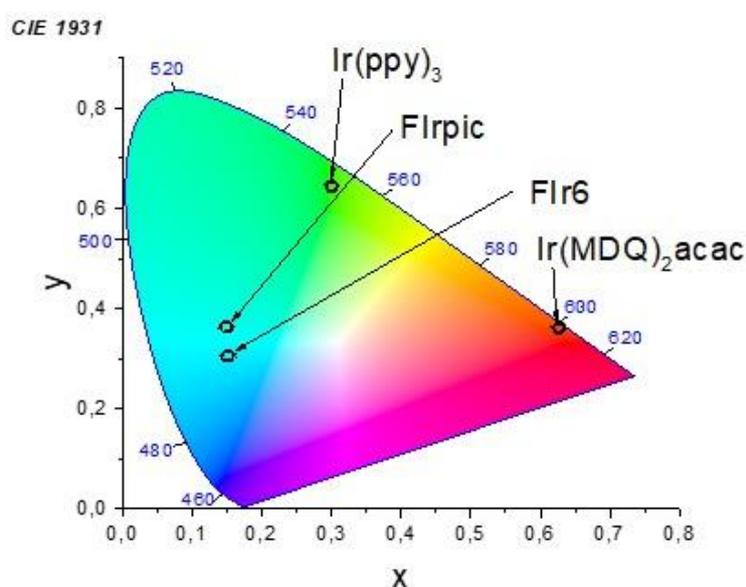
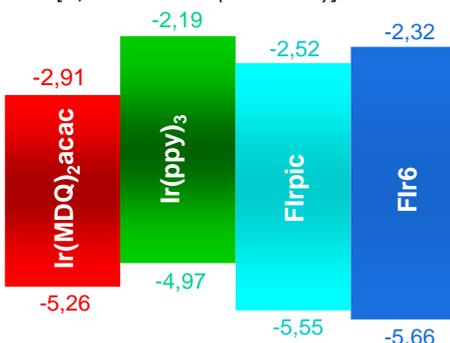


Figure 16 Coordonnées chromatiques des dopants Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>3</sub>, Flrpic et Flr6.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons réalisé des études électrochimiques et de spectroscopie d'émission afin de déterminer les niveaux HOMO, LUMO et  $E_T$  des quatre dopants. De cette manière, les valeurs obtenues avec nos conditions expérimentales peuvent être directement mises en regard de celles que nous allons présenter pour nos matrices hôtes. L'ensemble de ces valeurs sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 Niveaux HOMO, LUMO et  $E_T$  de  $\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$ ,  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ,  $\text{Flrpic}$  et  $\text{Flr6}$  en solution. Les potentiels électrochimiques sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) ;  $\text{HOMO} = -[4,4 + E_{\text{onset}}^{\text{ox}} (\text{V vs ECS})]$  et  $\text{LUMO} = -[4,4 + E_{\text{onset}}^{\text{red}} (\text{V vs ECS})]$ .

	$\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$	$\text{Ir}(\text{ppy})_3$	$\text{Flrpic}$	$\text{Flr6}$
HOMO (eV)	-5,26	-4,97	-5,55	-5,66
LUMO (eV)	-2,91	-2,19	-2,52	-2,32
$E_T$ (eV) à 77 K	2,08	2,51	2,72	2,76



Ainsi, nous pouvons tirer une première information. Tous les SCOs synthétisés devront posséder un  $E_T$  supérieur à 2,76 eV afin d'envisager de les utiliser en tant que matrice hôte universelles (RGB). De plus, les niveaux HOMO/LUMO sont très différents et il sera difficile de les aligner parfaitement à ceux des matrices.

### 3 Stratégies de design moléculaire des matrices hôtes pour des PhOLEDs monocouches

#### 3.1 Cahier des charges moléculaires

Une grande partie de l'attention de la communauté scientifique investie dans le domaine des PhOLEDs porte sur le design moléculaire de la matrice hôte car elle constitue la plus grande partie de l'EML. La simplification de l'architecture des dispositifs en retirant les couches d'injecteur, de transport et de blocage de charges demande à la matrice en contrepartie de transporter de façon efficace et à la même vitesse les trous et les électrons depuis les électrodes vers le dopant.

Ainsi, elle joue un rôle clé vis-à-vis des propriétés et des performances du dispositif. La matrice hôte doit avoir les caractéristiques suivantes :

- des mobilités de trous et d'électrons élevées ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  cm.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) mais surtout équilibrées (caractère ambipolaire) afin de permettre aux excitons de se recombiner au centre de la couche émissive et éviter les fuites vers les électrodes,
- une transition  $S_1 \rightarrow S_0$  interdite afin de minimiser les pertes d'excitons dans la matrice,
- les niveaux HOMO et LUMO proches des niveaux de Fermi de l'anode et de la cathode afin de maximiser l'injection des charges depuis les électrodes,
- une bonne stabilité thermique, la température de fonctionnement d'une diode pouvant atteindre 80°C,<sup>34</sup> il est nécessaire d'avoir une haute température de décomposition du matériau ( $T_d$ ). Il faut également, pour préserver la morphologie des couches, que le matériau ne subisse pas de transition vitreuse ( $T_g$ ) dans la gamme de température de fonctionnement de la diode.

À ces critères viennent s'ajouter ceux du système matrice-dopant à savoir que les énergies des états excités singulet et triplet de la matrice doivent être supérieures à celles du dopant afin de maximiser les transferts d'énergie de la matrice vers le dopant. De plus, pour observer un transfert d'énergie de la matrice vers le dopant, il est nécessaire que le dopant absorbe dans la gamme de longueurs d'ondes à laquelle la matrice émet. C'est-à-dire que l'on doit observer expérimentalement un recouvrement des spectres d'émission de la matrice et d'absorption du dopant.

### 3.2 État de l'art des PhOLEDs monocouches

Nous allons présenter succinctement dans la suite de cette partie les meilleures matrices incorporées dans des dispositifs SL-PhOLEDs ayant obtenu des EQE supérieures à 10 % pour le dopant rouge (Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac), vert (Ir(ppy)<sub>3</sub>) et bleu (FIrpic).

Avant d'aller plus loin, il est également important de rappeler exactement ce que nous entendons par SL-PhOLEDs. L'architecture que nous envisageons est la suivante : Anode (ITO)/couche émissive (matrice hôte + dopant phosphorescent)/Cathode (Al). Néanmoins, il est très rare que les électrodes ne soient pas recouvertes d'une fine couche d'injecteur. En fait, la plupart du temps, une fine couche de PEDOT : PSS est déposée à la surface de l'anode jouant le rôle d'injecteur de trous et une fine couche de LiF à la surface de la cathode jouant le rôle

d'injecteur d'électrons. D'autre part, il est également possible de trouver des dispositifs dont la cathode est un alliage Mg : Ag plutôt que Al. Ici, nous considérerons une seule architecture : ITO/PEDOT : PSS/matrice hôte + dopant phosphorescent/LiF/Al ou Mg : Ag.

D'un point de vue structural, l'approche générale pour le design de la matrice hôte pour des SL-PhOLEDs consiste à judicieusement associer dans une seule molécule une unité riche en électron (donneur) et une unité pauvre en électron (accepteur). Ceci permet de pouvoir ajuster les niveaux HOMO et LUMO de la matrice avec les niveaux de Fermi des électrodes et de gérer la mobilité des charges. Toutefois, le caractère ambipolaire de la matrice est difficile à contrôler car il dépend (i) du choix des fragments donneurs et accepteurs et (ii) de l'organisation de l'EML c'est-à-dire des interactions intermoléculaires. Enfin, l'ajustement de  $E_T$  est aussi influencé par l'arrangement des différents fragments donneur et accepteur sur le squelette de la molécule. La difficulté est donc de pouvoir ajuster finement tous ces paramètres pour trouver un compromis permettant d'atteindre des EQE supérieures à 10 %.

Les seuls exemples de matrices hôtes utilisées dans des SL-PhOLEDs à hautes performances sont présentées dans la Figure 17.

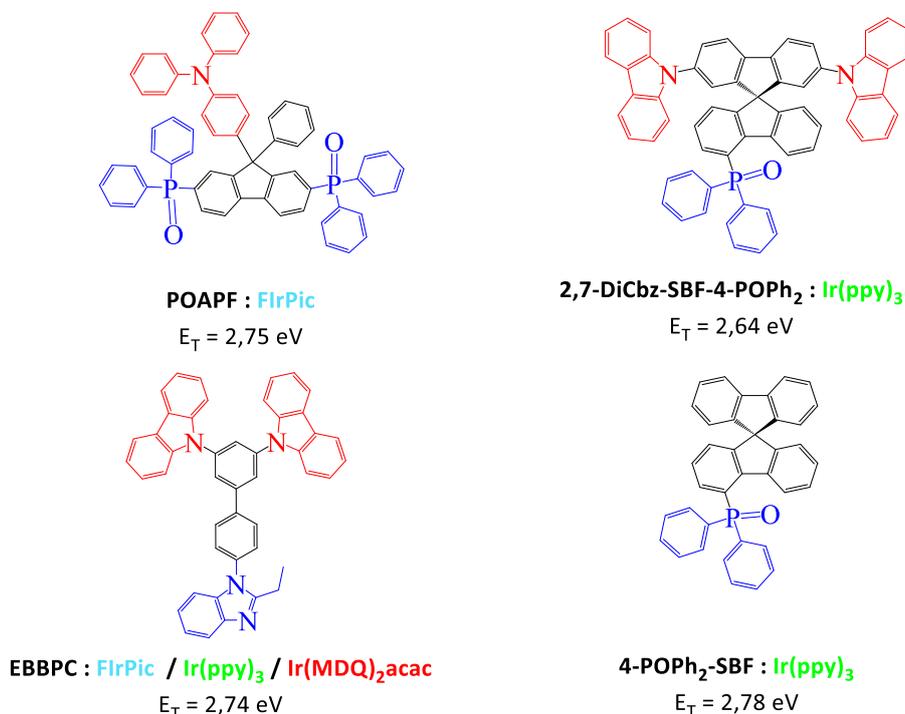


Figure 17 Structures moléculaires des matrices hôtes présentant des EQE > 10 %. POAPF<sup>35-36</sup> ; 2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub> et 4-POPh<sub>2</sub>-SBF<sup>37</sup> ; EBBPC.<sup>22</sup>

Comme nous pouvons le voir, il n'en existe que très peu ce qui montre bien toute la

difficulté de cette thématique. Trois de ces matrices présentent une ou deux unités d'oxyde de diphénylphosphine ( $\text{POPh}_2$ ) jouant le rôle d'accepteur tandis que la quatrième possède un benzimidazole dans ce rôle. Dans le rôle du donneur, **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** et **EBBPC** possèdent deux unités carbazole et **POAPF** une unité triphénylamine tandis que **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** n'en possède pas. D'autre part, parmi ces quatre matrices, une seule a été utilisée en tant que matrice universelle : **EBBPC**. Cela montre la difficulté à laquelle nous sommes confrontés pour ajuster au mieux les propriétés des matrices à celles de plusieurs dopants.

Les propriétés électroniques de ces quatre matrices sont détaillées dans le Tableau 2.

Tableau 2 Niveaux HOMO, LUMO et  $E_T$  de **POAPF**, **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>**, **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** et **EBBPC** déterminés par des études d'électrochimie et de spectroscopie d'émission.

	<b>POAPF</b>	<b>2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub></b>	<b>4-POPh<sub>2</sub>-SBF</b>	<b>EBBPC</b>
HOMO (eV)	- 5,26	- 5,11	- 6,00	- 5,71
LUMO (eV)	- 2,40	- 2,10	- 2,10	-
$\Delta E_{el}$ (eV)	2,86	3,01	3,90	-
$E_T$ à 77 K (eV)	2,75	2,64	2,78	2,74

**POAPF**, **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** et **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** ont en commun leurs fragments accepteurs, oxydes de phosphine, fixés à une unité fluorène. Toutefois, **POAPF** en possède deux fixées aux positions 2 et 7 du fluorène tandis que **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** et **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** une seule en position 4. Le niveau LUMO de **POAPF** est estimé à - 2,40 eV tandis que celui de **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** et **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** à - 2,10 eV. Ainsi, on constate que **POAPF** présente le niveau LUMO le moins élevé. Ceci peut s'expliquer par le nombre mais surtout la position des fragments accepteurs. Ainsi, le niveau LUMO plus bas en énergie de **POAPF** par rapport à **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** et **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** est très probablement dû à la position des oxydes de phosphine. Un effet complémentaire pourrait être lié à l'effet - I des phosphines qui stabilise le niveau LUMO.

Les niveaux HOMO de **POAPF**, **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>**, **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** et **EBBPC** apparaissent très différents en fonction des structures. Ils ont été estimés à - 5,26, - 5,11, - 6,00 et - 5,71 eV respectivement. Le niveau HOMO est fixé par le fragment donneur d'électrons et sa valeur rend compte de sa force. Plus le niveau HOMO est élevé, plus fort est le caractère donneur (c'est-à-dire plus la molécule est facile à oxyder).

**POAPF**, **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>**, **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** et **EBBPC** possèdent des niveaux  $E_T$  évalués à 2,75, 2,64, 2,78 et 2,74 eV respectivement. Dans la matrice hôte, l' $E_T$  est fixée par la

partie la plus conjuguée. Dans **POAPF** et **EBBPC**, ce sont le fluorène et le biphényle respectivement, Figure 17 (en noir). L' $E_T$  du fluorène<sup>38</sup> et du biphényle<sup>39</sup> a été mesurée à 2,93 eV et 2,83 eV respectivement. Ainsi, on constate une diminution des  $E_T$  de **POAPF** et **EBBPC** due à une augmentation de la conjugaison liée à la fonctionnalisation de ces deux briques. **2,7-DiCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** possède une  $E_T$  moins élevée que **4-POPh<sub>2</sub>-SBF**.

Tableau 3 Performances en SL-PhOLEDs de **POAPF**,<sup>35-36</sup> **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>**,<sup>37</sup> **4-POPh<sub>2</sub>-SBF**<sup>37</sup> et **EBBPC**<sup>22</sup>

EML	Architecture du dispositif	$V_{on}$ (V)	$EQE_{max}$ (%)	$CE_{max}$ (cd/A)	$PE_{max}$ (lm/W)	1931 CIE (x; y)
<b>POAPF</b> : Flrpic 10%	ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/EML (60 nm)/LiF (0,5 nm)/Mg:Ag	8,8	-	12,2	0,15 ; 0,32	
<b>POAPF</b> : Flrpic 10%	ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/EML (70 nm)/LiF (0,5 nm)/Mg:Ag	4,9	10,6	-	13,5 ; 0,16 ; 0,35	
<b>POAPF</b> : Flrpic 10%	ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/EML (80 nm)/LiF (0,5 nm)/Mg:Ag	5,4	10,8	-	15,2 ; 0,16 ; 0,38	
<b>POAPF</b> : Flrpic 10%	ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/EML (90 nm)/LiF (0,5 nm)/Mg:Ag	5,9	9,65	-	12,3 ; 0,17 ; 0,41	
<b>POAPF</b> : Flrpic 10%	ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/EML (100 nm)/LiF (0,5 nm)/Mg:Ag	6,1	9,51	-	13,7 ; 0,18 ; 0,43	
<b>POAPF</b> : Flrpic 8%	ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/EML (100 nm)/LiF (1 nm)/Al	3,0	20,3	42,2	26,5 ; 0,15 ; 0,35	
<b>EBBPC</b> : Flrpic 20%	ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML (90 nm)/LiF (0,5nm)/Mg :Ag	5,3	9,8	21,6	10,4 ; 0,15 ; 0,35	
<b>2,7-DiCbz-SBF-4'-POPh<sub>2</sub></b> : Ir(ppy) <sub>3</sub> 10%	ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (100 nm)/LiF (1,2 nm)/Al	2,4	13,2	45,8	49,6 ; -	
<b>4-POPh<sub>2</sub>-SBF</b> : Ir(ppy) <sub>3</sub> 10%	ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (100 nm)/LiF (1,2 nm)/Al	3,3	13,3	50,2	29,8 ; -	
<b>EBBPC</b> : Ir(ppy) <sub>3</sub> 10%	ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML (90 nm)/LiF (0,5nm)/Mg :Ag	3,4	14,6	52,3	35,4 ; 0,30 ; 0,64	
<b>EBBPC</b> : Ir(MDQ) <sub>2</sub> acac 5%	ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML (90 nm)/LiF (0,5 nm)/Mg :Ag	7,7	10,1	16,6	5,5 ; 0,62 ; 0,38	

Dans le cas de **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** la partie la plus conjuguée (conjugaison à travers les atomes d'azote des carbazoles) est celle avec les deux unités carbazole tandis que pour **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** c'est celle avec l'oxyde de phosphine.<sup>37</sup> Enfin, ces quatre matrices ont leurs

fragments donneurs et accepteurs spatialement et électroniquement séparés. Ceci est un point important car cela permet de garder (i) une transition  $S_1 \rightarrow S_0$  interdite, une haute  $E_T$  et un contrôle des énergies HOMO et LUMO (cf. Tableau 2).

Intéressons-nous à présent aux performances respectives de ces matrices dans des SL-PhOLEDs. La matrice **POAPF** a accueilli le dopant Flrpic (bleu), **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** et **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** le dopant Ir(ppy)<sub>3</sub> (vert) et seul **EBBPC** a été utilisé comme matrice pour les dopants bleu, vert et rouge (Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac). Les performances des dispositifs sont rassemblées dans le Tableau 3. Les premières incorporations de **POAPF** en tant que matrice hôte de Flrpic datent de 2009 mais pour des ML-PhOLEDs.<sup>40</sup> Par la suite, en 2013, grâce à ses propriétés électroniques (HOMO, LUMO et  $E_T$ ) bien adaptées à celles de Flrpic (cf. Tableau 1 et Tableau 2), le groupe de Xie a utilisé cette matrice pour une application en SL-PhOLED.<sup>35</sup> Dans cette étude, ils se sont intéressés à l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances des dispositifs. Pour cela, ils ont fait varier l'épaisseur de leur couche active (dopée à 10 % de Flrpic) entre 60 nm et 100 nm par pas de 10 nm. Ils montrent ainsi que l' $EQE_{max}$  varie entre 8,8 et 10,8 % en fonction de l'épaisseur. En augmentant l'épaisseur de 60 à 70 puis à 80 nm, l' $EQE_{max}$  augmente de 8,8 à 10,6 puis à 10,8 % respectivement. Ensuite, elle diminue à 9,76 puis à 9,51 % en augmentant encore l'épaisseur à 90 puis à 100 nm. Ces travaux ont montré l'importance de l'épaisseur de l'EML. Ce travail représentait la première publication de SL-PhOLEDs bleues avec une  $EQE_{max} > 10$  %.

En 2014, l'équipe de Liu a également utilisé **POAPF** pour ses propriétés dans une SL-PhOLEDs à dopant Flrpic et est parvenu à atteindre une  $EQE_{max}$  de 20,3 %. À ce jour, cette performance est la plus élevée pour une SL-PhOLED bleue. Ainsi, on note qu'avec une même matrice il est possible d'atteindre des performances différentes en fonction de l'architecture du dispositif. En effet, on peut noter plusieurs différences entre les travaux des équipes de Xie et de Liu. Si l'on compare seulement les dispositifs avec une épaisseur d'EML de 100 nm (9,51 vs 20,3 %), on voit : (i) un taux de dopage différent (10 vs 8 %), (ii) une cathode (Mg : Ag vs Al) et une épaisseur de LiF (0,5 vs 1 nm) différentes et (iii) des épaisseurs de PEDOT : PSS (50 vs 35 nm) différentes. Ainsi, la différence de performance pourrait être due à l'un ou plusieurs de ces paramètres et souligne l'importance cruciale de l'ingénierie du dispositif. Toutes ces observations montrent toute la difficulté (en plus d'avoir une matrice possédant tous les prérequis) d'atteindre des performances remarquables mais aussi de pouvoir comparer ces

performances.

Avant le début de cette thèse, la SL-PhOLED verte la plus performante est attribuée à la matrice **EBBPC** avec une  $EQE_{max}$  de 14,6 %. **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** et **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** ont des  $EQE_{max}$  remarquables de 13,2 et 13,3 % respectivement. Les  $V_{ON}$  des dispositifs incorporant **EBBPC**, **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** et **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** sont de 3,4, 2,4 et 3,3 V respectivement. La valeur de  $V_{ON}$  rend compte de la facilité de l'injection des charges dans la matrice hôte. En effet, une faible valeur signifie un bon alignement des niveaux de Fermi des électrodes avec les niveaux HOMO et LUMO des matrices hôtes. Ainsi, de ces trois matrices, il semble que ce soit **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** qui présente le meilleur alignement de ces niveaux. Le niveau de Fermi de l'anode ITO/PEDOT:PSS<sup>41</sup> est estimé à - 4,8 V et celui de la cathode LiF/Al<sup>42</sup> à - 2,8 V. Ainsi, on constate que  $V_{ON}$  est exactement la différence de potentiel des électrodes indiquant un alignement parfait des niveaux. Toutefois, comme nous pouvons le voir avec **EBBPC** ( $V_{ON} = 3,4$  V), un bon alignement de ces niveaux n'est pas nécessaire pour atteindre les meilleures performances. Il est probable que les meilleures performances de **EBBPC** soient attribuées à un meilleur caractère ambipolaire de la matrice hôte et/ou un meilleur alignement de  $S_1$  et  $T_1$  avec ceux du dopant et/ou à une épaisseur de couche plus faible. D'autre part, on constate que le passage de **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** à **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** (incorporation de deux unités carbazole) ne modifie pas l' $EQE_{max}$  de la diode. Ceci montre clairement le rôle prépondérant du fragment accepteur oxyde de phosphine pour atteindre de hautes performances des PhOLEDs.<sup>37</sup> Nous nous sommes servi de ce résultat dans nos designs.

Enfin, à ce jour, seule la matrice **EBBPC** a permis d'obtenir une  $EQE_{max} > 10$  % en SL-PhOLEDs avec le dopant rouge Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac ( $EQE_{max} = 10,1$  %). Néanmoins, si l'on compare les  $V_{ON}$  de cette matrice en fonction du dopant (Ir(ppy)<sub>3</sub> vs Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac), nous constatons que, pour une même architecture de dispositif,  $V_{ON}$  passe de 7,7 V pour le dopant rouge à 3,4 V pour le dopant vert. Cette différence semble assez étonnante puisqu'a priori l'injection des charges se fait dans la matrice hôte et non dans le dopant.

En résumé, nous venons de voir qu'il existe finalement peu d'exemples de SL-PhOLEDs présentant des  $EQE_{max} > 10$  % quelle que soit la couleur d'émission recherchée. De plus, le design et le choix des fragments donneurs et accepteurs est plus que primordial. Pour le bleu, les meilleures performances ont été obtenues avec l'association d'une diphénylamine et deux oxydes de phosphine (**POAPF**) comme donneur et accepteurs respectivement. Pour le vert et

le rouge, c'est la matrice **EBBPC** qui présente les meilleures performances avec deux carbazoles et un benzimidazole comme fragments donneurs et accepteur respectivement. En vert, **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>** et **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** présentent aussi de bonnes performances. Ces deux matrices ont été synthétisées et incorporées dans des dispositifs par notre équipe en 2015.<sup>37</sup> Leur architecture repose sur un design **D-spiro-A** que nous allons présenter ci-après.

### 3.3 Présentation de notre stratégie : design moléculaire **D-spiro-A**

L'ensemble des composés étudiés au cours de cette thèse repose sur le design **D-spiro-A**, Figure 18. Ce design a été introduit pour la première fois dans des ML-PhOLEDs par notre équipe en 2015.<sup>43</sup>

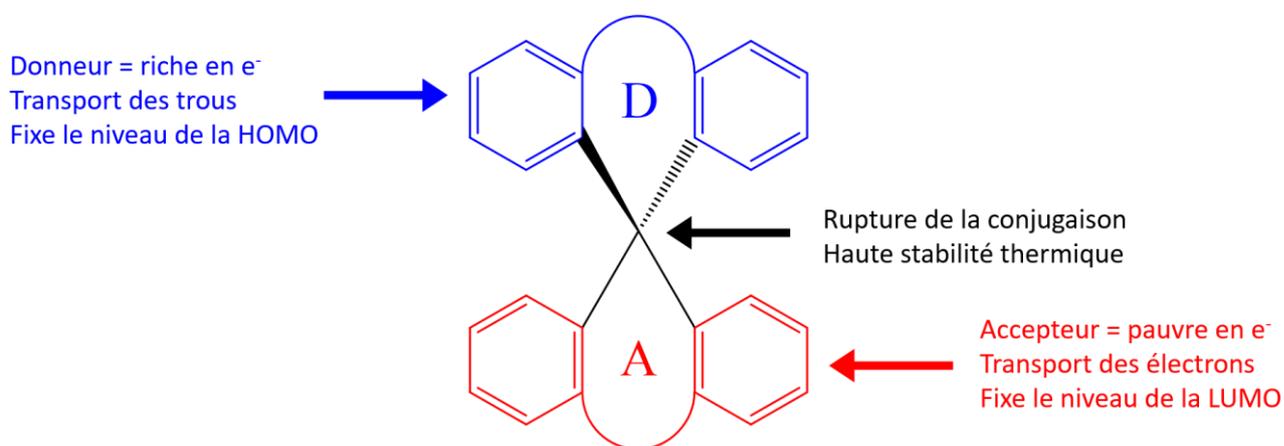


Figure 18 Concept **D-spiro-A** introduit par notre équipe

Dans cette architecture, le pont *spiro* sert à séparer spatialement le fragment donneur, qui fixe le niveau de la HOMO, du fragment accepteur, qui fixe le niveau de la LUMO, rendant ainsi la transition HOMO → LUMO interdite, l'un des prérequis d'une matrice hôte (cf. partie 3.1). Un second prérequis que remplit le pont *spiro* concerne la stabilité thermique. En effet, l'incorporation d'un carbone hybridé sp<sub>3</sub> (carbone *spiro*) entre deux fragments π-conjugués plans induit un angle à 90 ° entre ceux-ci rendant la structure plus rigide lui permettant ainsi de mieux résister au changement de température dans le dispositif. Enfin, les derniers prérequis, concernant les niveaux HOMO, LUMO, S<sub>1</sub> et T<sub>1</sub>, et, le caractère ambipolaire des matrices, dépendent du choix des fragments donneurs et accepteurs que nous ferons. Les fragments donneurs et accepteurs sont *quasi-isolés* grâce au pont *spiro* ; ainsi en jouant initialement sur l'un ou l'autre des fragments, il est possible d'ajuster les propriétés des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO et les énergies des états S<sub>1</sub> et T<sub>1</sub>.

Nous décrirons plus en détail et justifierons nos choix en introduction du prochain chapitre qui portera sur les résultats obtenus en SL-PhOLEDs RGB.

## 4 Références

1. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Nature* **1998**, *395* (6698), 151-154.
2. Wang, Q.; Lucas, F.; Quinton, C.; Qu, Y.-K.; Rault-Berthelot, J.; Jeannin, O.; Yang, S.-Y.; Kong, F.-C.; Kumar, S.; Liao, L.-S.; Poriel, C.; Jiang, Z.-Q., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4887-4894.
3. Maheshwaran, A.; Sree, V. G.; Park, H.-Y.; Kim, H.; Han, S. H.; Lee, J. Y.; Jin, S.-H., *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (36), 1802945.
4. Li, W.; Li, J.; Liu, D.; Jin, Q., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2016**, *8* (34), 22382-22391.
5. Huang, J.-J.; Hung, Y.-H.; Ting, P.-L.; Tsai, Y.-N.; Gao, H.-J.; Chiu, T.-L.; Lee, J.-H.; Chen, C.-L.; Chou, P.-T.; Leung, M.-k., *Org. Lett.* **2016**, *18* (4), 672-675.
6. Ding, L.; Dong, S.-C.; Jiang, Z.-Q.; Chen, H.; Liao, L.-S., *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (4), 645-650.
7. Cui, L.-S.; Xie, Y.-M.; Wang, Y.-K.; Zhong, C.; Deng, Y.-L.; Liu, X.-Y.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S., *Adv. Mater.* **2015**, *27* (28), 4213-4217.
8. Udagawa, K.; Sasabe, H.; Cai, C.; Kido, J., *Adv. Mater.* **2014**, *26* (29), 5062-5066.
9. Im, Y.; Byun, S. Y.; Kim, J. H.; Lee, D. R.; Oh, C. S.; Yook, K. S.; Lee, J. Y., *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (13).
10. Lee, C. W.; Lee, J. Y., *Adv. Mater.* **2013**, *25* (38), 5450-5454.
11. Tang, X.; Liu, X.-Y.; Yuan, Y.; Wang, Y.-J.; Li, H.-C.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10* (35), 29840-29847.
12. Kim, M.; Lee, J. Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2014**, *6* (17), 14874-14880.
13. Liu, X. Y.; Zhang, Y. J.; Fei, X.; Fung, M. K.; Fan, J., *Chem. Eur. J.* **2019**.
14. Kim, K.-H.; Lee, S.; Moon, C.-K.; Kim, S.-Y.; Park, Y.-S.; Lee, J.-H.; Woo Lee, J.; Huh, J.; You, Y.; Kim, J.-J., *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 4769.
15. Chen, W.-C.; Yuan, Y.; Zhu, Z.-L.; Jiang, Z.-Q.; Su, S.-J.; Liao, L.-S.; Lee, C.-S., *Chem. Sci.* **2018**, *9* (17), 4062-4070.
16. Lai, C.-C.; Huang, M.-J.; Chou, H.-H.; Liao, C.-Y.; Rajamalli, P.; Cheng, C.-H., *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (34), 5548-5556.
17. Chou, H. H.; Cheng, C. H., *Adv. Mater.* **2010**, *22* (22), 2468-2471.
18. Hu, S.; Zeng, J.; Zhu, X.; Guo, J.; Chen, S.; Zhao, Z.; Tang, B. Z., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, *11* (30), 27134-27144.
19. Lin, M.-S.; Chi, L.-C.; Chang, H.-W.; Huang, Y.-H.; Tien, K.-C.; Chen, C.-C.; Chang, C.-H.; Wu, C.-C.; Chaskar, A.; Chou, S.-H.; Ting, H.-C.; Wong, K.-T.; Liu, Y.-H.; Chi, Y., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (3), 870-876.

20. Wu, C.; Wang, B.; Wang, Y.; Hu, J.; Jiang, J.; Ma, D.; Wang, Q., *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (3), 558-566.
21. Cho, Y. J.; Yook, K. S.; Lee, J. Y., *Adv. Mater.* **2014**, *26* (24), 4050-4055.
22. Zang, C.; Peng, X.; Wang, H.; Yu, Z.; Zhang, L.; Xie, W.; Zhao, H., *Org. Electron.* **2017**, *50*, 106-114.
23. Song, J.; Kim, K.-H.; Kim, E.; Moon, C.-K.; Kim, Y.-H.; Kim, J.-J.; Yoo, S., *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 3207.
24. Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C., *Adv. Mater.* **2011**, *23* (20), 2367-2371.
25. Gritzner, G.; Kuta, J., *Pure. Appl. Chem.* **1984**, *56* (4), 461-466.
26. Brouwer, A. M., *Pure. Appl. Chem.* **2011**, *83* (12), 2213-2228.
27. Zhang, Y.; Forrest, S. R., *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *590*, 106-110.
28. Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R., *Phys. Rev. B* **2000**, *62* (16), 10967.
29. Fröhlich, H., *Advances in Physics* **1954**, *3* (11), 325-361.
30. Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K., *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (12), 125328.
31. Pauli, W., *Zeitschrift für Physik* **1925**, *31* (1), 765-783.
32. Bin, J. K.; Cho, N. S.; Hong, J. I., *Adv. Mater.* **2012**, *24* (21), 2911-2915.
33. Gao, K.; Liu, K.; Li, X.-L.; Cai, X.; Chen, D.; Xu, Z.; He, Z.; Li, B.; Qiao, Z.; Chen, D., *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (39), 10406-10416.
34. Chung, S.; Lee, J.-H.; Jeong, J.; Kim, J.-J.; Hong, Y., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (25), 168.
35. Yin, Y.; Wen, X.; Yu, J.; Zhang, L.; Xie, W., *IEEE Photonics Technol. Lett.* **2013**, *25* (22), 2205-2208.
36. Hsu, F.-M.; Chien, L.-J.; Chen, K.-T.; Li, Y.-Z.; Liu, S.-W., *Org. Electron.* **2014**, *15* (11), 3327-3332.
37. Thiery, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacques, E.; Robin, M.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Org. Lett.* **2015**, *17* (19), 4682-4685.
38. Gomes, P. J. S.; Serpa, C.; Arnaut, L. G., *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *184* (1), 228-233.
39. Taniguchi, M.; Lindsey, J. S., *Photochem. Photobiol.* **2018**, *94* (2), 290-327.
40. Hsu, F.-M.; Chien, C.-H.; Shu, C.-F.; Lai, C.-H.; Hsieh, C.-C.; Wang, K.-W.; Chou, P.-T., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (17), 2834-2843.
41. Greczynski, G.; Kugler, T.; Salaneck, W. R., *Curr. Appl. Phys.* **2001**, *1* (1), 98-106.
42. Schlaf, R.; Parkinson, B. A.; Lee, P. A.; Nebesny, K. W.; Jabbour, G.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Armstrong, N. R., *J. Appl. Phys.* **1998**, *84* (12), 6729-6736.

43. Romain, M.; Tondelier, D.; Jeannin, O.; Geffroy, B.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (37), 9701-9714.



Chapitre 2 : Synthèse et étude de  
matrices hôtes d'architecture *D-spiro-A*  
pour des applications en diodes  
organiques électrophosphorescentes  
monocouches

---

## Table des matières

1 Étude de matrices hôtes associant un fragment phénylacridine (PA) et un fragment fluorène-oxyde de phosphine (F-POPh <sub>2</sub> ) : <b>SPA-2-FPOPh<sub>2</sub></b> , <b>SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> et <b>SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> .....	52
1.1 Synthèse .....	52
1.2 Détermination des propriétés .....	55
1.2.1 Propriétés photophysiques.....	56
1.2.2 Propriétés électrochimiques.....	63
1.2.3 Propriétés thermiques.....	66
1.2.4 Propriétés de transports de charges .....	69
1.3 Incorporation dans des SL-PhOLEDs rouge, verte et bleues .....	71
2 Étude de matrices hôtes associant un fragment quinolinophénothiazine (QPTZ) et un fragment fluorène-oxyde de phosphine (F-POPh <sub>2</sub> ) : <b>SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub></b> , <b>SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> et <b>SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> .....	79
2.1 Synthèse .....	80
2.2 Détermination des propriétés .....	82
2.2.1 Propriétés photophysiques.....	84
2.2.2 Propriétés électrochimiques.....	90
2.2.3 Propriétés thermiques.....	93
2.2.4 Propriétés de transport de charges .....	94
2.3 Incorporation dans des SL-PhOLEDs rouge, verte et bleue.....	96
3 Références .....	100

Nous avons introduit dans le chapitre précédent la thématique des diodes organiques électrophosphorescentes monocouches (SL-PhOLEDs). Dans ce type de dispositifs, la matrice hôte, un semi-conducteur organique (SCO), joue un rôle central : elle doit permettre aux charges (trous et électrons) de se déplacer sans pertes d'énergie vers l'émetteur phosphorescent qui restitue alors l'énergie électrique sous forme de photons. On parle de conversion d'énergie électrique en énergie lumineuse.

Cette thématique est bien connue dans l'équipe. Depuis 2011, l'équipe des Dr. Cyril Poriel et Dr. Joëlle Rault-Berthelot s'intéresse à la synthèse de matrices hôtes possédant notamment une architecture *D-spiro-A* pour leurs applications en SL-PhOLEDs. Dans ce type d'architecture moléculaire, les fragments donneur et accepteur sont séparés par un carbone hybridé  $sp_3$  (pont *spiro*). Cette stratégie permet un bon contrôle des propriétés thermiques et électroniques (*cf.* chapitre 3 partie 3.3). Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, elle a déjà permis d'atteindre des performances en SL-PhOLED verte (dopant  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) du niveau de l'état de l'art avec une  $\text{EQE}_{\text{max}}$  de 13,2 % pour la matrice **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>**, la deuxième meilleure performance rapportée au début de cette thèse en 2017.<sup>1</sup>

Les travaux que nous allons présenter dans ce chapitre entrent donc dans la thématique phare de notre équipe. L'ambition initiale était donc de se servir de l'ensemble des connaissances accumulées depuis 2011 pour dépasser l'état de l'art. Comme nous le verrons, une des matrices synthétisées au cours de ce travail de thèse nous a permis d'atteindre cet objectif.

Six matrices hôtes ont été synthétisées et leurs propriétés étudiées. Quatre d'entre elles ont été incorporées dans des SL-PhOLEDs rouge ( $\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$ ), verte ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) et bleues ( $\text{Flrpic}$  et  $\text{Flr6}$ ) au cours de ce travail. Le design des matrices hôtes est présenté dans la Figure 19.

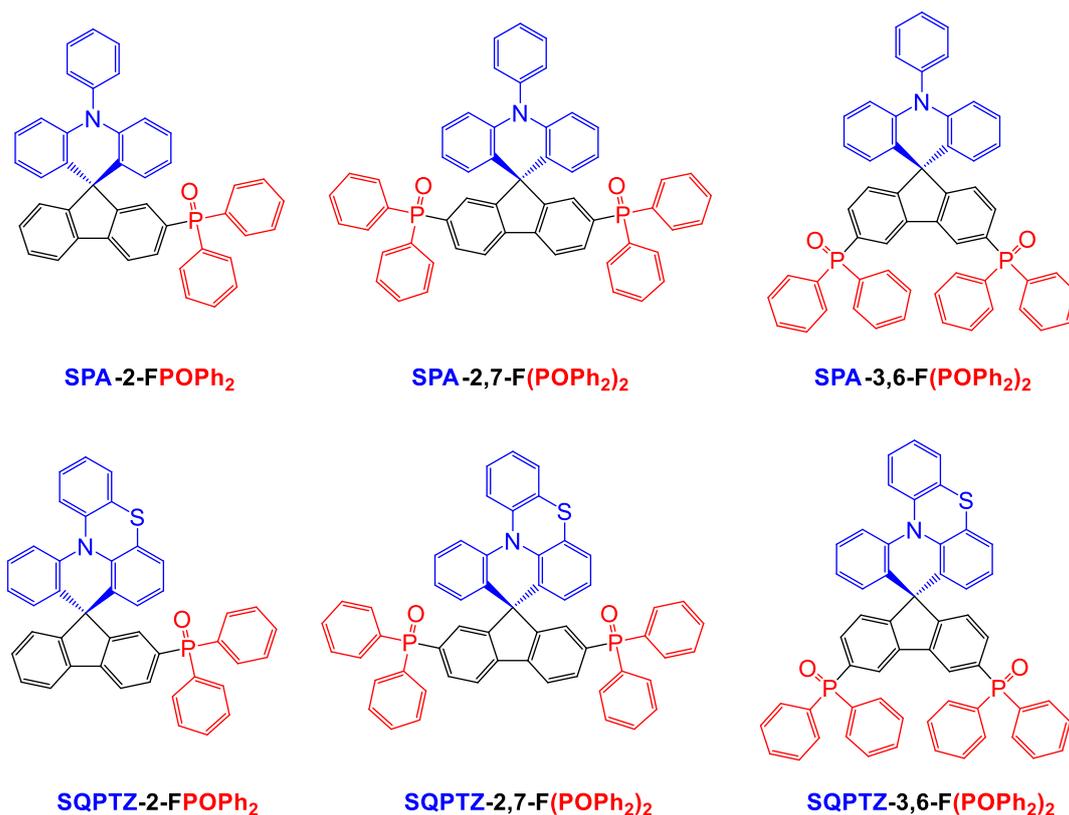


Figure 19 Structure moléculaires des matrices hôtes synthétisées.

La matrice **POAPF** présentée dans le chapitre précédent (cf. partie 3.2) a été notre point de départ pour le choix des fragments donneur et accepteur. La matrice **POAPF**, associant une triphénylamine (TPA) et deux oxydes de phosphine (POPh<sub>2</sub>), a permis d'obtenir la SL-PhOLED bleue Firpic la plus performante avec une EQE<sub>max</sub> de 20,3 %. Ainsi, nous avons fait le choix de garder la TPA comme fragment donneur mais de la lier, suivant notre stratégie de design, au fragment accepteur par un pont *spiro* devenant alors une phénylacridine (PA). Un second donneur a été étudié, la quinolinophénothiazine (QPTZ). Ce fragment, décrit pour la première fois en 1980,<sup>2</sup> a été assez récemment remis au goût du jour par notre équipe en 2016.<sup>3</sup> Notre équipe a montré que l'intégration d'un atome de soufre permet d'enrichir la densité électronique conférant ainsi à ce fragment un plus fort caractère donneur que la PA. L'utilisation du fragment QPTZ par rapport à la PA dans un dispositif PhOLED multicouche (ML-PhOLED) bleue dopé Firpic a permis d'augmenter de manière significative les performances, notamment grâce à un meilleur alignement de l'énergie de la HOMO avec l'anode (V<sub>ON</sub> plus faible) et E<sub>T</sub>, Figure 20.

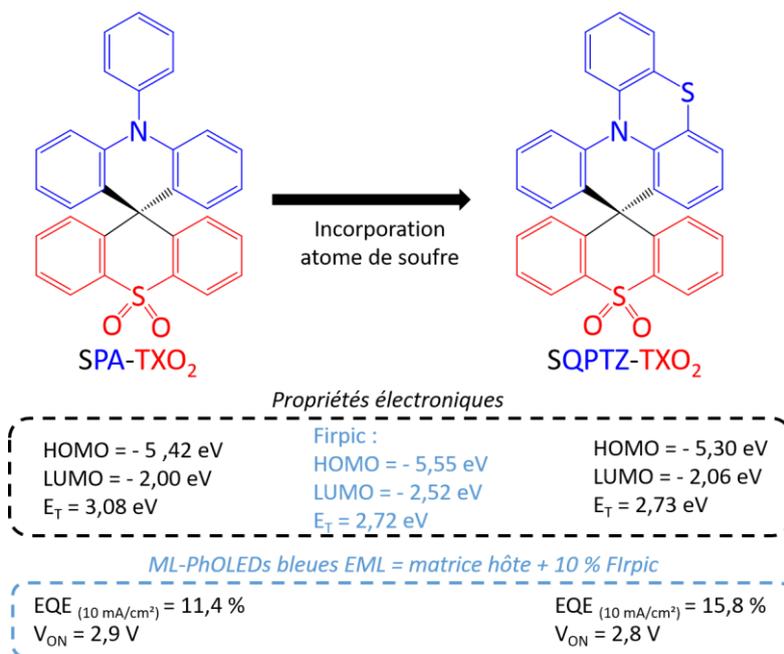


Figure 20 Effet de l'incorporation d'un atome de soufre, passage du fragment PA au fragment QPTZ, sur les propriétés électroniques et les performances du dispositif.<sup>3</sup>

D'autre part, nous avons choisi de garder l'oxyde de phosphine comme fragment accepteur. En effet, plusieurs études ont montré que les oxydes de phosphine présentent d'excellentes capacités d'injection et de transport.<sup>4-8</sup>

Dans ce travail, nous nous sommes également intéressés à l'influence de la présence, du nombre et de la position des oxydes de phosphine sur les propriétés des matrices et les performances des PhOLEDs. Des travaux précédents de l'équipe ont montré que les propriétés électroniques étaient grandement modifiées par les positions de substitution sur le fluorène.<sup>9-11</sup> Ainsi, la position des fragments accepteurs sur le fluorène permet de moduler l'énergie de E<sub>T</sub> et l'énergie de la LUMO. Utiliser des isomères de position est un concept qui est de plus en plus utilisé en électronique organique pour le design de SCO performants et notamment dans l'équipe pour les OLEDs<sup>9-10, 12-13</sup> et les transistors organiques à effet de champs (OFETs).<sup>14-15</sup>

La suite de ce chapitre sera séparée en deux parties : la première partie sera dédiée à la présentation de la synthèse et des propriétés photophysiques, électrochimiques, thermiques et de transport des porteurs de charges de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et la seconde partie aux matrices **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Dans chacune de ces deux parties, nous présenterons également les performances de ces matrices en SL-PhOLEDs rouge (Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac), verte (Ir(ppy)<sub>3</sub>) et bleues (Firpic et Fir6). En revanche, le contexte de la crise de la COVID-19 couplée à un panne de

l'équipement nécessaire à la fabrication des dispositifs OLEDs ne nous ont pas permis de réaliser l'étude des propriétés de transport des porteurs de charges et l'incorporation en SL-PhOLEDs RGB des matrices **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Nous précisons également que, pour plus de simplicité dans la discussion, il nous arrivera de désigner les matrices **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** comme étant la famille 'SPA' (pour *spiro*-phénylacridine), et, les matrices **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** comme étant la famille 'SQPTZ' (*spiro*-quinolinophénothiazine).

## 1 Étude de matrices hôtes associant un fragment phénylacridine (PA) et un fragment fluorène-oxyde de phosphine (F-POPh<sub>2</sub>) : SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>, SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

### 1.1 Synthèse

Pour de potentielles applications industrielles et pour réduire l'empreinte écologique, la synthèse de matrices hôtes universelles pour des SL-PhOLEDs doit :

1. Être rapide et présenter un haut rendement global de réaction,
2. Utiliser des produits de départ peu chers,
3. Éviter l'utilisation de réaction catalysée au palladium.

La voie de synthèse de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est présentée dans le Schéma 1. La première étape est un échange halogène-lithium sur la 2-bromotriphénylamine suivi d'un piégeage de l'intermédiaire lithien formé *in situ* par la fluorénone correspondante, *i.e.* 2-bromofluorénone (**2-BrFO**) pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, 2,7-dibromofluorénone (**2,7-Br<sub>2</sub>FO**) pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et 3,6-dibromofluorénone (**3,6-Br<sub>2</sub>FO**) pour **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Les plateformes bromées **SPA-2-FBr**, **SPA-2,7-FBr<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-FBr<sub>2</sub>** ont ensuite été obtenues par cyclisation intramoléculaire en milieu acide (10 %vol HCl dans l'acide acétique) depuis les fluorénols correspondants (non isolés) avec de hauts rendements de réaction de 95, 72 et 86 % respectivement.

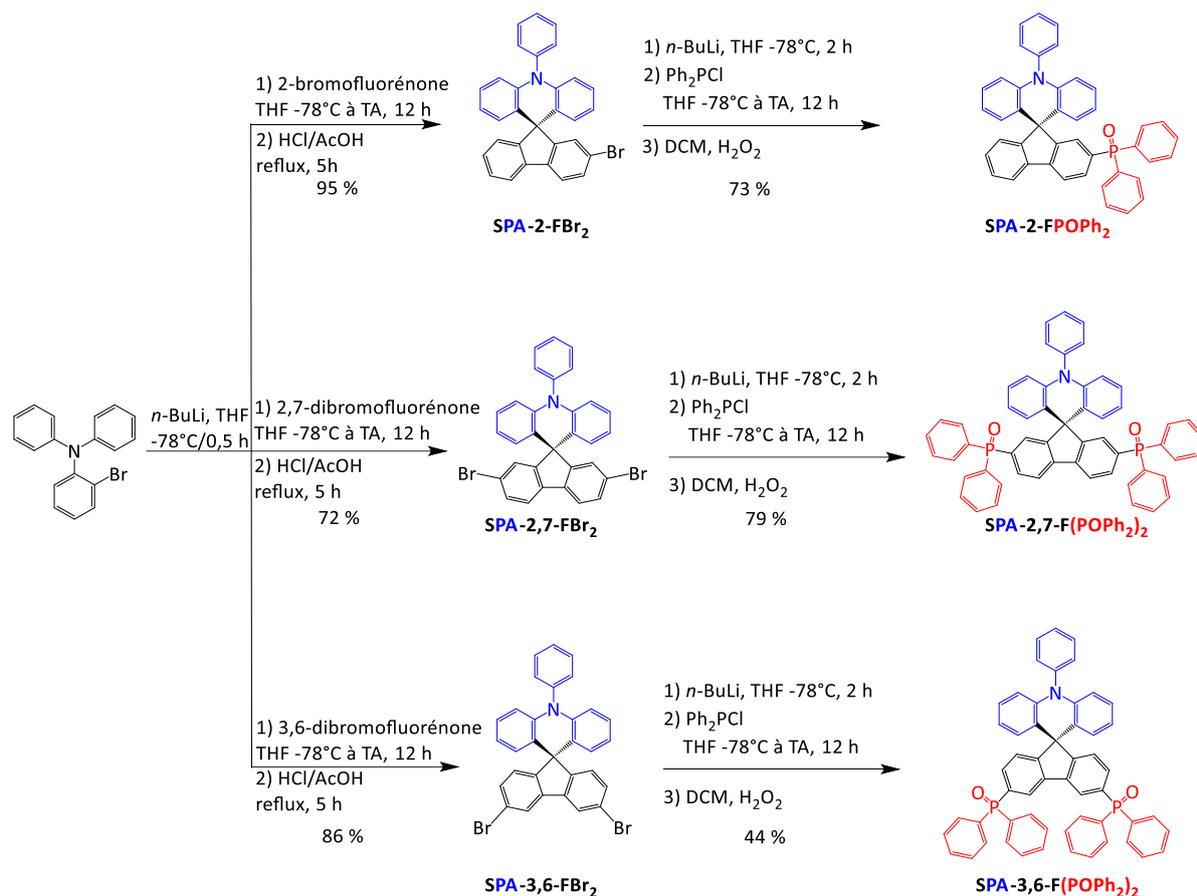


Schéma 1 Voie de synthèse de SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>, SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

L'étape suivante débute aussi par un échange halogène-lithium en présence de *n*-BuLi permettant ainsi l'obtention de la plateforme *spiro* lithiée. Cet intermédiaire est ensuite piégé par la chlorodiphénylphosphine menant à la formation des composés intermédiaires (non isolés) fonctionnalisés par la diphénylphosphine (PPh<sub>2</sub>). La dernière étape est l'oxydation des atomes de phosphore dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de 10%vol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>, SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ont été obtenus avec un rendement de réaction de 73, 79 et 44 % respectivement. Ainsi, les trois matrices ont pu être synthétisées par une approche rapide et efficace avec des rendements globaux de 69, 57 et 38 % respectivement. De plus, les produits de départ sont peu chers (0,5 € / g pour la 2-BrFO, 2 € / g pour la 2,7-Br<sub>2</sub>FO, 4 € / g pour la 3,6-Br<sub>2</sub>FO et 8 € / g pour la 2-bromotriphénylamine) et aucun complexe de palladium n'est employé.

Malgré tout, un travail d'optimisation de synthèse et de purification a été nécessaire pour l'incorporation et l'oxydation des diphénylphosphines. En effet, comme nous pouvons le voir sur le Schéma 1, l'échange halogène-lithium sur les plateformes bromées et le piégeage de l'intermédiaire lithié par la diphénylphosphine demandent d'être réalisés pendant 2 h à -

78°C respectivement. Des temps de 0,5, 1 et 3 h ont également été tentés mais tous ont mené à des rendements de formation inférieurs. Ceci montre une certaine sensibilité dans l'approche synthétique quant à la cinétique de formation du lithien et la stabilité du lithien formé.

D'autre part, initialement, l'oxydation des phosphines était réalisée directement sur le brut réactionnel sans traitement de celui-ci et purification de l'intermédiaire non oxydé. Les oxydes de phosphine ont une grande affinité avec la silice probablement liée à une polarité importante de celles-ci si bien qu'un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  est nécessaire pour faire éluer les composés finaux **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Cependant, ce système d'élution ne permet pas de purifier convenablement les molécules cibles. Malgré la mise en place de deux systèmes d'élution consécutifs (une première élution avec un mélange éther de pétrole et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), une partie non négligeable d'impuretés se retrouve mélangée au composé final. Une purification par exclusion stérique a également été tentée mais malheureusement sans succès à cause d'interactions du polymère poreux de la colonne d'exclusion stérique avec les atomes d'azote des matrices. D'autre part, nous avons engagé différentes tentatives d'isolement de l'intermédiaire non oxydé qui se sont toutes soldées par des échecs. Nous attribuons ces échecs à de fortes affinités des atomes de phosphore avec le gel de silice des colonnes. Nous avons donc mis en place un protocole un peu plus particulier. Après l'incorporation des deux fragments de diphénylphosphine, un premier traitement par extraction-lavage est réalisé puis l'étape d'oxydation est conduite sur ce nouveau résidu. Une fois l'étape d'oxydation effectuée, le brut est purifié par chromatographie flash avec un gradient d'éluant  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/99 → 5/99).

En résumé, après quelques ajustements, nous avons pu mettre en place une approche synthétique polyvalente, rapide et peu chère pour la synthèse des **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. D'autre part, par le choix de la fluorénone, il est possible de changer facilement la ou les positions pouvant être fonctionnalisées rendant ainsi la plateforme *spiro* fonctionnelle pour l'incorporation de différents fragments accepteurs à différentes positions. Il ne fait pas de doute que cette approche continuera d'être utilisée pour la synthèse d'autres matrices hôtes pour les PhOLEDs.

## 1.2 Détermination des propriétés

Les trois matrices ont fait l'objet d'études de photophysique (spectroscopies d'absorption et d'émission), d'électrochimie (voltampérométrie cyclique), thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et de mobilité des porteurs de charge par la méthode SCLC (*space-charged limited current*). Ainsi, cette partie, portant sur les propriétés de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, sera séparée en quatre sous-parties relatives à chacune des propriétés énumérées ci-dessus. Nous nous appuierons également sur l'étude de modélisations moléculaires (DFT et TD-DFT) afin de rationaliser les propriétés photophysique et électrochimique.

Nous avons vu dans le chapitre introductif des SL-PhOLEDs que la présence d'oxyde de phosphine a un rôle prépondérant sur les performances de PhOLEDs (*cf.* partie 3.2 : performance de **4-POPh<sub>2</sub>-SBF** vs **2,7-diCbz-SBF-4POPh<sub>2</sub>**). Ainsi, afin de parfaitement comprendre l'impact de l'incorporation de ce fragment, nous avons synthétisé un composé modèle, **SPA-F**, ne comportant pas les fragments accepteurs, Figure 21. Nous comparerons toutes les propriétés des matrices hôtes de la famille 'SPA' à ce composé modèle.

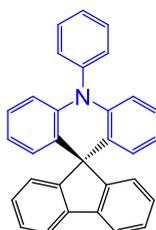


Figure 21 Structure du composé modèle **SPA-F**.

L'objectif de cette étude est donc de déterminer l'influence de la présence, du nombre et de la position des oxydes de phosphine sur les propriétés photophysiques, électrochimiques et thermiques du composé modèle **SPA-F**.

Tableau 4 Récapitulatif des propriétés électroniques et thermiques de SPA-2-FPOP<sub>h</sub><sub>2</sub>, SPA-2,7-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub>, SPA-3,6-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub> et SPA-F

	SPA-2-FPOP <sub>h</sub> <sub>2</sub>	SPA-2,7-F(POP <sub>h</sub> <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	SPA-3,6-F(POP <sub>h</sub> <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	SPA-F
$\lambda_{abs\ max} [nm]^a$	315 (2,5); 310 (1,3); 295 (2,4); 283 (2,1); 274 (1,7)	323 (2,0); 310 (1,3); 295 (2,4); 283 (2,1); 274 (1,7)	316 (1,2); 304 (1,2); 273 (2,2)	309 (2,4)
$(\epsilon \times 10^4 [L.mol^{-1}.cm^{-1}])$				
$\lambda_{fluo} [nm]^b$	402	436	368	345
$RQ_f^b$	0,02	<0,01	<0,01	n. d.
$\lambda_{phos} [nm]^c$	439	450	428	428
$E_T [eV]^{c,d}$	2,82	2,76	2,90	2,90
$\tau_p [s] (\lambda_{em} [nm])^c$	3,9 (439)	3,1 (450)	4,7 (428)	5,6 (428)
$E_{ox} (V)^{e,f}$	1,04*, 1,11, >2,20	1,06, 1,23, 2,18	1,07, 2,25	1,00, 1,77, 2,20
$E_{red} (V)^{e,g}$	-2,30, -2,78	-1,98, -2,50, -2,79	-2,40, -2,83	-2,56, -2,67
HOMO (eV) <sup>h</sup>	-5,33	-5,33	-5,31	-5,26
LUMO (eV) <sup>h</sup>	-2,23	-2,55	-2,18	-1,94
$\Delta E_{el} (eV)^i$	3,10	2,78	3,13	3,32
$\mu_h^+(cm^2/V.s)^j$	$1,9 \times 10^{-7}$	$8,2 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-8}$	n.d.
$\mu_e^-(cm^2/V.s)^j$	$1,3 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-6}$	n.d.
$T_d (^\circ C)^k$	381	474	411	286
$T_g (^\circ C)^l$	118	143	165	90
$T_c (^\circ C)^l$	191	218	-	141
$T_f (^\circ C)^l$	290	303	-	281

\*épaulement ; a. dans le cyclohexane à TA ; b. dans le cyclohexane à TA,  $\lambda_{exc} = 310\ nm$  ; c. dans le 2-MeTHF à 77 K,  $\lambda_{exc} = 310\ nm$  ; d. déterminé depuis  $\lambda_{phos\ max}$  ; e. vs ECS ; f. dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ; g. dans le DMF ; h. déterminé depuis les données électrochimiques ; i.  $\Delta E_{el} = |HOMO-LUMO|$  ; j. déterminé par SCLC ; k. déterminé par ATG ; l. déterminé par DSC (2<sup>nd</sup> cycle de chauffe) ; n.d. : non déterminé.

### 1.2.1 Propriétés photophysiques

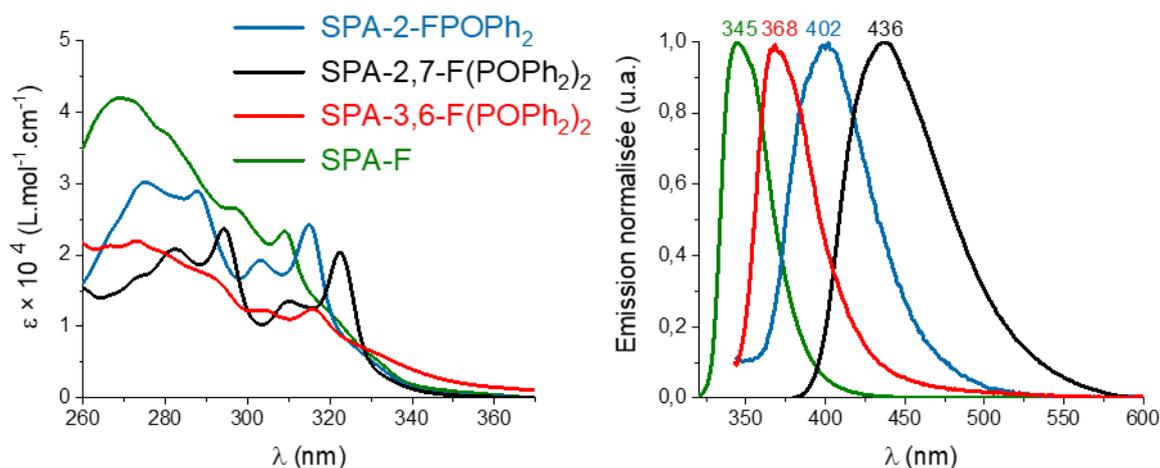


Figure 22 Spectres d'absorption UV-vis (gauche) et spectres d'émission normalisées (droite),  $\lambda_{exc} = 310\ nm$ , dans le cyclohexane à température ambiante des SPA-2-FPOP<sub>h</sub><sub>2</sub> (en bleu), SPA-2,7-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub> (en noir) SPA-3,6-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub> (en rouge) et SPA-F (en vert).

En absorption, le composé modèle **SPA-F** présente une bande à 309 nm et une longue queue de bande allant jusqu'à 350 nm, Figure 22. À la lumière de la TD-DFT, nous pouvons attribuer la bande à 309 nm à deux transitions modélisées à 305 nm, HOMO → L+5, centrée sur la partie donneur acridine et à 292 nm, HOMO - 1 → LUMO, centrée sur le fluorène, Figure 23.

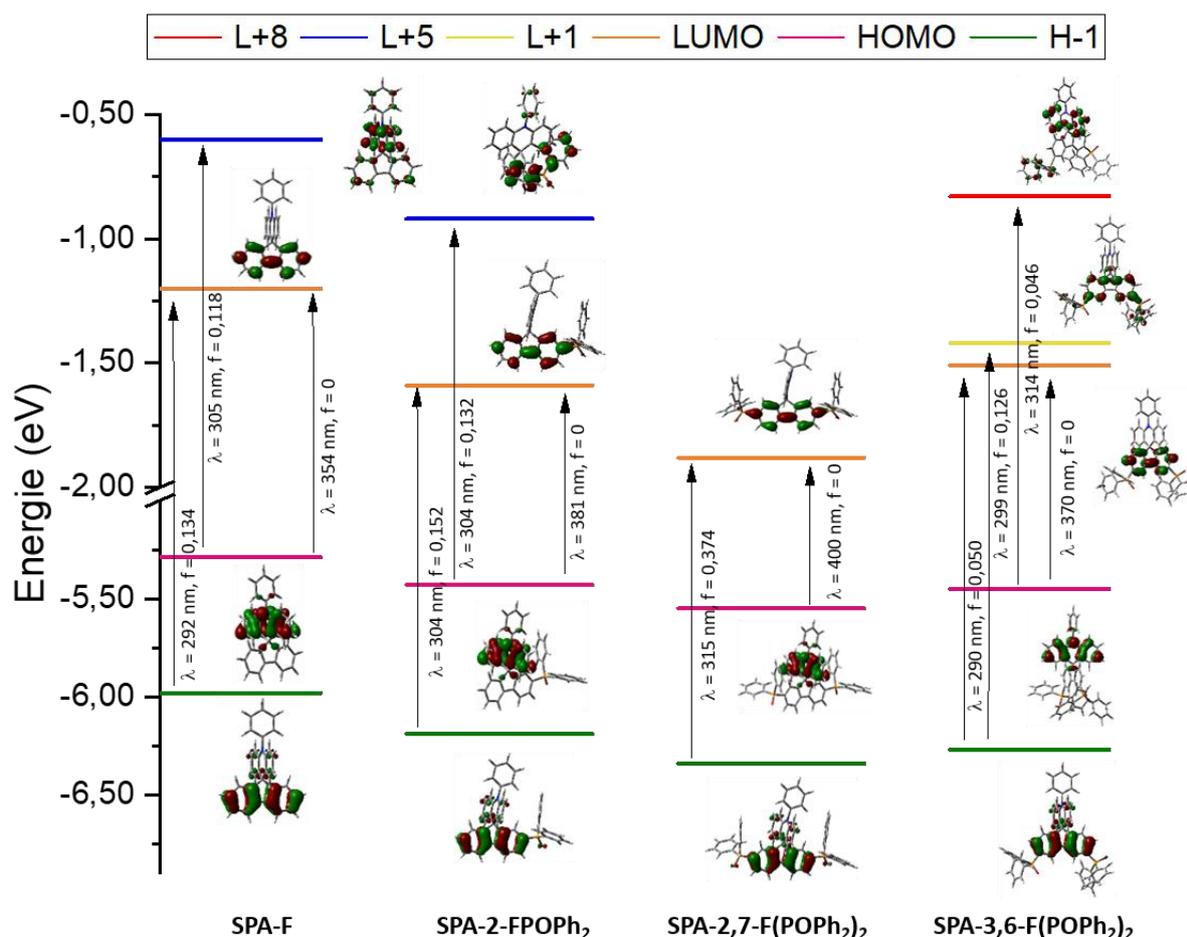


Figure 23 Représentation des niveaux énergétiques et des principales orbitales moléculaires investies dans les transitions électroniques de **SPA-F**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** obtenus par TD-DFT en B3LYP/6-311+G(d,p) (isovaleur = 0,04). Pour plus de clarté, seule la contribution principale est représentée.

Ajouter en position 2 du fluorène une unité 'POPh<sub>2</sub>', soit le passage de **SPA-F** à **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, induit un décalage bathochrome de  $\lambda_{\text{abs,max}}$  de 6 nm ( $\lambda_{\text{abs,max}} = 309$  nm pour **SPA-F** et  $\lambda_{\text{abs,max}} = 315$  nm pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**), Figure 22. Ce décalage montre que l'incorporation d'un fragment accepteur, bien que lié par un atome de phosphore au fluorène, ne permet pas de complètement l'isoler du système  $\pi$ -conjugué. On observe donc une extension de la conjugaison à travers l'atome de phosphore. Cette bande est attribuée, d'après la TD-DFT (Figure 23), à deux transitions modélisées à 304 nm : la première est une bande à transfert de

charge depuis le niveau HOMO, centré sur l'acridine, vers le niveau L+5, une orbitale  $\pi^*$  localisée sur le fragment accepteur, et la seconde, HOMO - 1  $\rightarrow$  LUMO, est centrée sur la partie fluorène.

L'ajout d'un second fragment accepteur en position 7 du fluorène, soit le passage de **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>** à **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, conduit à un nouveau déplacement bathochrome de 8 nm, avec une bande centrée à 323 nm, Figure 22. Cette bande est attribuée à la transition HOMO - 1  $\rightarrow$  LUMO modélisée à 315 nm centrée sur le fluorène, Figure 23. De plus, on remarque que l'allure générale des spectres d'absorption de **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>** et **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est très similaire et semble être caractéristique de la substitution en positions 2 et 7, Figure 22.

Le spectre d'absorption de **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est moins bien défini et possède des coefficients d'absorption molaire plus faibles pour la bande à plus faible énergie ( $\lambda$  plus grand). Le passage de la substitution des positions 2 et 7 aux positions 3 et 6 induit un déplacement hypsochrome de  $\lambda_{\text{abs max}}$  de 7 nm. Ce déplacement indique un isolement plus efficace des oxydes de phosphine. La TD-DFT indique que la bande à 316 nm est due à trois transitions de type  $\pi-\pi^*$  : deux sont des combinaisons de contributions d'orbitales localisées sur le fluorène, HOMO - 1  $\rightarrow$  LUMO and HOMO - 1  $\rightarrow$  LUMO + 1 ( $\lambda_{\text{th}} = 290$  et  $299$  nm), et la dernière implique des orbitales localisées sur la partie acridine, HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 8 ( $\lambda_{\text{th}} = 314$  nm), Figure 23. On observe également, comme pour **SPA-F**, une importante queue de bande allant jusqu'à 360 nm. Cette dernière est due à plusieurs transitions de plus faibles énergies impliquant des contributions depuis la HOMO (orbitale  $\pi$  centrée sur le fragment donneur) vers des orbitales  $\pi^*$  telles que LUMO + 2, LUMO + 3 et LUMO + 5 (localisées sur la partie '3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>').

Enfin, les calculs de TD-DFT ont montré que, pour les quatre composés, la première transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO est interdite ( $f = 0$ ). Ceci est dû à la séparation spatiale des fragments donneur (HOMO localisée sur l'acridine) et accepteur (LUMO localisée sur le fluorène avec des participations éventuelles des phosphines). On montre ainsi que la stratégie du pont *spiro* pour séparer les fragments donneur et accepteur est très efficace et donc que le couplage électronique entre l'unité riche en électron (donneur) et l'unité pauvre (accepteur) est suffisamment bloqué. C'est un des prérequis dans le design de matrice hôte de type donneur-accepteur.

*Que peut-on conclure de la spectroscopie d'absorption ?* Premièrement, le décalage bathochrome du spectre de **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** par rapport à celui de **SPA-F** montre que, malgré le fait que les oxydes de phosphine soient liés aux positions *meta* du fluorène, il existe un couplage électronique avec le fluorène. Ceci est en accord avec ce qui a déjà pu être montré avec des matériaux hôtes à base de spirobifluorène (SBF).<sup>9, 16</sup> Deuxièmement, il est intéressant de noter que l'effet de la présence d'un seul oxyde de phosphine en position 2 (**SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**) est similaire en terme de longueur d'onde à celui de deux en positions 3 et 6 (**SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**), ces deux molécules possèdent la même  $\lambda_{\text{abs max}}$ . Enfin, déplacer les oxydes de phosphine aux positions 2 et 7 (**SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**) induit un déplacement bathochrome du spectre lié à l'extension de la conjugaison et une structuration de celui-ci. Nous mettons ainsi en évidence dans quelle mesure il est possible de modifier les propriétés d'absorption en fonction de la présence, du nombre et de la position des oxydes de phosphine sur le composé modèle **SPA-F**.

En spectroscopie d'émission à température ambiante (TA) dans le cyclohexane, on observe que les quatre molécules présentent des spectres non résolus, Figure 22 (droite). De plus, on voit que l'évolution de la position de la bande d'émission suit la même tendance que celle qui a pu être observée pour  $\lambda_{\text{abs max}}$ . Le passage de **SPA-F** (345 nm) à **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (402 nm) puis à **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (436 nm) induit un déplacement bathochrome de 57 nm puis 34 nm. Et le passage de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** à **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (368 nm) induit un déplacement hypsochrome de 68 nm. Cette évolution montre ici encore que le nombre et la position des oxydes de phosphine impactent le couplage électronique entre les oxydes de phosphine et le fluorène.

Pour aller plus loin dans la compréhension du comportement en émission de ces trois matrices, nous avons réalisé une étude solvatochromique (cyclohexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, éthanol et méthanol). **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ne présentent pas de dépendance à la polarité du solvant en absorption, par contre, en émission, on constate un déplacement bathochrome de la bande d'émission à mesure que la polarité du solvant (reliée au moment dipolaire  $m_D$  mesuré en Debye D) augmente, Figure 24.

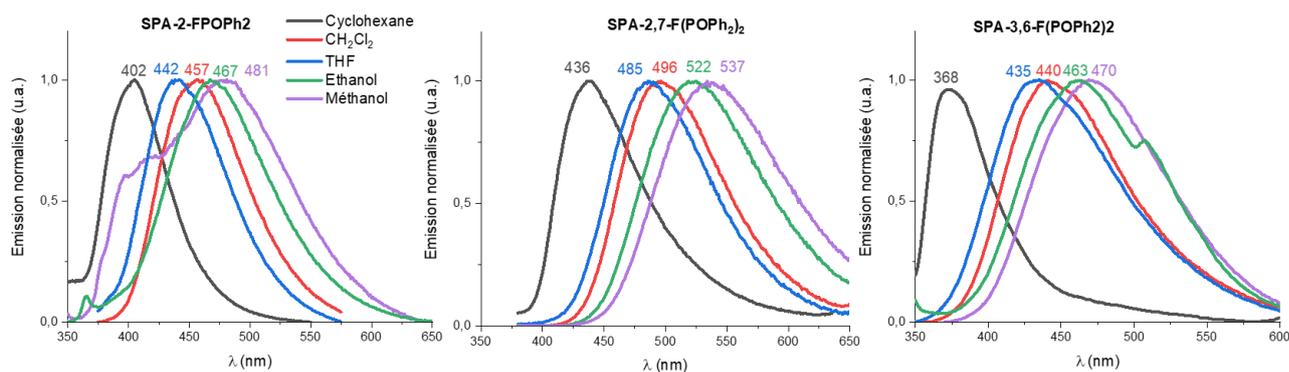


Figure 24 Étude solvatochromique en émission de **SPA-2-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**.

Entre le solvant le moins polaire, le cyclohexane ( $m_D = 0$  D), et le plus polaire, le MeOH ( $m_D = 1,70$  D), on observe un déplacement bathochrome de 79, 101 et 102 nm pour **SPA-2-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** respectivement. Le fait d'observer un effet solvatochrome en émission pour ces trois matrices témoigne d'un état émissif à transfert de charges fortement stabilisé par les solvants polaires. De plus, on constate que le nombre de fragments accepteurs a une influence. En effet, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** subissent un plus fort déplacement que **SPA-2-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. En revanche, la position des oxydes de phosphine ne semble pas avoir d'impact. En résumé, augmenter le nombre de fragments accepteurs augmente le caractère à transfert de charges de l'état émissif. Dans un dispositif, cette caractéristique pourrait être bénéfique puisque que nous voulons les matrices transfèrent les excitons aux dopants.

Enfin, les trois matrices sont peu émissives et présentent un  $RQ_f$  inférieur à 0,02, Tableau 4. Ceci est en accord avec la séparation spatiale des niveaux HOMO et LUMO (transition interdite,  $f = 0$ ) puisque la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  correspond à la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO. En général, c'est une caractéristique recherchée pour les matrices hôtes afin qu'elles transfèrent toute l'énergie sous forme d'excitons au dopant phosphorescent sans en perdre par relaxation radiative.

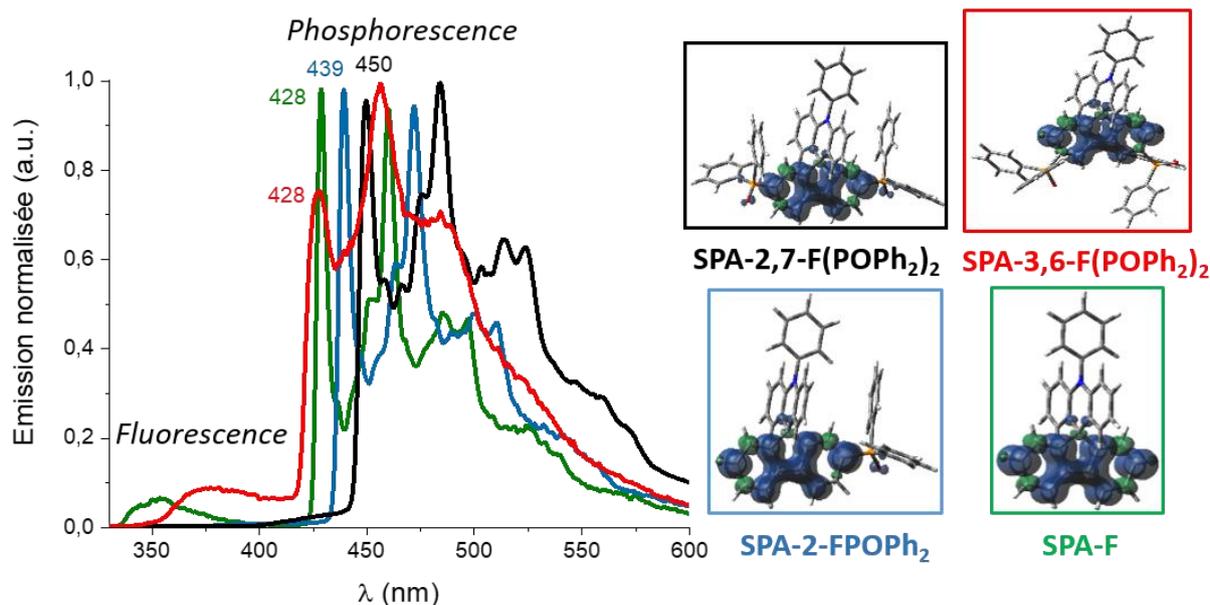


Figure 25 (gauche) Spectres d'émission à 77 K dans le 2-MeTHF,  $\lambda_{exc} = 310$  nm, normalisés aux maxima de phosphorescence et (droite) distribution de la densité de spin de  $T_1$  (TD-DFT en B3LYP/6-311+G(d,p), isoaleur de 0,002) de SPA-2-FPOPh<sub>2</sub> (en bleu), SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (en noir) SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (en rouge) et SPA-F (en vert).

Afin de déterminer l'énergie du premier état triplet  $T_1$  ( $E_T$ ), propriété clé pour une matrice, nous avons enregistré les spectres d'émission à 77 K dans le 2-MeTHF pour les quatre composés. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 25, ils présentent des allures similaires (spectres structurés liés aux états vibrationnels limités par la faible température) mais décalés en longueur d'onde. La mesure des spectres d'émission à 77 K nous permet d'avoir accès à l' $E_T$  des molécules à partir du premier maximum de phosphorescence ( $\lambda_{phos}$  dans le Tableau 4). Ces maxima sont mesurés à 428, 439, 450 et 428 nm pour SPA-F, SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>, SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> respectivement. Afin de s'assurer que ce sont bien les contributions de phosphorescence que nous observons, nous avons mesuré les temps de vie à ces longueurs d'onde. Les temps de vie sont de 5,6, 3,9, 3,1 et 4,7 s respectivement. Ainsi, on constate que les quatre temps de vie sont de l'ordre de la seconde indiquant que ce sont bien les contributions de phosphorescence que nous mesurons. D'autre part, il est intéressant de souligner que, à 77 K, une faible contribution de fluorescence est observée pour SPA-F et SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Figure 25. Cette caractéristique est liée au très faible  $RQ_f$  mesuré à température ambiante pour ces quatre composés (séparation spatiale d'HOMO et LUMO). Ainsi, on constate que le croisement inter-systèmes entre  $S_1$  et  $T_1$  est favorisé menant alors à une intense contribution de phosphorescence et à la très faible (SPA-F et SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) voire à l'absence (SPA-2-FPOPh<sub>2</sub> et SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) de fluorescence. C'est un comportement qui

est d'ailleurs différent de ce que nous avons pu observer pour d'autres matrices hôtes dérivées du SBF pour lesquelles la contribution de fluorescence reste très intense ( $RQ_f$  élevés) par rapport à la contribution de phosphorescence.<sup>9, 11-12</sup>

Revenons sur l'évolution des contributions de phosphorescence. Premièrement, on constate que l'influence de la présence, du nombre et de la position des fragments accepteurs est *quasi*-identique à celle observée pour les spectres d'émission à température ambiante à l'exception de **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** qui se superpose à **SPA-F** :  $\lambda_{\text{phos}}(\text{SPA-2,7-F(POPh}_2)_2) > \lambda_{\text{phos}}(\text{SPA-2-FOPh}_2) > \lambda_{\text{phos}}(\text{SPA-3,6-F(POPh}_2)_2) = \lambda_{\text{phos}}(\text{SPA-F})$ . Notre équipe a beaucoup contribué dans la compréhension de ces systèmes. Elle a pu démontrer que sur des dérivés de dihydroindénofluorène ou encore pour des dimères de SBF que les liens *meta* (positions 3 et 6) du fluorène conduisent à un déplacement bathochrome en absorption et fluorescence mais ne modifient pas la contribution de phosphorescence de l'état  $T_1$ .<sup>9, 11-12, 17</sup> En effet, les liens *meta* permettent une rupture de conjugaison contrairement aux liens *para*.

Nous avons calculé, à partir des  $\lambda_{\text{phos}}$ , les  $E_T$  de ces quatre composés. Nous les avons estimées à 2,90, 2,82, 2,76 et 2,90 eV pour **SPA-F**, **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** respectivement. La  $E_T$  la plus basse est celle de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (2,76 eV). La modélisation moléculaire indique que la densité de spin de  $T_1$  de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est principalement localisée sur le fluorène avec une légère contribution des oxydes de phosphine à travers les atomes de phosphore. Lorsque que l'on passe à **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>** en retirant un fragment accepteur, on observe une augmentation de 0,06 eV de  $E_T$ . La TD-DFT montre que la densité de spin de  $T_1$  est un peu plus concentrée sur le fluorène. Cette évolution est en accord avec le fait, qu'en retirant un fragment accepteur, la conjugaison est restreinte, se traduisant ainsi par une déstabilisation de  $T_1$  (augmentation de  $E_T$ ). Le passage de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** à **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** induit une augmentation de  $E_T$  de 0,14 eV. Cette évolution indique une perte de la conjugaison à travers les deux atomes de phosphore du fait de leur position. **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possède le même  $E_T$  que **SPA-F** (2,90 eV). Ceci indique que la position des fragments accepteurs en positions 3 et 6 (plutôt qu'en positions 2 et 7) annule complètement la contribution des oxydes de phosphine dans l'état triplet. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 25, la densité de spin de  $T_1$  de **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est exclusivement concentrée sur le fluorène. D'autre part, on constate que les trois matrices hôtes, **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, possèdent une  $E_T$  supérieure à celle des quatre dopants

phosphorescents utilisés dans les SL-PhOLEDs (cf. chapitre 3 partie 2.2.3). Un second prérequis est donc rempli : les trois matrices pourront accueillir les quatre dopants Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac ( $E_T = 2,08$  eV), Ir(ppy)<sub>3</sub> ( $E_T = 2,51$  eV), FIrpic ( $E_T = 2,72$  eV) et FIr6 ( $E_T = 2,76$  eV).

Résumons à présent les points importants à tirer de l'étude des propriétés d'émission. Nous venons de voir que la présence, le nombre et la position des fragments accepteurs sur **SPA-F** ont plusieurs effets. Les positions *para* du fluorène subissent plus l'effet de conjugaison que les positions *meta*. Ainsi en ajoutant un ou deux oxydes de phosphine aux positions 2, ou 2 et 7, on observe un déplacement bathochrome de plus en plus important. Par contre, en incorporant deux oxydes de phosphine aux positions 3 et 6 plutôt qu'aux positions 2 et 7, ce déplacement est plus limité signant ainsi une meilleure rupture de conjugaison entre les fragments accepteurs et le fluorène. Cet effet est encore plus marqué en ce qui concerne les propriétés de phosphorescence. En termes de longueurs d'onde, le spectre de phosphorescence de **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** se superpose parfaitement à celui de **SPA-F** tandis que la même évolution est observée pour ceux de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** par rapport au spectre de fluorescence. On constate donc que les atomes de phosphore ne permettent pas de bloquer complètement la conjugaison à travers les positions *para*. Enfin, un dernier point très important concerne les  $E_T$ , elles sont toutes supérieures à celles des quatre dopants que nous allons utiliser dans les SL-PhOLEDs : le cahier des charges est pour l'instant respecté (cf. chapitre 3 partie 3.1).

### 1.2.2 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des quatre composés **SPA-F**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en oxydation et dans le DMF en réduction, Figure 26 (en haut à droite et à gauche). Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

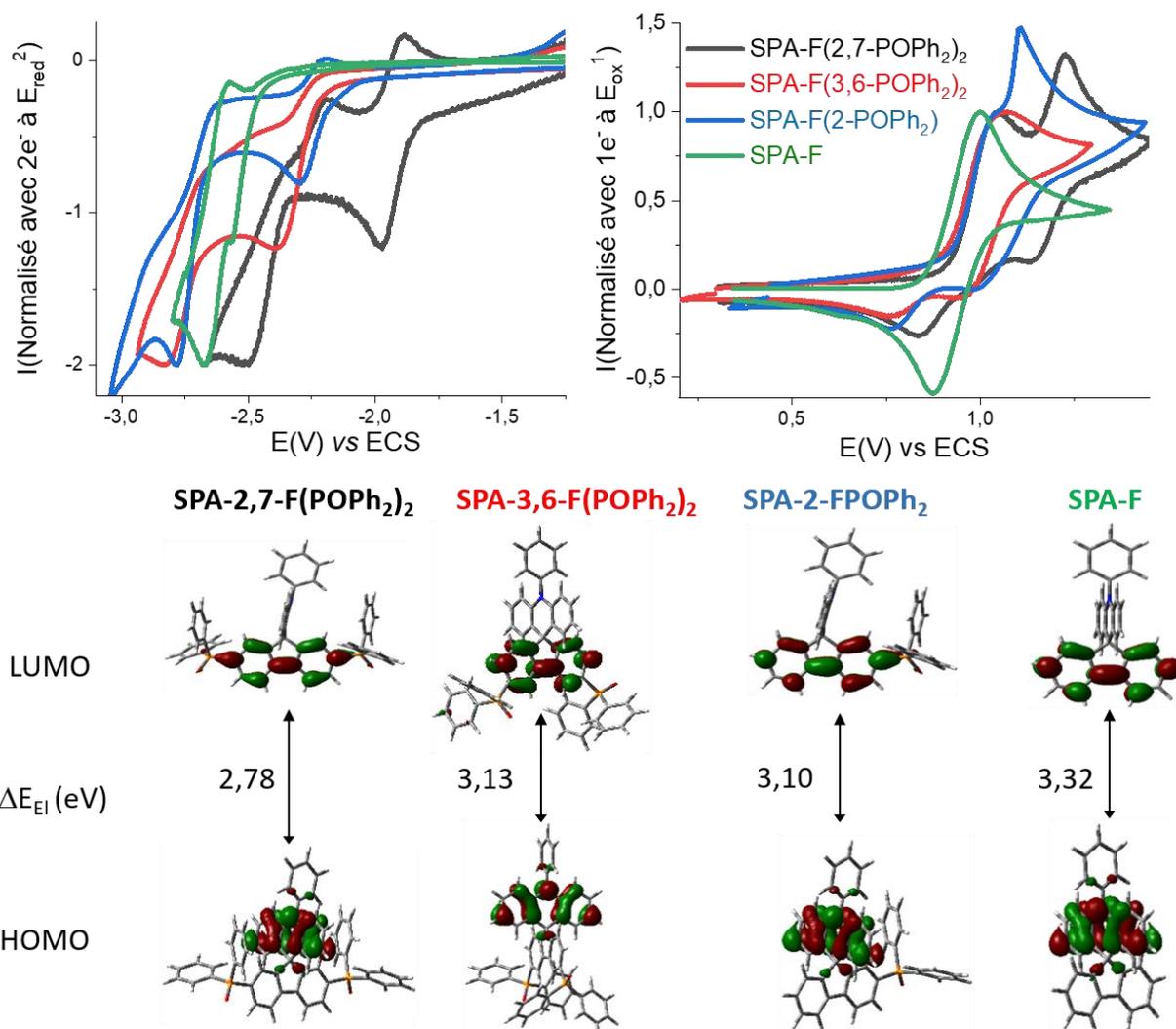


Figure 26 (haut) Cyclovoltamogrammes normalisés de SPA-F (vert), SPA-2-FPOP<sub>h</sub><sub>2</sub> (bleu), SPA-2,7-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub> (noir) et SPA-3,6-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub> (rouge) en réduction (à gauche, DMF + Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M) et en oxydation (à droite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,2 M), la vitesse de balayage est 100 mV.s<sup>-1</sup> et l'électrode de travail est un disque de platine de rayon de 1 mm. (bas) Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO calculées par TD-DFT en B3LYP/6-311+G(d,p) (isovaleur = 0,04).

En oxydation, SPA-2-FPOP<sub>h</sub><sub>2</sub>, SPA-2,7-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub> et SPA-3,6-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub> présentent trois processus successifs dont les maxima sont rapportés dans le Tableau 4. Pour les trois composés, le premier processus d'oxydation est irréversible avec un maximum proche de 1,05 V, Figure 26 en haut à droite. En revanche, le composé modèle SPA-F possède un comportement différent. En effet, il présente dans la même fenêtre de potentiel une seule vague d'oxydation réversible avec un maximum à 1,00 V décalé de 50 mV vers les plus petits potentiels par rapport au trois autres composés incorporant une ou deux oxydes de phosphine (1,04 V pour SPA-2-FPOP<sub>h</sub><sub>2</sub>, 1,06 V pour SPA-2,7-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub> et 1,07 V pour SPA-3,6-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

Ceci indique que les fragments accepteurs influencent la réversibilité de la première vague et les valeurs de potentiels. Ainsi, on observe que, malgré une séparation des fragments donneurs et accepteurs par un pont *spiro*, l'oxydation de la phénylacridine est influencée par la présence d'oxyde de phosphine, et ce, indépendamment de leurs nombres et positions. Ainsi, l'incorporation de fragments accepteurs dans la structure de **SPA-F** rend l'oxydation du composé plus difficile.

En réduction, le comportement respectif de chaque matrice est bien différent en fonction de la présence, du nombre et de la position des oxydes de phosphine. **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** présente trois processus de réduction successifs à des maxima de - 1,98, - 2,50 et - 2,79 V tandis que **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** n'en présente que deux à - 2,40 et - 2,83 V. D'autre part, contrairement à **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** qui possède une première vague de réduction réversible, **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** présente deux vagues irréversibles soulignant un radical anion plus réactif que celui de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>** présente aussi deux vagues consécutives à - 2,30 et - 2,78 V dont la première est réversible. Enfin, **SPA-F**, qui ne possède pas de fragments accepteurs, présente deux processus à - 2,56 (épaulement) et - 2,67 V (vague). Ainsi, on observe un comportement différent du premier processus de réduction pour les quatre composés en fonction de la présence, du nombre et de la position des fragments accepteurs : -1,98 V pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, -2,30 V pour **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>**, -2,40 V pour **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et -2,56 V pour **SPA-F**.

Les niveaux HOMO ont été évalués à partir des potentiels de seuil du premier processus d'oxydation de chaque composé. Ils sont de - 5,33 eV pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>**, - 5,21 eV pour **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et - 5,26 eV pour **SPA-F**. La représentation de l'orbitale HOMO des quatre composés est présentée dans la Figure 26. Comme nous pouvons le voir, pour les quatre composés, la densité électronique est principalement répartie sur la partie acridine. Le calcul théorique donne un niveau HOMO de - 5,55, - 5,43, - 5,45 et - 5,29 eV pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-F** respectivement. Ainsi, le calcul théorique confirme que, même si pour les quatre composés la densité électronique d'HOMO est localisée sur le même fragment, la présence d'oxydes de phosphine induit une diminution du niveau HOMO par rapport à **SPA-F**.

Les niveaux LUMO, calculés à partir des potentiels de seuil du premier processus de réduction de chaque composé, sont évalués à - 2,55, - 2,23, - 2,18 et - 1,94 eV pour **SPA-2,7-**

**F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-F** respectivement. La même tendance est observée par le calcul théorique : - 1,88, -1,59, -1,58 et - 1,20 eV respectivement. Ainsi, on observe que les trois composés, incorporant un ou deux fragments accepteurs, possèdent une énergie de la LUMO beaucoup plus basse que celle de **SPA-F**. Ceci est directement lié à la force d'accepteur des oxydes de phosphine. De plus, l'énergie de la LUMO est dépendante du nombre et de la position des oxydes de phosphine. **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possède le niveau LUMO le moins élevé des trois matrices. Les positions en *para* du fluorène induisent un plus fort couplage électronique que les positions 3 et 6 : **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possède le niveau LUMO le plus élevé des trois matrices. **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** possède un niveau intermédiaire entre **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Ceci est tout à fait logique car, en retirant un fragment accepteur de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, on diminue l'effet attracteur. Ainsi, nous démontrons sans surprise qu'il est possible de modifier la force du caractère accepteur en modifiant le nombre et/ou la position d'unité accepteur sur **SPA-F**.

À partir de la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO, nous avons calculé le *gap* énergétique des quatre composés. Ils sont évalués à 2,78, 3,10, 3,13 et 3,32 eV pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-F** respectivement. Ainsi, on constate que les trois composés candidats pour des applications en SL-PhOLED possèdent un *gap* plus contracté que celui de **SPA-F**. Cette différence est principalement due à l'évolution des niveaux LUMO. **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, qui a le niveau LUMO le moins élevé, possède le *gap* électrochimique le plus contracté des trois matrices. Ceci montre que, comme pour E<sub>T</sub>, il est possible de contrôler ce *gap* en fonction du nombre et de la position des fragments accepteurs. Ceci est un point clé dans le design de matrices hôtes pour des applications en SL-PhOLEDs puisque l'injection des charges dépend directement de l'alignement des niveaux HOMO et LUMO avec les niveaux de Fermi des électrodes. Nous y reviendrons lorsque nous discuterons des performances de ces matrices en SL-PhOLEDs.

### 1.2.3 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-F** ont été étudiées par ATG et DSC.

À partir des mesures ATG, il est possible d'avoir accès à la température de décomposition (T<sub>d</sub>) d'un matériau qui est la température à laquelle le matériau a perdu 5 % de

sa masse. Les ATG sont réalisées en chauffant les composés de manière continue (10 °C/min) sous un flux d'azote.

La  $T_d$  de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-F** est relevée à 474, 381, 411 et 286 °C respectivement, Figure 27. Ainsi, on note que la présence d'un pont *spiro* permet d'avoir une température de décomposition élevée largement supérieur à 80 °C. Ces températures sont bien supérieures à 80 °C ce qui est un point important pour le bon fonctionnement de l'OLED (*cf.* chapitre 3 partie 3.1). De plus, on constate que l'ajout d'un puis deux fragments accepteurs permet d'augmenter la  $T_d$ . Cependant, l'ATG ne nous informe pas précisément sur les mécanismes de dégradations. Néanmoins, le fait que l'on n'observe pas de palier entre la  $T_d$  et la disparition complète du matériau mais plutôt une perte de masse rapide suggère qu'il s'agit d'une sublimation confirmé par des creusets vides après les mesures.

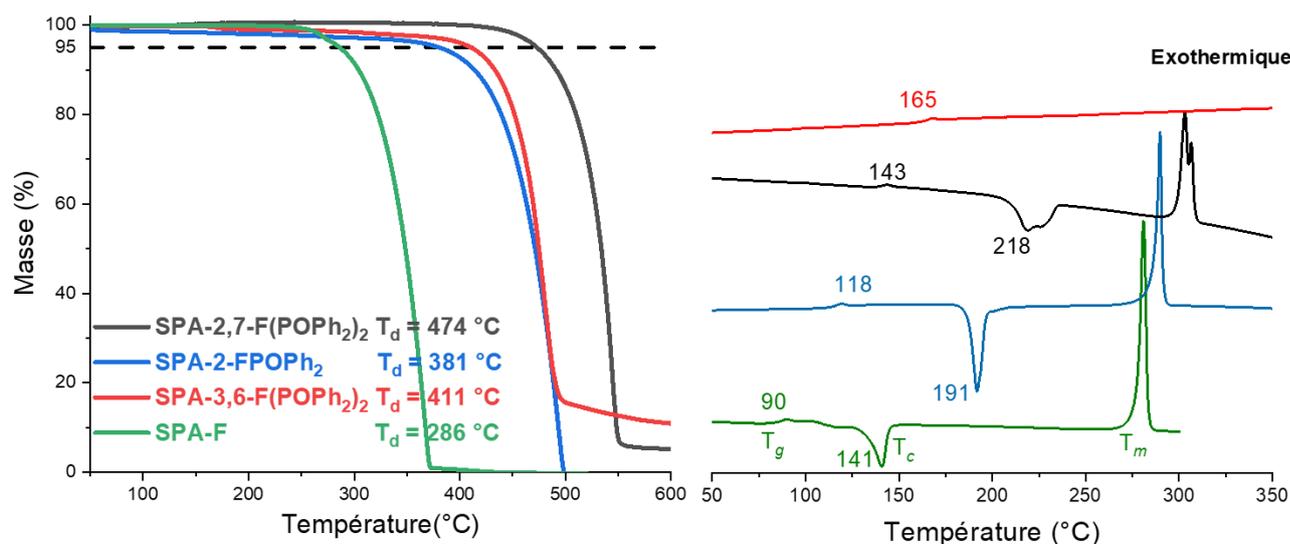


Figure 27 Thermogrammes (gauche) ATG et (droite) DSC (seul le second cycle de chauffe est représenté) de SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>, SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et SPA-F.

La DSC consiste à mesurer les différents échanges de chaleur d'un échantillon (le matériau d'intérêt) avec l'environnement extérieur lors de cycle de chauffe et de refroidissement. Cette mesure permet de déterminer les différentes transitions d'un matériau. Ainsi, les expériences de DSC permettent d'avoir accès à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ). La transition vitreuse correspond au passage d'un état vitreux (solide) à un état caoutchouteux (mou). La  $T_g$  est une valeur importante car lorsque  $T > T_g$  des réorganisations peuvent avoir lieu dans le matériau. Celles-ci peuvent nuire au bon fonctionnement de l'OLED c'est pourquoi il est préférable que la  $T_g$  soit supérieure à 80 °C. La

cristallisation correspond au passage d'un état amorphe à un état cristallin. Comme pour la  $T_g$ , il est préférable que la  $T_c$  soit supérieure à 80 °C car la cristallisation d'un matériau peut engendrer l'apparition de défauts qui pourraient également nuire au bon fonctionnement de l'OLED.

Les DSC ont été réalisées sous flux d'azote à une vitesse de balayage constante de 10 °C/min. Deux cycles de chauffe/refroidissement sont systématiquement réalisés afin d'observer toutes les transitions potentielles. En effet, un matériau aura d'abord besoin d'être fondu vers un état amorphe avant de pouvoir observer la transition vitreuse et/ou la cristallisation. C'est pourquoi, en général, les  $T_g$  et  $T_c$  sont relevés au cours du second cycle de chauffe et  $T_f$  pendant le premier cycle.

**SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-F** ont une  $T_f$  mesurée à 303, 290, 320 et 281 °C respectivement au cours du premier cycle de chauffe, Figure 27. Ainsi, on observe de manière similaire à la  $T_d$  que l'ajout d'un puis deux fragments accepteurs provoque l'augmentation de  $T_f$ . Nous avons également pu observer une fonte au cours du second cycle de chauffe pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-F**. Cette observation est un bon point pour **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** puisque cela signifie qu'une fois fondu le composé ne cristallise pas et reste dans un état amorphe. En effet, le processus de fabrication d'un dispositif OLED nécessite de chauffer le matériau afin de le sublimer donc l'obtention d'un matériau amorphe après ce processus est bénéfique pour limiter au maximum l'apparition de défauts. Au cours du second cycle de chauffe, on observe une transition vitreuse ( $T_g$ ) pour les quatre composés à 143 pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, 118 pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, 165 pour **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et 90 °C pour **SPA-F**. Ainsi, on constate une fois encore que l'ajout d'un puis deux fragments accepteurs est bénéfique puisqu'il permet d'augmenter  $T_g$ . D'autre part, la position des oxydes de phosphine semble avoir aussi un effet sur  $T_g$ . On note que pour **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**,  $T_g$  est supérieure à celle de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Les  $T_c$  de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-F** ont été mesurées à 218, 191 et 141 °C au cours du second cycle de chauffe. En revanche, nous n'avons pas observé de  $T_c$  pour **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Ainsi, incorporer un puis deux fragments accepteurs aux positions 2 puis 2 et 7 permet d'augmenter de manière significative  $T_c$  et le passage aux positions 3 et 6 permet de complètement la supprimer. Ces données sont très importantes non seulement pour les design moléculaires présentés mais également pour les travaux futurs.

Au bilan, nous venons de voir que les trois composés candidats pour des applications en SL-PhOLEDs possèdent une  $T_g$  bien supérieure à 80 °C. D'autre part, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** possèdent une  $T_c$  également bien supérieure à 80 °C et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** n'en possède pas. Ainsi, nous pouvons conclure que la stratégie d'incorporer un pont *spiro* permet effectivement de maintenir des températures de transition de phase élevées mais qu'également la présence et la position des fragments accepteurs aident au maintien de températures élevées. Pour finir, uniquement du point de vue des propriétés thermiques, la substitution en positions *meta* semble être d'intérêt puisqu'elle permet de supprimer la cristallisation de la matrice.

#### 1.2.4 Propriétés de transports de charges

Des mesures de mobilité de porteurs de charges ont été réalisées *via* la méthode SCLC en collaboration avec le Dr. Nicolas Leclerc et le Prof. Thomas Heiser de l'université de Strasbourg.

Cette méthode consiste à mesurer la densité de courant en faisant varier la tension aux bornes d'une diode simple intégrant le matériau à étudier en tant que couche active. On obtient une courbe caractéristique J-V (densité de courant en fonction de la tension). Dans une certaine gamme de tension, on entre dans un régime de charge d'espace c'est-à-dire que le courant est dominé par la concentration de porteurs de charges injectés depuis les électrodes. Dans ce cas, la relation J-V est quadratique ( $J \propto V^2$ ) et le courant ne dépend plus de la densité de porteurs de charge mais seulement de leur mobilité. Le modèle Mott-Gurney<sup>18-19</sup> permet alors d'extraire une valeur de mobilité ( $\mu$ ) suivant l'équation :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3}$$

Où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\varepsilon_r$  la constante diélectrique du matériau,  $V$  la tension appliquée et  $d$  l'épaisseur du matériau.

Deux dispositifs sont réalisés pour chaque composé candidat pour les SL-PhOLEDs :

- un pour mesurer la mobilité des trous ( $\mu_{h^+}$ ) d'architecture : ITO/PEDOT : PSS/Matrice hôte/MoO<sub>3</sub>/Ag,

- un pour mesurer la mobilité des électrons ( $\mu_{e^-}$ ) d'architecture : ITO/ZnO/Matrice hôte/Ca/Al.

Les courbes J-V de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** sont présentées dans la Figure 28.

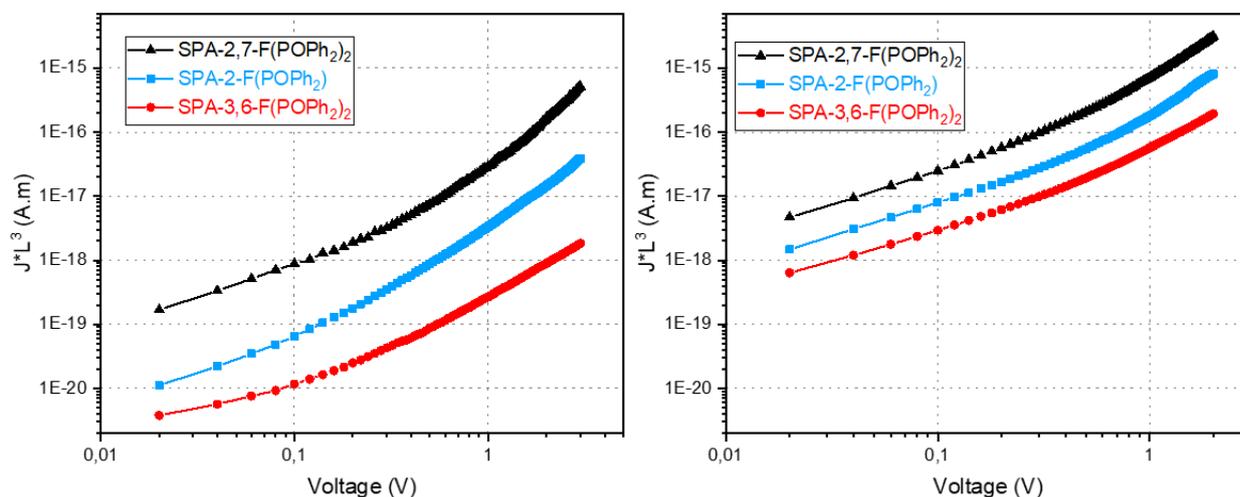


Figure 28 Courbes caractéristiques J-V des dispositifs SCLC (gauche) en trous et (droite) en électrons incorporant les matrices **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**.

Les mobilités de trous et d'électrons ( $\mu_{h^+} / \mu_{e^-}$ ) de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont été estimées à  $8,2 \times 10^{-6} / 2,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $1,9 \times 10^{-7} / 1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,4 \times 10^{-8} / 3,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement, Tableau 4. Premièrement, on constate que les trois matrices possèdent une mobilité d'électrons plus haute que leur mobilité de trous respective. Si l'on considère le rapport des mobilités  $\mu_{e^-} / \mu_{h^+}$  pour chaque matrice, calculé à 24, 68 et 221 pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** respectivement, on constate que c'est **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** qui possède le transport de charges le plus équilibré faisant de lui, du point de vue des propriétés de transport, le meilleur candidat. Néanmoins, pour les deux autres matrices, cela pourrait ne pas s'avérer dramatique dans le dispositif. En effet, des études portant sur Flrpic<sup>20-21</sup> et sur Ir(ppy)<sub>3</sub><sup>21</sup> ont montré que ces dopants possèdent une mobilité de trous de l'ordre de  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  voire supérieure lorsque leur concentration dans une matrice est peu élevée. Ainsi, il est possible que les dopants puissent contrebalancer la plus faible mobilité de trous des matrices.

Essayons à présent d'étudier l'influence du nombre et de la position des oxydes de phosphine sur les propriétés de transport. **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possède les plus hautes

mobilités de trous et d'électrons. Cette matrice est également celle qui possède la meilleure affinité électronique (niveau LUMO le moins élevé). **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** a une structure non symétrique par rapport à **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et un niveau LUMO plus élevé. Ainsi, on constate une diminution des mobilités en retirant un fragment accepteur. **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possède les moins bonnes mobilités et le niveau LUMO le plus élevé parmi les trois matrices.

En résumé, nous venons de voir que les trois matrices candidates pour des applications en SL-PhOLEDs possèdent une mobilité d'électrons plus élevée que leur mobilité de trous respective. Nous avons constaté que c'est **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** qui possède le transport de charges le plus équilibré et donc apparaît comme le meilleur candidat du point de vue des propriétés de transport de charges.

### 1.3 Incorporation dans des SL-PhOLEDs rouge, verte et bleues

Pour mener à bien ce projet, j'ai pu être accueilli pendant un mois (deux périodes de deux semaines) par le Dr Denis Tondelier et Mr Bernard Geffroy au laboratoire de physiques des interfaces et des couches minces à l'école polytechnique à Palaiseau. Lors de ce stage, j'ai pu m'initier à la fabrication et à l'étude des dispositifs SL-PhOLEDs et ai réalisé ce qui va être présentés dans la suite de ce paragraphe.

Les composés **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont été incorporés en tant que matrice hôte en SL-PhOLED RGB utilisant les dopants phosphorescents Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac (rouge), Ir(ppy)<sub>3</sub> (vert) et Flrpic ou Flr6 (bleus) (cf. chapitre 3 partie 2.2.3 pour les structures des dopants). L'architecture des dispositifs est la suivante : ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (matrice + dopant 10 % en masse) (100 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm) avec ITO/PEDOT:PSS dans le rôle de l'anode et LiF/Al dans celui de la cathode. De plus, précisons que systématiquement trois dispositifs sont préparés en même temps afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

Le diagramme énergétique des SL-PhOLEDs est présenté dans la Figure 29. De plus, pour rappel, nous avons évalué les niveaux E<sub>T</sub> des complexes Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>3</sub>, Flrpic et Flr<sub>6</sub> à 2,08, 2,51, 2,72 et 2,76 eV respectivement et ceux des matrices **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** à 2,76, 2,82 et 2,90 eV respectivement. Pour rappel, les E<sub>T</sub> des dopants et des matrices ont été mesurés dans les mêmes conditions (dans le 2-MeTHF à 77K).

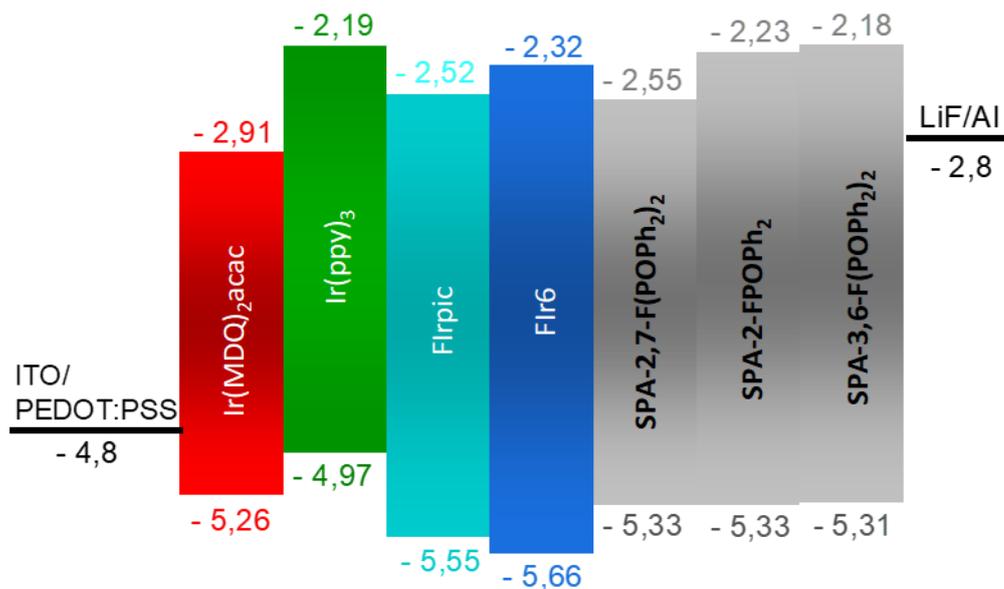


Figure 29 Diagramme énergétique des différents constituants de l'EML dans les SL-PhOLEDs.

Enfin, l'ensemble des valeurs caractéristiques des SL-PhOLEDs est rassemblé dans le Tableau 5 et les courbes caractéristiques des SL-PhOLEDs sont présentées dans la Figure 30. Comme déjà décrit dans le chapitre précédent, les performances des dispositifs sont principalement estimées par quatre paramètres (cf. chapitre 3 partie 1.2) :

- l'efficacité lumineuse (CE en cd/A),
- l'efficacité énergétique (PE en lm/W),
- l'efficacité quantique externe maximale (EQE<sub>max</sub> en %),
- la tension de seuil (V<sub>ON</sub>).

Pour la suite de la discussion nous nous concentrerons principalement sur deux paramètres : l'EQE<sub>max</sub> et la V<sub>ON</sub>. L'EQE<sub>max</sub> est généralement le paramètre le plus mis en avant. Le rendement optique de sortie d'un dispositif plafonne ce dernier (avec une efficacité quantique interne, IQE, de 100 %) à des valeurs avoisinant 25 %.<sup>22</sup>

Tableau 5 Performances des SL-PhOLEDs incorporant **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** en tant que matrice hôte. Architecture du dispositif : ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (matrice + dopant 10 % en masse) (100 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm).

	V <sub>on</sub> (V)	EQE (%)	CE (cd/A)	PE (lm/W)	L (cd/m <sup>2</sup> )	EQE (%)	CE (cd/A)	PE (lm/W)	L (cd/m <sup>2</sup> )	Coordonnées CIE (x ; y)
	At 10 mA/cm <sup>2</sup>					Max (at J (mA/cm <sup>2</sup> ))				At 10 mA/cm <sup>2</sup>
<i>10% Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)</i>										
SPA-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,8	6,0	6,2	2,0	1501	8,7 (0,03)	9,1 (0,03)	7,0 (0,03)	6843 (170)	0,64 ; 0,36
SPA-3,6-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3,6	4,4	4,4	1,3	1007	5,3 (0,04)	5,4 (0,04)	3,0 (0,04)	2973 (120)	0,64 ; 0,36
SPA-2-FPOPh <sub>2</sub>	3,2	2,6	3,2	1,1	673	4,5 (0,04)	5,5 (0,04)	3,5 (0,04)	151 (220)	0,63 ; 0,37
<i>10% Ir(ppy)<sub>3</sub></i>										
SPA-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,3	11, 0	37,8	18,2	9946	16,4 (0,04)	56,3 (0,04)	53,6 (0,04)	38970 (180)	0,31 ; 0,63
SPA-3,6-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,7	9,4	35,3	13,8	8099	13,9 (0,03)	52,0 (0,03)	38,9 (0,03)	18610 (150)	0,31 ; 0,63
SPA-2-FPOPh <sub>2</sub>	2,7	7,5	25,6	13,4	6386	10,4 (0,02)	35,6 (0,02)	32,9 (0,02)	15490 (90)	0,31 ; 0,63
<i>10% Flrpic</i>										
SPA-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,5	12, 5	27,3	14,5	5276	18,0 (0,04)	39,0 (0,04)	38,4 (0,04)	8030 (80)	0,15 ; 0,37
SPA-3,6-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3,5	6,5	12,3	4,0	2013	6,5 (6,8)	12,3 (6,8)	4,2 (6,8)	2540 (50)	0,16 ; 0,38
SPA-2-FPOPh <sub>2</sub>	2,8	8,0	16,2	6,3	3896	8,6 (0,24)	17,3 (0,24)	10,5 (0,24)	9578 (100)	0,15 ; 0,37
<i>10% Fir6</i>										
SPA-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,8	5,4	8,6	4,3	2220	6,5 (27,7)	10,4 (27,7)	4,5 (27,7)	2687 (50)	0,16 ; 0,33
SPA-3,6-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4,6	5,1	11,5	4,2	604	6,5 (1,2)	14,7 (1,2)	6,8 (1,2)	661 (40)	0,16 ; 0,32
SPA-2-FPOPh <sub>2</sub>	2,9	9,0	15,9	7,9	3518	9,1 (14,6)	16,2 (14,6)	7,7 (14,6)	4952 (60)	0,15 ; 0,30

Commençons par comparer les dispositifs dopés avec l'émetteur phosphorescent rouge Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac. Les meilleures performances ont été obtenues avec la matrice **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** atteignant une EQE<sub>max</sub> de 8,7 %. En outre, le meilleur des trois dispositifs délivre une luminance maximale de 6843 cd.m<sup>-2</sup> à 170 mA/cm<sup>2</sup> montrant ainsi une bonne stabilité de la matrice à haute densité de courant. Les autres matrices **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont des EQE<sub>max</sub> de 4,5 % et 5,3 % respectivement. Cette différence, entre ces deux EQE<sub>max</sub> et celui de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, peut être liée aux différences observées pour les propriétés de transport de charges. En effet, nous avons vu que **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** présente à la fois les mobilités de trous et d'électrons les plus élevées et les mieux équilibrées. Ainsi, le transport moins bien équilibré pour les deux autres matrices pourrait mener à la formation d'excitons proches des électrodes et provoquer des phénomènes de fuites causant alors la chute de l'EQE

du dispositif. L' $EQE_{max}$  plus élevée de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** par rapport aux deux autres matrices peut également être liée à l'alignement des niveaux  $T_1$  des matrices avec celui du dopant. Puisque 75 % des excitons proviennent de ce niveau, il a aussi un rôle très important sur les performances. C'est **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** qui possède l' $E_T$  la plus proche de celle de Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac (2,76 eV vs 2,08 eV). D'autre part, les trois matrices affichent des  $V_{ON}$  de 2,8 V pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, 3,2 V pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et 3,6 V pour **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Cela indique que l'injection des charges est différente dans le dispositif en fonction de la matrice. La  $V_{ON}$  dépend de l'alignement des niveaux HOMO et LUMO des matrices avec les niveaux Fermi des électrodes. La plus faible  $V_{ON}$  pour les dispositifs intégrant **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** indique une injection des charges plus facile correspondant à un meilleur alignement de ces niveaux énergétiques. Enfin, l' $EQE_{max}$  enregistrée avec **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est légèrement inférieure à celle que nous avons relevée pour la matrice **EBBPC** (8,7 vs 10,1 %), la plus haute performance performances rapportée dans la littérature à ce jour.<sup>23</sup> En revanche, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** permet d'obtenir une  $V_{ON}$  bien inférieure à celle de **EBBPC** (2,8 vs 7,7 V). Plusieurs éléments pourraient expliquer les moins bonnes performances de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** par rapport à **EBBPC** : la différence de taux de dopage (10 vs 5 %) ou la différence d'épaisseur de la couche active (100 vs 90 nm) ou la différence d'épaisseur de LiF (1,2 vs 0,5 nm) ou encore des propriétés de transport de charges différentes.

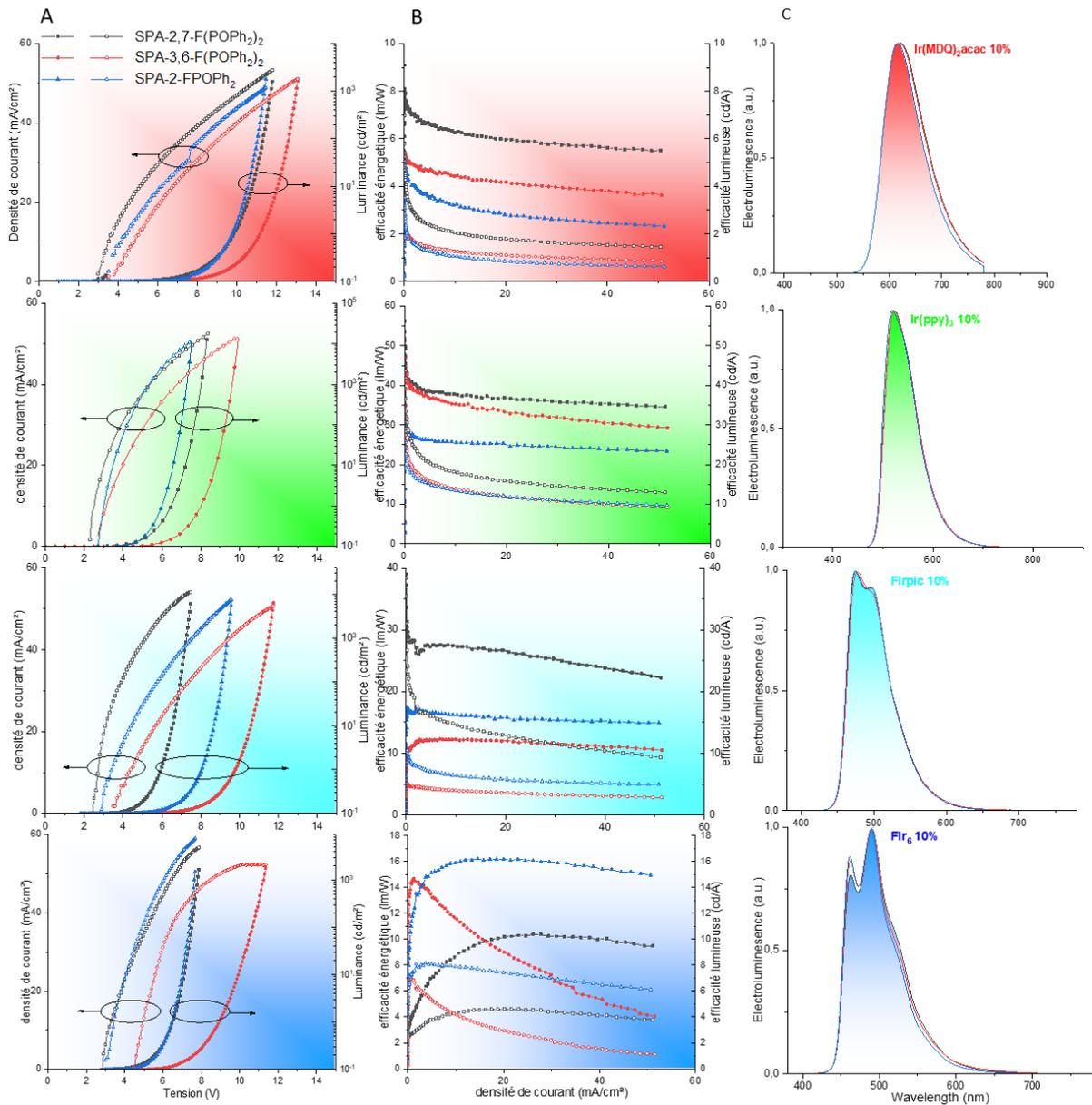


Figure 30 Courbes caractéristiques des SL-PhOLEDs incorporant SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (en noir), SPA-2-FPOPh<sub>2</sub> (en bleu) et SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (en rouge) en tant que matrices hôtes des dopants Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>3</sub>, Flrpic et Flr<sub>6</sub>. A) densité de courant (mA/cm<sup>2</sup>) et luminance (Cd/m<sup>2</sup>) en fonction de la tension (V) ; B) efficacité lumineuse (cd/A) et efficacité énergétique (lm/W) en fonction de la densité de courant (mA/cm<sup>2</sup>) ; C) spectres d'électroluminescence normalisés

Afin de démontrer que la différence peut provenir de la différence du taux de dopage, nous avons préparé des dispositifs avec SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dopés 5 % de Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac sans modifier aucun autre paramètre. Nous avons ainsi obtenu une EQE<sub>max</sub> inférieure (5,4 contre 8,7 % initialement) et une V<sub>ON</sub> similaire (3,3 V). Ainsi, nous constatons que la meilleure EQE d'EBBPC n'est pas liée à la différence de taux de dopage. D'autre part, nous pensons que l'épaisseur de LiF déposé à la surface de l'électrode d'Al n'en est pas la cause non plus. En effet, l'épaisseur a été calibrée de manière à optimiser l'injection de charge pour nos

dispositifs au cours de travaux précédents. Une épaisseur trop importante pourrait rendre l'électrode complètement isolante et une épaisseur trop faible pourrait ne pas permettre une injection efficace depuis Al. Enfin, les mobilités de trous et d'électrons d'**EBBPC** ont été extraites de dispositifs SCLC et sont de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ainsi, il semblerait qu'**EBBPC** possède aussi un bon caractère ambipolaire. Néanmoins, ces valeurs sont à prendre avec précaution car l'architecture des dispositifs SCLC est différente de la nôtre et pourrait donc bien impacter les valeurs extraites. À ce jour, notre hypothèse principale des meilleures performances observées pour **EBBPC** par rapport à **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est liée à l'épaisseur de la couche active. Il serait donc intéressant à l'avenir de réaliser une étude de l'influence de l'épaisseur de l'EML avec la matrice **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** sur les performances des SL-PhOLEDs avec le dopant Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac.

Intéressons-nous à présent aux performances des SL-PhOLEDs vertes employant le dopant Ir(ppy)<sub>3</sub>. Une fois encore, c'est **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** qui présente les meilleures performances avec une EQE<sub>max</sub> à 16,4 % et une V<sub>ON</sub> à 2,3 V. **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont une EQE<sub>max</sub> et une V<sub>ON</sub> de 13,9 % et 2,7 V, et, 10,4 % et 2,7 V respectivement. Les meilleures performances observées pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** sont liées aux mêmes raisons que celles proposées plus haut : un meilleur alignement des niveaux HOMO et LUMO avec les niveaux Fermi des électrodes, un transport de charges mieux équilibré et une E<sub>T</sub> mieux alignée avec celle du dopant (2,76 eV vs 2,51 eV). Toutefois, nous pouvons noter que **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** présente aussi une EQE<sub>max</sub> élevée (13,9 %) et proche de celle obtenue pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (16,4 %). Les meilleures performances obtenues pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** par rapport à **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** pourraient également être liées au dopant. En effet, comme mentionné ci-dessus, Ir(ppy)<sub>3</sub> est un bon transporteur de trous et peut donc aider au transport de trous (et donc à la formation d'excitons) contrebalançant ainsi les faiblesses des matrices. D'autre part, nous avons relevé que la meilleure performance enregistrée dans la littérature avec une EQE<sub>max</sub> à 14,6 % était détenue par la matrice **EBBPC**. Les performances rapportées avec **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (16,4 %) constitue donc un nouveau record dans le domaine. Ainsi, la stratégie mise en place dans l'équipe pour le design de matrice hôte pour des SL-PhOLEDs à hautes performances est très efficace.

Concentrons-nous maintenant sur les SL-PhOLEDs bleues. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à deux dopants : Flrpic et Flr6. La différence entre ces deux dopants

concerne leurs coordonnées chromatiques. Flrpic (0,15 ; 0,35) est un dopant bleu-vert tandis que le Flr6 (0,15 ; 0,30) est légèrement plus bleu (cf. chapitre 3 partie 2.2.3). On constate principalement une diminution de la coordonnée  $y$ . Du point de vue des propriétés, cela se traduit par une  $E_T$  plus élevée pour Flr6. Ainsi, les propriétés électroniques de ce dernier dopant sont plus difficiles à faire coïncider avec les propriétés des matrices. En effet, l'élément le plus limitant est l' $E_T$  très élevé de 2,76 eV. Il faut donc des matrices possédant une  $E_T$  aux alentours de 2,8 eV ce qui est le cas de ces trois matrices étudiées dans ce travail (2,76 eV pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, 2,90 eV pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et 2,90 eV pour **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**).

Commençons par détailler les performances obtenues avec Flrpic. Cette fois c'est **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** qui possède les moins bonnes performances avec une  $EQE_{max}$  à 6,5 % et une  $V_{ON}$  à 3,5 V. Ces performances indiquent de moins bonnes injections et recombinaisons des charges dans la matrice par rapport aux deux autres matrices. **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** présente une  $EQE_{max}$  à 8,6 % et une  $V_{ON}$  à 2,8 V indiquant de meilleures injections et recombinaisons des charges dans cette matrice par rapport à **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Néanmoins, il est difficile d'interpréter pourquoi **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** est meilleure avec le dopant Flrpic que **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** car pour les deux dopants précédents c'était le cas inverse. Le cas de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est totalement différent. En effet, il présente une très haute  $EQE_{max}$  à 18,0 % et une  $V_{ON}$  à 2,5 V. La luminance maximale enregistrée est 8030 cd/m<sup>2</sup> à 80 mA/cm<sup>2</sup>. Nous assignons ces très bonnes performances à la combinaison de plusieurs facteurs. Les mobilités de trous et d'électrons mieux équilibrées ( $\mu_{h^+} / \mu_{e^-} = 24$ ) sont en grande partie responsables des hautes performances. L'alignement des niveaux  $E_T$  (2,76 eV vs 2,72 eV) est sûrement aussi à l'origine des hautes performances. De plus, il est intéressant de noter l'alignement des niveaux LUMO (-2,55 eV vs -2,52 eV) avec une différence d'énergie de seulement 0,03 eV. Enfin, la  $V_{ON}$  à 2,5 V signe une injection des charges efficace dans la matrice. Toutes ces observations montrent que le fragment '2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>' est tout particulièrement adapté pour le dopant Flrpic. En effet, nous avons déjà relevé que la matrice **POAPF**, qui possède également ce fragment '2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>', présente une  $EQE_{max}$  de 20,3 %. Les meilleures performances de **POAPF** par rapport à **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** pourraient être liées principalement à deux différences dans l'architecture du dispositif : l'épaisseur de la couche de PEDOT : PSS et le taux de dopage de Flrpic. Des investigations supplémentaires sont nécessaires afin de démontrer si les meilleures performances de **POAPF** sont liées à un ou à la combinaison de ces deux paramètres. D'autre

part, on note que la  $V_{ON}$  est plus élevée pour **POAPF** (3,0 V) que pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (2,5 V). En fait, cette différence est directement liée à l'épaisseur de LiF. En effet, nous avons fait le test de modifier l'épaisseur de LiF pour la matrice **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** dans l'espoir d'augmenter ses performances. Nous avons ainsi réduit l'épaisseur de 1,2 à 0,5 nm et avons noté que cela n'a pas d'impact sur l' $EQE_{max}$ . Par contre, nous avons constaté que la  $V_{ON}$  augmente passant de 3,5 V à 4,1 V. Ainsi, il est très probable que l'épaisseur de 1,0 nm de LiF pour le dispositif incorporant **POAPF** soit la raison pour laquelle sa  $V_{ON}$  est plus élevée.

Finalement, nous avons réalisé les SL-PhOLEDs avec le dopant FIr6. Ces dispositifs sont à notre connaissance les premiers dans le domaine. Pour ce dopant, à notre grande surprise, c'est la matrice **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** qui présente les meilleures performances avec une  $EQE_{max}$  à 9,1 % et une  $V_{ON}$  à 2,9 V. Cette  $EQE_{max}$  est d'ailleurs supérieure à celle obtenue avec FIrpic (8,6 %). Ces meilleures performances pourraient bien être liées à l'alignement des niveaux énergétiques. La différence d'énergie entre les niveaux LUMO et  $E_T$  entre la matrice et le dopant sont de 0,09 eV et 0,06 eV respectivement. **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** présente une  $EQE_{max}$  plus faible à 6,5 % et une  $V_{ON}$  à 2,8 V. Ces faibles performances sont *a priori* principalement dues à l'alignement de l' $E_T$  de la matrice avec celle du dopant. En effet, nous avons des  $E_T$  identiques à 2,76 eV. Ainsi, il est donc fort probable que des phénomènes de transfert inverse (dopant → matrice) se produisent et diminuent fortement les performances. Enfin, bien que **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** présente une  $EQE_{max}$  à 6,4 %, elle est la matrice qui présente les plus mauvaises performances avec le dopant FIr6. En effet, comme nous pouvons le voir dans la Figure 30, l'efficacité lumineuse diminue très rapidement avec l'augmentation de la densité de courant.

Pour conclure, nous avons pu incorporer avec succès les matrices **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** dans des SL-PhOLEDs RGB dopées à 10 % du Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>3</sub>, FIrPic et FIr6. Certaines des performances, pour chaque dopant, sont très élevées et rivalisent avec les valeurs de l'état de l'art. Notamment, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** signe la deuxième meilleure performance avec les dopants Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac et FIrpic et la meilleure performance avec le dopant Ir(ppy)<sub>3</sub> dans la littérature toutes architectures de SL-PhOLEDs comprises. D'autre part, nous avons pour la première fois fabriqué des SL-PhOLEDs avec le dopant bleu FIr6 et obtenu une performance très encourageante ( $EQE_{max} = 9,1$  %) avec la matrice **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Toutefois, nous avons noté qu'un travail d'optimisation dans

l'architecture des dispositifs reste à faire si l'on veut atteindre des  $EQE_{max} > 20\%$  et rivaliser avec les ML-PhOLEDs. En effet, les points de questionnements résident principalement dans l'étude de l'influence de l'épaisseur de l'EML et du taux de dopage. Réaliser une étude de l'influence de la nature et de l'épaisseur des couches d'injecteurs pourrait également être intéressante. Ces points sont clairement ceux auxquels il faudra prêter attention à l'avenir.

## 2 Étude de matrices hôtes associant un fragment quinolinophénothiazine (QPTZ) et un fragment fluorène-oxyde de phosphine (F-POPh<sub>2</sub>): SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>, SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Nous allons maintenant nous intéresser à la seconde famille de matrices hôtes développée au cours de cette thèse, la famille *spiro*-quinolinophénothiazine 'SQPTZ'. Trois matrices, **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, ont été construites en suivant le même raisonnement scientifique que pour la famille 'SPA', Figure 19. Elles présentent un ou deux oxydes de phosphine dans le rôle des accepteurs aux positions 2, 2 et 7 ou 3 et 6 d'un fluorène lié par un pont *spiro* au fragment donneur. Le donneur est cette fois une quinolinophénothiazine (QPTZ). Ce nouveau fragment donneur peut être vu comme une phénylacridine intégrant un pont soufré (*cf.* Figure 20). L'incorporation d'un atome de soufre enrichit la densité électronique du donneur ce qui, par conséquent, influence l'ensemble des propriétés électroniques des composés. Ce fragment a été introduit pour la première fois par notre équipe en 2016 dans une ML-PhOLED.<sup>3</sup>

Cette partie sera divisée en trois. Premièrement, nous présenterons les voies de synthèse de **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** puis leurs propriétés photophysiques, électrochimiques, thermiques et de transport de charges. Enfin, nous exposerons les résultats obtenus en SL-PhOLEDs rouge (Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac), verte (Ir(ppy)<sub>3</sub>) et bleue (FIrpic) avec la matrice **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, la seule testée à ce jour. Nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus avec **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** afin d'étudier l'impact de l'atome de soufre, et donc du donneur, sur les performances des PhOLEDs.

## 2.1 Synthèse

Comme nous pouvons le voir sur le Schéma 3, la même approche synthétique que celle utilisée pour la famille 'SPA' a été mise en place pour **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. La séquence est la suivante : couplage de la QPTZ sur le fluorène substitué, cyclisation et formation du carbone *spiro* et incorporation des oxydes de phosphine.

En revanche, la 10-(2-bromophényl)-10H-phénothiazine (**QPTZ-Br**) n'étant pas commerciale il a été nécessaire de la synthétiser.<sup>3</sup> **QPTZ-Br** a été préparé par un couplage d'Ullmann entre la phénothiazine et le 1-bromo-2-iodobenzène avec un rendement de 72 %, Schéma 2.

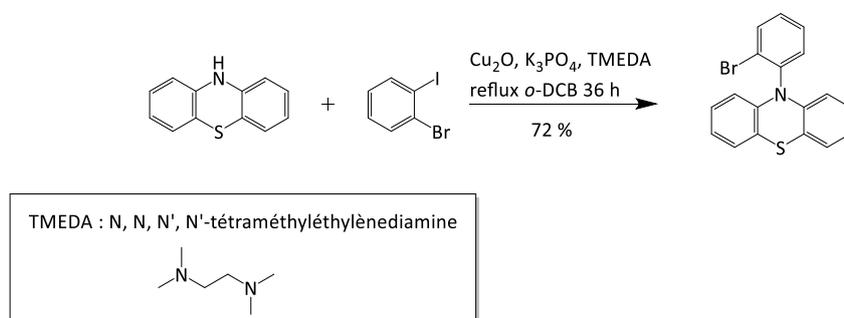


Schéma 2 Synthèse de **QPTZ-Br**.

Ensuite, à partir du fragment **QPTZ-Br** et fluorènes bromés correspondants, les plateformes **SQPTZ-2-FBr**, **SQPTZ-2,7-FBr<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-FBr<sub>2</sub>** ont été obtenues avec un rendement de 87, 56 et 85 % respectivement (deux étapes). **SQPTZ-2,7-FBr<sub>2</sub>** mis à part, ces rendements sont similaires à ceux obtenus pour les plateformes bromées 'SPA'.

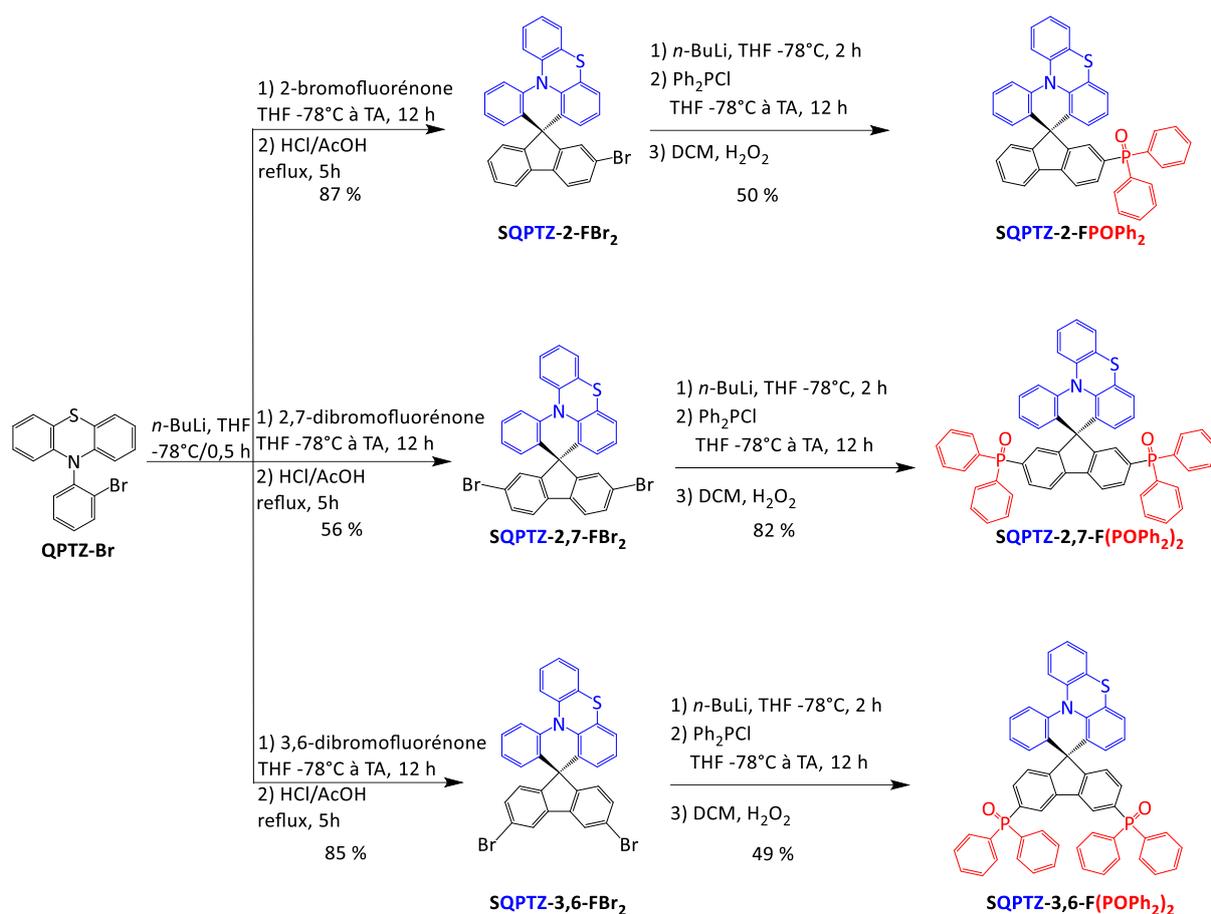


Schéma 3 Voie de synthèse de **SQPTZ-2-F(OPh)<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(OPh)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(OPh)<sub>2</sub>**.

L'incorporation des oxydes de phosphine est ensuite effectuée et conduit à **SQPTZ-2-F(OPh)<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(OPh)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(OPh)<sub>2</sub>** avec des rendements de 50, 82 et 49 % respectivement. Ainsi, **SQPTZ-2-F(OPh)<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(OPh)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(OPh)<sub>2</sub>** ont pu être obtenus avec un rendement global de réaction de 31, 33 et 30 % respectivement à partir de la phénothiazine (< 0,1 € / g).

En conclusion, nous avons montré que l'approche synthétique mise en place pour la famille 'SPA' est facilement adaptable à un autre synthon de départ et reste efficace, rapide et économique. Ainsi, une grande variété de matrices hôtes présentant différents donneurs (et accepteurs) sont envisageable.

## 2.2 Détermination des propriétés

Comme pour la famille 'SPA', les trois matrices 'SQPTZ' ont fait l'objet d'études de modélisation moléculaire (DFT, TD-DFT), de photophysique (spectroscopie d'absorption et d'émission), d'électrochimie (voltampérométrie cyclique), thermiques (DSC et ATG) et de transports de charges (SCLC). Toutefois, à ce jour, seule la matrice **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** a pu être incorporée dans un dispositif SCLC pour en extraire les mobilités des porteurs de charges. Nous comparerons les mobilités extraites avec celles de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** dans le but d'étudier l'influence de la présence d'un atome de soufre sur les propriétés de transport.

D'autre part, comme pour la famille 'SPA', nous nous appuyerons sur les propriétés du composé modèle **SQPTZ-F** afin de rationaliser les propriétés des trois matrices hôtes 'SQPTZ', Figure 31. Le Tableau 6 récapitule l'ensemble des propriétés électroniques et thermiques des composés de la famille 'SQPTZ'.



Figure 31 Structure du composé modèle **SQPTZ-F**

Tableau 6 Récapitulatif des propriétés électroniques et thermiques de SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>, SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et SQPTZ-F

	SQPTZ-2-FOPh <sub>2</sub>	SQPTZ-2,7-F(OPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	SQPTZ-3,6-F(OPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	SQPTZ-F
$\lambda_{abs\ max} [nm]^a$ ( $\varepsilon \times 10^4 [L.mol^{-1}.cm^{-1}]$ )	315 (2,8) ; 303 (2,0) ; 288 (2,8) ; 266 (4,1)	321 (2,4) ; 309 (1,7) ; 294 (2,7) ; 282 (2,5) ; 265 (2,5) ; 258(2,4)	315 (1,1) ; 304 (1,1) ; 264 (3,5)	308 (2,5) ; 298 (1,8) ; 263 (6,9)
$\lambda_{fluo} [nm]^b$	418	450	415	418
$RQ_f^b$	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
$\lambda_{phos} [nm]^c$	441	449	430	430
$E_T [eV]^{c,d}$	2,81	2,76	2,88	2,88
$\tau_p [s] (\lambda_{em} [nm])^c$	3,97 (441)	3,43 (449)	5,12 (430)	4,48 (73 %) ; 0,93 (27 %) (430)
$E_{ox} (V)^{e,f}$	0,92 ; 1,40* ; 1,60 ; 1,84* ; 2,10	0,96 ; 1,54 ; 1,69 ; 1,86	0,98 ; 1,46* ; 1,60 ; 1,88*	0,89 ; 1,61 ; 1,91
$E_{red} (V)^{e,g}$	- 2,23 ; - 2,68* ; - 2,84*	- 1,94 ; - 2,63* ; - 3,01	- 2,34 ; - 2,84 ; - 3,11	- 2,52 ; - 2,62 ; - 2,80
HOMO (eV) <sup>h</sup>	- 5,20	- 5,25	- 5,28	- 5,16
LUMO (eV) <sup>h</sup>	- 2,31	- 2,60	- 2,25	- 1,89
$\Delta E_{el} (eV)^i$	2,89	2,65	3,03	3,27
$\mu_h^+ (cm^2/V.s)^j$	n.d.	$1,3 \times 10^{-5}$	n.d.	n.d.
$\mu_e^- (cm^2/V.s)^j$	n.d.	$1,0 \times 10^{-3}$	n.d.	n.d.
$T_d (^\circ C)^k$	396	465	324	324
$T_g (^\circ C)^l$	150	169	185	136
$T_c (^\circ C)^l$	-	-	-	-
$T_f (^\circ C)^l$	174	254	-	232

\*épaulement ; a. dans le cyclohexane à TA ; b. dans le cyclohexane à TA,  $\lambda_{exc} = 310\ nm$  ; c. dans le 2-MeTHF à 77 K,  $\lambda_{exc} = 310\ nm$  ; d. déterminée depuis  $\lambda_{phos\ max}$  ; e. vs ECS ; f. dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ; g. dans le DMF ; h. déterminé depuis les données électrochimiques ; i.  $\Delta E_{el} = |HOMO-LUMO|$  ; j. déterminé par SCLC ; k. déterminée par ATG ; l. déterminée par DSC (2<sup>nd</sup> cycle de chauffe) ; n.d. : non déterminé.

### 2.2.1 Propriétés photophysiques

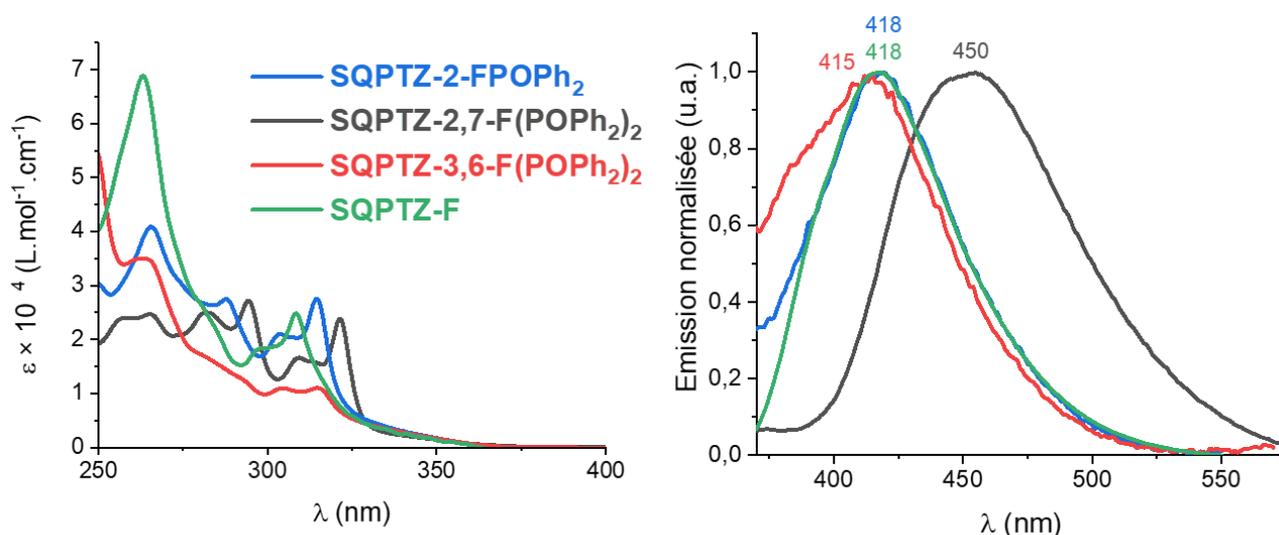


Figure 32 (gauche) Spectres d'absorption UV-vis et (droite) spectres d'émission normalisés,  $\lambda_{exc} = 310$  nm, dans le cyclohexane à température ambiante de **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** (en bleu), **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (en noir), **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (en rouge) et **SQPTZ-F** (en vert).

En absorption, le composé modèle **SQPTZ-F** présente deux maxima à 308 nm et 263 nm, et un épaulement à 298 nm. D'après l'étude de TD-DFT, la bande à 308 nm peut être attribuée à une transition modélisée à 308 nm : HOMO  $\rightarrow$  L + 4 qui correspond à un transfert de la densité électronique du fragment QPTZ vers le fluorène, Figure 33.

Le passage à **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** ( $\lambda_{abs\ max} = 315$  nm) induit un déplacement bathochrome de 7 nm de la bande d'absorption de plus basse énergie, Tableau 6. Un déplacement bathochrome de 6 nm avait été observé pour le passage de **SPA-F** à **SPA-2-FOPh<sub>2</sub>**. On observe donc un comportement similaire de la famille 'SQPTZ' par rapport à la famille 'SPA' : l'atome de phosphore n'isole pas totalement le fragment accepteur du fluorène. L'étude de TD-DFT de **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** montre que la bande d'absorption à 315 nm peut être attribuée à une transition modélisée à 310 nm impliquant les mêmes orbitales moléculaires que **SQPTZ-F** (HOMO  $\rightarrow$  L + 4), Figure 33. On observe un transfert de la densité électronique depuis le fragment donneur vers le fragment accepteur. On note par ailleurs l'effet attracteur des oxydes de phosphine dans **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** traduit par la délocalisation de la densité électronique de l'orbitale L + 4 sur le fragment accepteur. Pour **SQPTZ-F**, une partie de la densité électronique reste sur le fragment donneur.

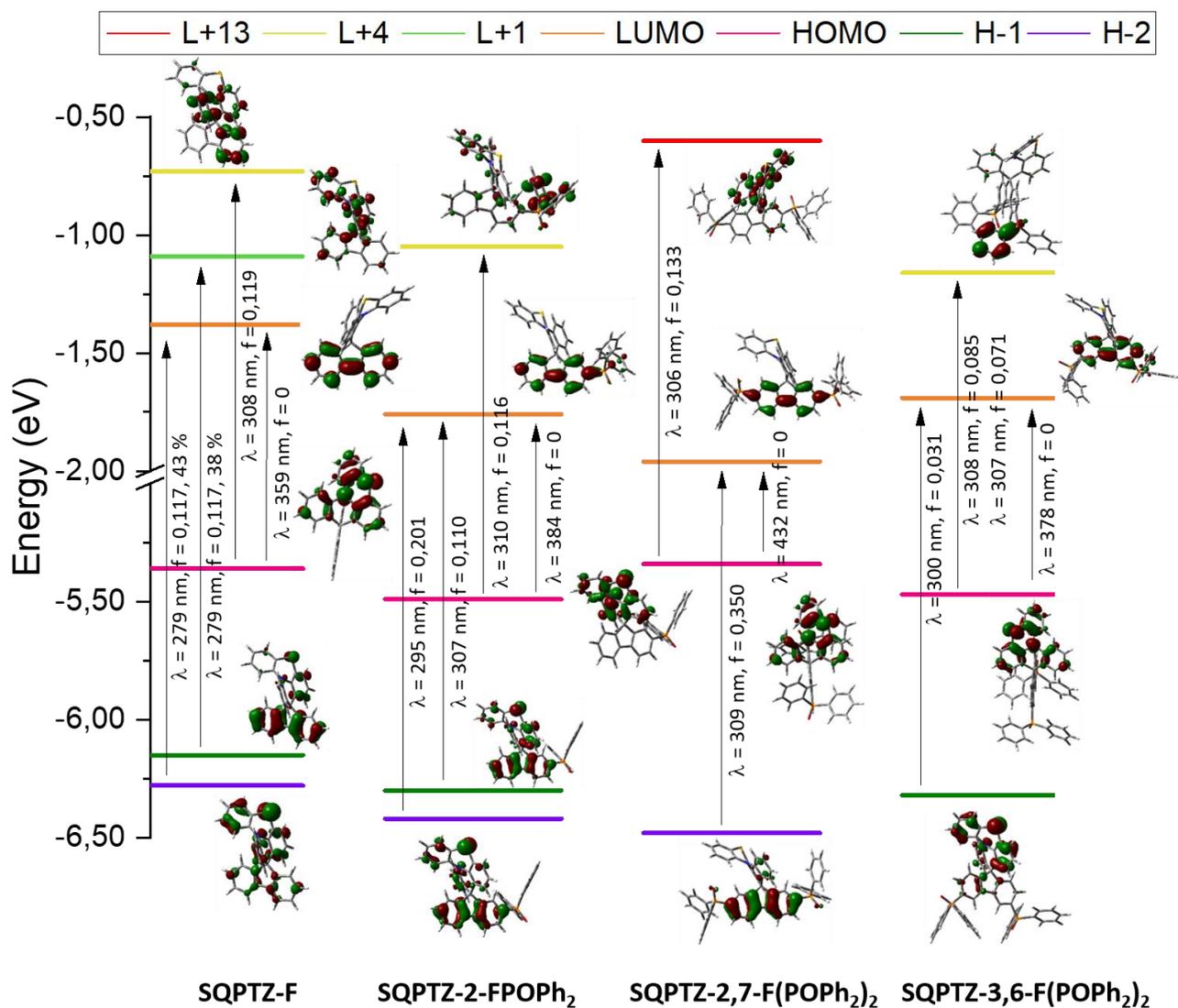


Figure 33 Représentation des niveaux énergétiques et les principales orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de **SQPTZ-F**, **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** obtenus par TD-DFT en B3LYP/6-311+G(d,p) (isovaleur = 0,04).

Le passage de **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** ( $\lambda_{\text{abs max}} = 315 \text{ nm}$ ) à **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ( $\lambda_{\text{abs max}} = 321 \text{ nm}$ ) conduit à un nouveau déplacement bathochrome de 6 nm, Figure 32. Cette bande est attribuée à une transition modélisée à 309 nm centrée sur la partie fluorène. C'est un comportement identique à celui observé pour la famille 'SPA'.

Enfin, le spectre d'absorption de **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est moins bien défini. Il présente trois bandes d'absorption à 315, 304 et 264 nm avec des coefficients d'absorption molaire plus faibles pour les deux bandes à plus basse énergie par rapport aux trois autres composés, Tableau 6. Ce sont les mêmes orbitales mises en jeu dans les différentes transitions électroniques que pour **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** et **SQPTZ-F**, Figure 33.

Pour finir, l'étude de TD-DFT a montré que, pour les quatre composés, la transition HOMO → LUMO est interdite ( $f = 0$ ). Une fois de plus, nous montrons que la stratégie du pont *spiro* est efficace pour la séparation des fragments donneur et accepteur, et ce, même si la probabilité de couplages vibroniques spin-orbite est augmentée du fait de la présence de l'atome de soufre (voir introduction).

En résumé, au travers de l'étude des spectres d'absorption de la famille 'SQPTZ', nous avons vu que l'incorporation d'un atome de soufre (en comparaison avec la famille 'SPA') ne modifie pas drastiquement les propriétés d'absorption. L'effet de conjugaison du fragment 'F-POPh<sub>2</sub>' reste le même en termes de longueurs d'onde. C'est le fragment '2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>' qui mène au déplacement bathochrome de  $\lambda_{abs, max}$  le plus important par rapport à **SQPTZ-F**. D'autre part, en comparant respectivement les familles 'SPA' et 'SQPTZ', c'est-à-dire en respectant la position et le nombre de fragments accepteurs, on constate qu'en termes de longueur d'onde l'incorporation d'un atome de soufre dans le fragment donneur n'a aucun impact.

En spectroscopie d'émission à TA dans le cyclohexane, les quatre composés présentent un spectre non résolu. Les maxima sont mesurés à 418 nm pour **SQPTZ-F**, 418 nm pour **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, 415 nm pour **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et 450 nm pour **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Ainsi, l'ajout d'un fragment accepteur, soit le passage de **SQPTZ-F** à **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, n'a pas d'impact sur le spectre d'émission de **SQPTZ-F**. Ceci est un comportement différent de la famille 'SPA'. En effet, nous avons noté un déplacement bathochrome de 57 nm lors du passage de **SPA-F** (345 nm) à **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (402 nm). La même observation peut être faite pour **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, le passage de **SQPTZ-F** à **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** induit un léger déplacement hypsochrome peu significatif de 3 nm indiquant alors que positionner deux oxydes de phosphine en position 3 et 6 du fluorène n'a pas d'impact sur le spectre de **SQPTZ-F**. En revanche, le passage de **SQPTZ-F** à **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** induit un déplacement bathochrome de 30 nm. Incorporer deux oxydes de phosphine aux positions 2 et 7 du fluorène mène à un couplage électronique entre le fragment accepteur et le fluorène. En résumé, l'effet de la présence et de la position de fragments accepteurs dans **SQPTZ-F** est différent de celui observé dans **SPA-F**.

Afin de mieux comprendre le comportement en spectroscopie d'émission de la famille

'SQPTZ', nous avons réalisé une étude solvatochromique. Comme pour les matrices 'SPA', les trois matrices 'SQPTZ' ne présentent pas de dépendance à la polarité du solvant en absorption.

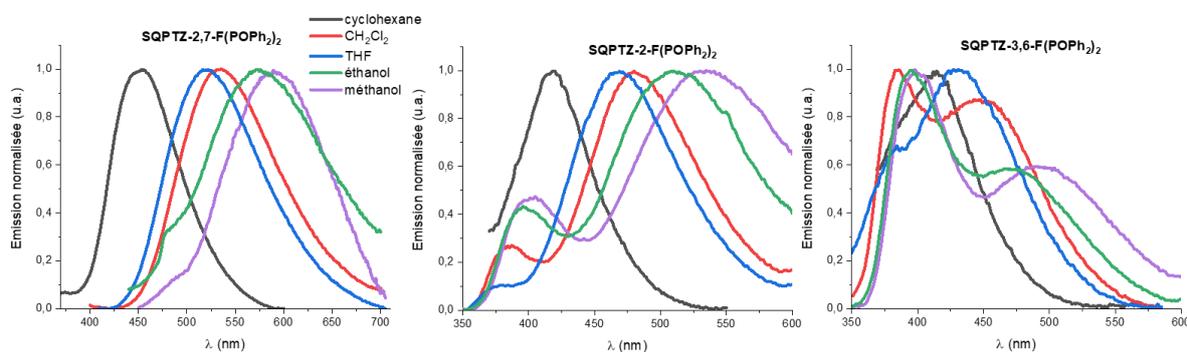


Figure 34 Étude solvatochromique en émission de  $SQPTZ-2,7-F(POPh_2)_2$ ,  $SQPTZ-2-F(POPh_2)_2$  et  $SQPTZ-3,6-F(POPh_2)_2$ .

En revanche, l'émission semble dépendre de la position et du nombre d'unité  $POPh_2$ , Figure 34. Pour  $SQPTZ-2-F(POPh_2)_2$ , on observe l'apparition d'une seconde bande à 450 nm dans le THF qui se déplace en augmentant la polarité du solvant. Par contre, la position de la première bande est peu impactée. La première bande correspond à l'émission d'un état localement excité tandis que la seconde bande est à transfert de charges entre les fragments donneur et accepteur (analogue à la famille 'SPA'). D'autre part, on observe un comportement similaire en allure pour  $SQPTZ-3,6-F(POPh_2)_2$  par rapport à  $SQPTZ-2-F(POPh_2)_2$  avec la séparation des deux bandes à mesure que la polarité du solvant augmente. La première bande de  $SQPTZ-3,6-F(POPh_2)_2$  correspond aussi à un état localement excité. On remarque que, pour  $SQPTZ-3,6-F(POPh_2)_2$ , l'intensité de la bande de l'état localement excité est supérieure à celle de la bande de transfert de charges pour certains solvants ( $CH_2Cl_2$ , éthanol et MeOH) tandis que, pour  $SQPTZ-2-F(POPh_2)_2$ , quand la bande à transfert de charges est visible elle est toujours supérieure à la bande correspondant à l'état localement excité. Il est probable que le transfert de charges entre les fragments donneur et accepteur soit lié à des interactions intramoléculaires. Les fragments donneur et accepteur étant plus éloignés dans  $SQPTZ-3,6-F(POPh_2)_2$  que dans  $SQPTZ-2-F(POPh_2)_2$  on observe une plus faible intensité de la bande à transfert de charges par rapport à la bande de l'état localement excité pour  $SQPTZ-3,6-F(POPh_2)_2$  que pour  $SQPTZ-2-F(POPh_2)_2$ . Pour finir,  $SQPTZ-2,7-F(POPh_2)_2$  montre aussi une dépendance à la polarité du solvant. On observe un déplacement bathochrome de la bande d'émission avec l'augmentation de la polarité du solvant. Une seconde bande de très faible intensité (épaule) est seulement observée pour les solvants les plus polaires (éthanol et MeOH) pour  $SQPTZ-2,7-F(POPh_2)_2$ . Ainsi,

comme pour la famille 'SPA', positionner deux fragments accepteurs aux positions 2 et 7 du fluorène augmente le caractère à transfert de charges de l'état émissifs.

Les quatre composés 'SQPTZ' sont très peu émissifs et possèdent un  $RQ_f$  inférieur à 0,01, Tableau 6. C'est un comportement identique à la famille 'SPA' en accord avec la séparation spatiale des fragments donneur et accepteur imposée par le pont *spiro*.

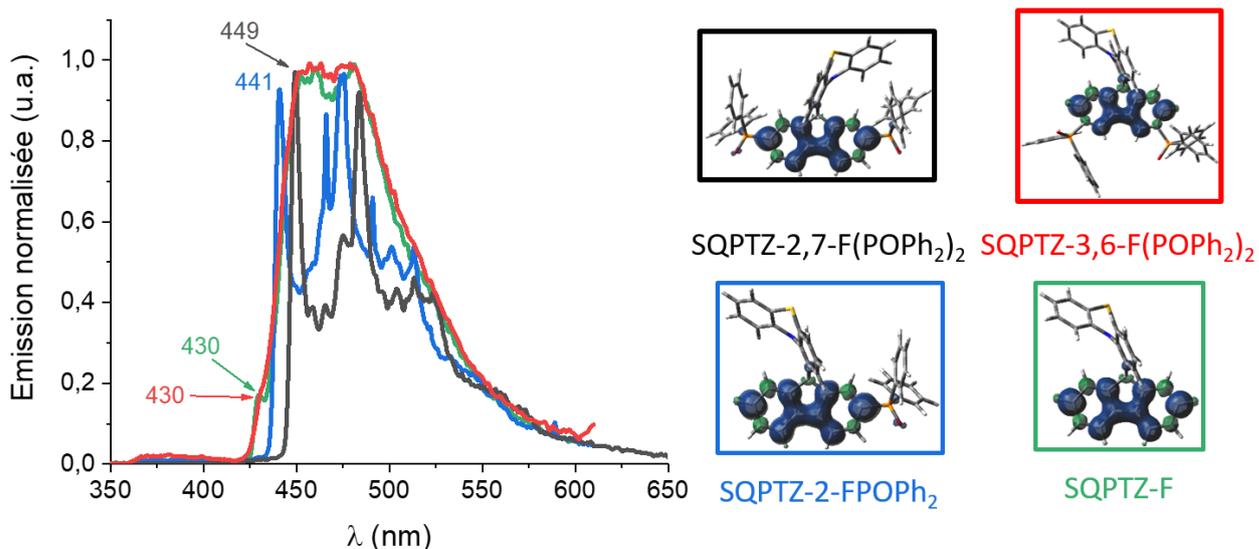


Figure 35 (gauche) Spectres d'émission à 77 K dans le 2-MeTHF,  $\lambda_{exc} = 310$  nm, normalisés aux maxima de phosphorescence et (droite) distribution de la densité de spin de  $T_1$  (TD-DFT en B3LYP/6-311+G(d,p), isovaleur de 0,002) de **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** (en bleu), **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (en noir), **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (en rouge) et **SQPTZ-F** (en vert).

La mesure des spectres d'émission dans le 2-MeTHF à 77 K révèle un comportement similaire en terme d'allure pour **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** ( $\lambda_{phos} = 441$  nm) et **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ( $\lambda_{phos} = 449$  nm) mais différent en termes de longueur d'onde, Figure 35. Les spectres de **SQPTZ-F** et **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** sont similaires entre eux en termes d'allure et de longueur d'onde. On note également le même épaulement à 430 nm pour ces deux composés, Figure 35. Ces épaulements apparaissent cependant très surprenants car jamais observé auparavant ni pour la famille 'SPA' ni pour d'autres structures étudiées dans l'équipe. Des études complémentaires devront être menées afin de comprendre l'origine de ces épaulements. Nous avons mesuré les temps de vie à  $\lambda = 430$  nm pour **SQPTZ-F**,  $\lambda = 441$  nm pour **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**,  $\lambda = 449$  nm pour **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et  $\lambda = 430$  nm pour **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Ces temps de vie sont tous de l'ordre de la seconde confirmant que ce sont bien les contributions de phosphorescence qui sont mesurées, Tableau 6. D'autre part, l'étude de TD-DFT montre que,

pour les quatre composés 'SQPTZ', la densité de spin de l'état triplet est localisée sur le fluorène, Figure 35.

Les  $E_T$  de **SQPTZ-F**, **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont été mesurées à 2,88 eV ( $\lambda_{\text{phos}} = 430$  nm), 2,81 eV ( $\lambda_{\text{phos}} = 441$  nm), 2,76 eV ( $\lambda_{\text{phos}} = 449$ ) et 2,88 eV ( $\lambda_{\text{phos}} = 430$  nm) respectivement, Tableau 6. L' $E_T$  la moins élevée est celle de **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. De manière tout à fait analogue à la famille 'SPA', le passage à **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** induit une augmentation de 0,05 eV de l' $E_T$ . Cette augmentation est liée à la suppression d'un fragment accepteur. **SQPTZ-F** et **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possèdent la même  $E_T$ . On constate que l'évolution de  $E_T$  pour la famille 'SQPTZ' suit la même tendance que celle observée pour la famille 'SPA' indiquant que l'incorporation d'un atome de soufre dans le fragment donneur n'a aucun impact sur  $E_T$ . Cela souligne l'efficacité du pont *spiro* pour isoler les fragments donneur et accepteur. Par ailleurs, on constate que les trois matrices hôtes, **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, possèdent une  $E_T$  supérieure à celles des quatre dopants phosphorescents Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>3</sub>, Flrpic et Flr6 utilisés dans les SL-PhOLEDs (cf. chapitre 3 partie 2.2.3).

En résumé, nous avons vu que les propriétés d'émission des composés **SQPTZ-F**, **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** sont dépendantes de la présence, du nombre et de la position des oxydes de phosphine. À température ambiante dans le cyclohexane, **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont un spectre d'émission décalé de 3 nm vers les plus hautes longueurs d'onde par rapport à celui de **SQPTZ-F** tandis que **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** présente un décalage bathochrome plus important de 30 nm. Notre étude solvatochromique a montré qu'il y a un transfert de charges entre les fragments donneur et accepteur pour les trois matrices avec la présence de deux états, un à transfert de charges et un localement excité. D'autre part, l'étude de TD-DFT et la mesure des spectres de phosphorescence ont montré que l' $E_T$  est fixée par la partie fluorène de manière similaire à ce que nous avons pu observer pour la famille 'SPA' indiquant que le changement de donneur n'a pas d'impact sur  $E_T$ , soulignant ainsi l'efficacité de l'isolement des fragments donneur et accepteur par le pont *spiro*. Enfin, l'énergie de ces niveaux  $T_1$  nous permet d'envisager l'utilisation des quatre dopants phosphorescents Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>3</sub>, Flrpic et Flr6 pour les trois matrices.

## 2.2.2 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des quatre composés **SQPTZ-F**, **SQPTZ-2-FPOP<sub>h</sub><sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en oxydation et dans le DMF en réduction, Figure 36. Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

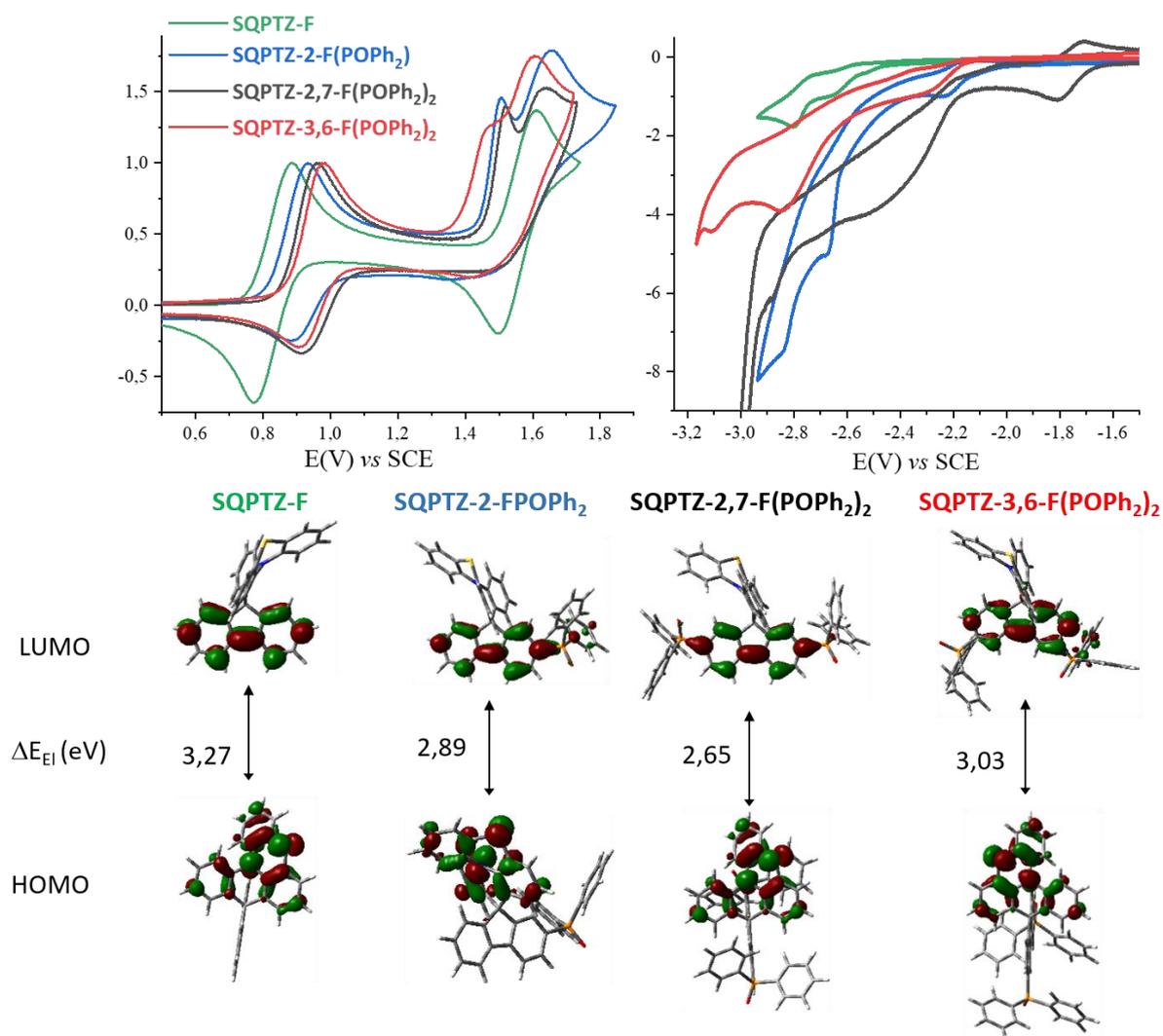


Figure 36 (haut) Cyclovoltammogrammes normalisés des **SQPTZ-F** (vert), **SQPTZ-2-FPOP<sub>h</sub><sub>2</sub>** (bleu), **SQPTZ-2,7-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (noir) et **SQPTZ-3,6-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (rouge) en réduction (à gauche, DMF + Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M) et en oxydation (à droite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,2 M), la vitesse de balayage est 100 mV.s<sup>-1</sup> et l'électrode de travail est un disque de platine de rayon de 1 mm. (bas) Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO calculée par TD-DFT en B3LYP/6-311+G(d,p) (isovaleur = 0,04).

En oxydation, dans la fenêtre électrochimique comprise entre 0 V et 1,9 V, **SQPTZ-2-FPOP<sub>h</sub><sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POP<sub>h</sub><sub>2</sub>)<sub>2</sub>** présentent trois processus successifs tandis que **SQPTZ-F** n'en présente que deux, Figure 36. Pour les quatre composés, le premier

processus d'oxydation est réversible. L'ajout d'un oxyde de phosphine à **SQPTZ-F** induit une augmentation du potentiel d'oxydation de 0,03 V pour **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, 0,89 V pour **SQPTZ-F** et 0,92 V pour **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**. Le passage de **SQPTZ-F** à **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ( $E_{1^{ox}} = 0,96$  V) ou **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ( $E_{1^{ox}} = 0,98$  V) engendre une augmentation du potentiel d'oxydation identique d'environ 0,05 V, Tableau 6. C'est un comportement similaire à ce que nous avons pu observer avec la famille 'SPA' soulignant de nouveau, à travers la famille 'SQPTZ', que la stratégie du pont *spiro* ne permet pas de totalement séparer les fragments donneur et accepteur.

En réduction, plusieurs vagues successives sont observées pour les quatre composés dont le nombre et les potentiels varient en fonction de la présence, du nombre et de la position des oxydes de phosphine sur le fluorène, Figure 36. En se basant sur le potentiel de la première vague, l'ordre de réduction des quatre molécules est **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (- 1,94 V), **SQPTZ-2-F(OPh<sub>2</sub>)** (- 2,23 V), **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (- 2,34 V) et enfin **SQPTZ-F** (- 2,52 V). Cet ordre rend compte de l'effet électroattracteur des oxydes de phosphine sur l'unité fluorène et suit la même tendance que celle observée pour la famille 'SPA'.

Les niveaux HOMO ont été évalués à - 5,16 eV pour **SQPTZ-F**, - 5,20 eV pour **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, - 5,25 eV pour **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et - 5,28 eV pour **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Ainsi, on constate que c'est **SQPTZ-F** qui possède le niveau HOMO le plus élevé tandis que le moins élevé est celui de **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** et **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possèdent la même énergie. On en déduit alors que le nombre de fragment accepteur influence peu la valeur du niveau HOMO. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 36, la densité électronique du niveau HOMO est essentiellement localisée sur le fragment donneur. Néanmoins, comme pour la famille 'SPA', la présence de fragment accepteur diminue l'énergie du niveau HOMO. D'autre part, nous pouvons remarquer que les composés 'SQPTZ' possèdent un niveau HOMO plus élevé que leurs homologues 'SPA' respectifs soulignant le meilleur caractère donneur du fragment 'QPTZ'.

Les niveaux LUMO ont été évalués à - 1,89 eV pour **SQPTZ-F**, - 2,31 eV pour **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, - 2,60 eV pour **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et - 2,25 eV pour **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. La même tendance est observée par le calcul théorique : - 1,38, - 1,76, - 1,96 et - 1,69 eV respectivement. Aussi, on observe la même tendance que celle observée pour la famille 'SPA' à savoir que (i) en ajoutant un puis deux oxydes de phosphine aux positions 2 et 7 on stabilise le niveau LUMO

grâce à leur effet électroattracteur et (ii) en positionnant les deux oxydes de phosphine aux positions 3 et 6 on stabilise moins le niveau LUMO du fait du plus faible couplage électronique à travers ces positions. D'autre part, on peut remarquer que les niveaux LUMO des composés 'SQPTZ' sont légèrement plus élevés que ceux des composés 'SPA' soulignant l'effet caractère donneur plus important du fragment 'QPTZ' sur le niveau LUMO.

Enfin, nous avons calculé les *gap* électrochimiques à 3,27 eV pour **SQPTZ-F**, 2,89 eV pour **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, 2,65 eV pour **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et 3,03 eV pour **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Ainsi, on constate que c'est **SQPTZ-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** qui possède l'écart le plus faible puis par ordre croissant ce sont **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** puis **SQPTZ-3,6-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et enfin **SQPTZ-F**. La même tendance avait été observée pour la famille 'SPA' en fonction du nombre et de la position des fragments accepteurs.

En résumé, les propriétés électrochimiques des composés 'SQPTZ' ne présentent pas de différences majeurs par rapport à la famille 'SPA' du point de vue de l'influence de la présence, du nombre et de la position des fragments accepteurs. En revanche, l'enrichissement du fragment donneur grâce à l'atome de soufre augmente tous les potentiels et les niveaux HOMO/LUMO.

### 2.2.3 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques de **SQPTZ-F**, **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont été étudiées par ATG et DSC dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la famille 'SPA'.

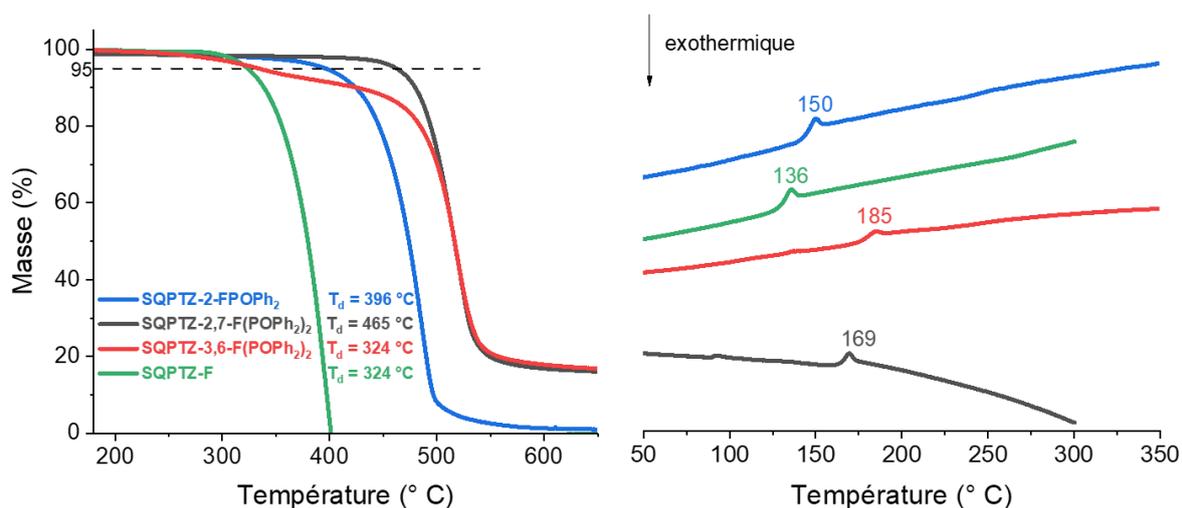


Figure 37 Thermogrammes (gauche) ATG et (droite) DSC (seul le second cycle de chauffe est représenté) de **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-F**.

Par ATG, la T<sub>d</sub> de **SQPTZ-F**, **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est mesurée à 324, 396, 324 et 465 °C, Figure 37. Ainsi, on constate que le passage de **SQPTZ-F** à **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** puis à **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** augmente la T<sub>d</sub> tandis que le passage de **SQPTZ-F** à **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ne semble pas avoir d'effet. De plus, on remarque pour **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** qu'une fois les 5 % de masse perdus la courbe semble se stabiliser pour ensuite épouser parfaitement l'allure celle de **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Les 5 % de pertes correspondent pour **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** environ à la masse du soufre. Ainsi, il se pourrait que, du fait de leurs positions, les oxydes de phosphine dans **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ne change pas le processus de décomposition par rapport à **SQPTZ-F**.

Les études DSC ont montré au cours du premier cycle de chauffe que seul le composé **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ne présente pas de T<sub>f</sub> dans la gamme de température de mesure (entre -25 et 350 °C). **SQPTZ-F**, **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** et **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont une T<sub>f</sub> mesurée à 232, 174 et 254 °C, Tableau 6. Ainsi, on constate que c'est **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** qui possède la plus petite T<sub>f</sub> tandis que **SQPTZ-F** et **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** en possèdent une relativement proche. Ceci est un comportement différent de la famille 'SPA'. On observe donc que l'ajout d'un oxyde

de phosphine en position 2 mène à une diminution de  $T_f$  tandis que la présence de deux la préserve (**SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**) voire la supprime (**SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**). Cette différence de comportement entre les deux familles en fonction du nombre d'oxyde de phosphine apparaît difficile à appréhender. Il est possible qu'à l'état solide des interactions intermoléculaires soient différentes du fait de la présence du soufre. De plus amples investigations telle qu'une étude par diffraction des rayons X sur poudre nous permettrait de rationaliser ces observations.

Au cours du second cycle de chauffe, nous avons pu observer une  $T_g$  pour les quatre composés mesurée à 136, 150, 169 et 185 °C pour **SQPTZ-F**, **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** respectivement, Figure 37. Ainsi, on constate que l'ajout d'une puis de deux unités POPh<sub>2</sub> et que la position en *meta* du fluorène plutôt qu'en *para* permettent d'augmenter  $T_g$ . Ceci est un comportement tout à fait similaire à la famille 'SPA' et confirme l'impact du nombre et de la position des oxydes de phosphine sur les transitions de phase. Enfin, il n'a pas pu être observé de  $T_c$  pour les quatre composés au cours du second cycle de chauffe. Ceci est un comportement différent de la famille 'SPA' indiquant que l'incorporation d'un atome de soufre empêche les phénomènes de cristallisation.

Au bilan, nous venons de montrer que les trois composés 'SQPTZ' candidats pour des applications en SL-PhOLEDs possèdent des stabilités thermiques élevées :  $T_g > 80$  °C et  $T_d > 300$  °C. De plus, nous avons vu qu'aucun des composés 'SQPTZ' ne présente  $T_c$ . Ces observations montrent que du point de vue des propriétés thermiques **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** sont très prometteuses pour une utilisation en tant que matrices hôtes.

#### 2.2.4 Propriétés de transport de charges

Les mesures de mobilité de porteur de charges de **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** par SCLC ont été réalisées en suivant le même protocole qu'utilisé pour la famille 'SPA'. Dans cette partie, nous comparerons les valeurs de mobilité extraites pour **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** à celles extraites pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. L'objectif est donc d'étudier l'impact de l'atome de soufre sur les propriétés de transport de charges. Comme mentionné ci-dessus, les deux autres matrices n'ont pas pu être testées à ce jour.

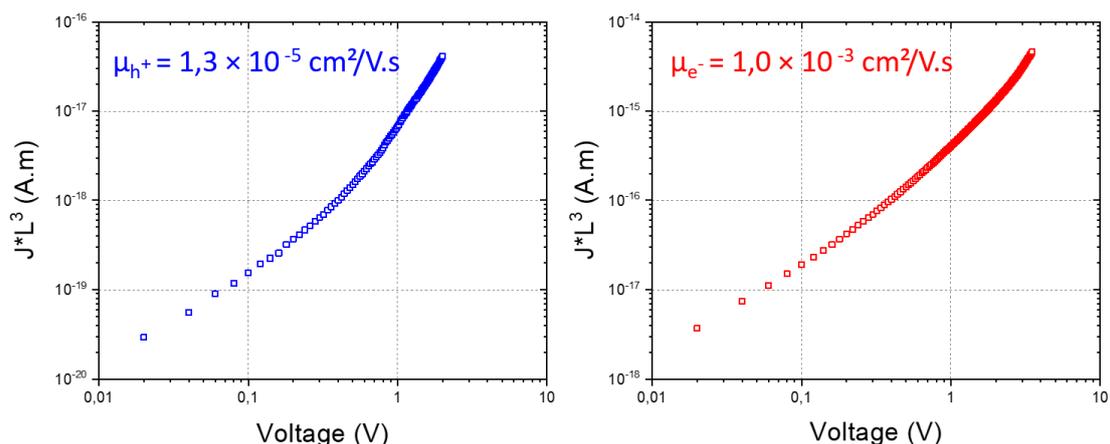


Figure 38 Courbes caractéristiques J-V des dispositifs SCLC (gauche) en trous et (droite) en électrons incorporant la matrice **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**.

Les mobilités de trous et d'électrons ( $\mu_{h^+} / \mu_{e^-}$ ) de **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont été estimées à  $1,3 \times 10^{-5} / 1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . On constate que **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possède des mobilités de charges peu équilibrées, Figure 38. Par contre, il est intéressant de souligner que **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possède une mobilité d'électrons très élevée. Pour rappel, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** a des mobilités en trous et électrons de  $8,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Nous avons calculé le rapport des mobilités  $\mu_{e^-} / \mu_{h^+}$  à 76 pour **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et 24 pour **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Ainsi, on constate qu'incorporer un atome de soufre augmente les mobilités en trous et électrons mais induit malheureusement un déséquilibre dans le transport de charges. Cet exemple montre toute la difficulté de cette thématique dans le design moléculaire de matrices hôtes.

La meilleure mobilité en trous de **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** par rapport à **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** peut être mise en relation avec sa meilleure capacité à donner des électrons (HOMO (**SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**) > HOMO (**SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**)). En revanche, la différence importante dans le transport d'électrons ne semble pas être due au niveau LUMO (quasiment identique pour les deux matrices). En fait, le transport de charges dépend aussi de l'organisation de la couche active, il est donc possible que l'incorporation d'un atome de soufre dans le fragment donneur permette un empilement de la matrice dans la couche active augmentant la mobilité de d'électrons. Néanmoins, de plus amples investigations sont nécessaires pour conclure sur la raison d'un tel comportement.

### 2.3 Incorporation dans des SL-PhOLEDs rouge, verte et bleue

Seule la matrice **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** a pu être intégrée dans des dispositifs SL-PhOLEDs RGB. Nous allons donc dans cette partie présenter les performances obtenues avec cette matrice dopée à 10 % avec les dopants phosphorescents Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac (rouge), Ir(ppy)<sub>3</sub> (vert) et Flrpic (bleu).

L'architecture est la même que celle employée pour la famille 'SPA' : ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (matrice + dopant 10 % en masse) (100 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm). Ainsi, nous pourrions comparer ces résultats avec ceux obtenus avec **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** de manière à déterminer l'impact de l'atome de soufre introduit dans le fragment donneur.

Le diagramme énergétique de l'EML est présenté dans la Figure 39 et les performances des SL-PhOLEDs sont rassemblées dans le Tableau 7.

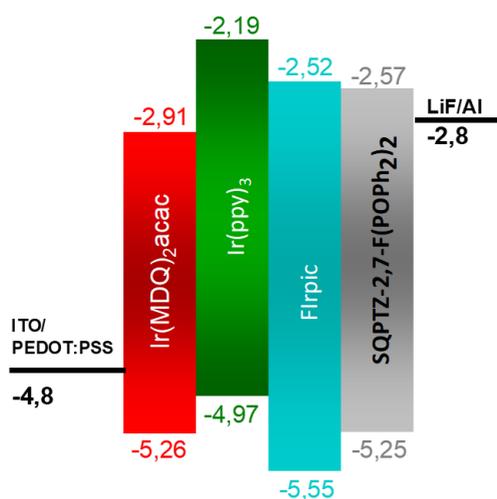


Figure 39 Diagramme énergétique des EML avec **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** dans les SL-PhOLEDs RGB.

Les EQE<sub>max</sub> obtenues avec la matrice **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** pour les dopants Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>3</sub> et Flrpic sont de 8,4, 12,4 et 8,4 % respectivement. Les performances obtenues avec **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** étaient de 8,7, 16,4 et 18,0 %. Ainsi, on constate que la matrice **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est moins efficace que la matrice **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** pour les trois dopants. Par contre, à 10 mA/cm<sup>2</sup>, la différence d'EQE entre les deux matrices semble moins importante, Tableau 7. La différence d'EQE<sub>max</sub> peut s'expliquer par le transport de charges. En effet, nous avons vu que **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possède un transport de charges mieux équilibré (même si les mobilités de trous et d'électrons sont plus faibles). Ceci semble démontrer qu'intrinsèquement il est préférable d'avoir des mobilités certes peu élevées mais

mieux équilibrées que l'inverse. C'est un point important dans le domaine des SL-PhOLEDs contrairement à celui des ML-PhOLEDs. La différence entre **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** la plus significative concerne l'EQE<sub>max</sub> avec Flrpic. On observe une chute de 50 % de l'EQE<sub>max</sub> en incorporant un atome de soufre dans le fragment accepteur. Ceci montre que le moindre changement dans le système conduit à des répercussions importantes sur les performances des SL-PhOLEDs.

Tableau 7 Performances des SL-PhOLEDs incorporant **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** en tant que matrice hôte. Architecture du dispositif : ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (matrice + dopant 10 % en masse) (100 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm).

	V <sub>on</sub> (V)	EQE (%)	CE (cd/A)	PE (lm/W)	L (cd/m <sup>2</sup> )	EQE (%)	CE (cd/A)	PE (lm/W)	L (cd/m <sup>2</sup> )	Coordonnées CIE (x ; y)
		At 10 mA/cm <sup>2</sup>				Max (at J (mA/cm <sup>2</sup> ))				At 10 mA/cm <sup>2</sup>
<i>10% Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)</i>										
SQPTZ-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,3	5,6	6,6	2,6	1587	8,4 (0,04)	9,3 (0,04)	8,6 (0,04)	9640 (240)	0,64 ; 0,36
SPA-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,8	6,0	6,2	2,0	1501	8,7 (0,03)	9,1 (0,03)	7,0 (0,03)	6843 (170)	0,64 ; 0,36
<i>10% Ir(ppy)<sub>3</sub></i>										
SQPTZ-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,2	9,7	33,8	16,3	9053	12,4 (0,08)	43,4 (0,08)	41,3 (0,08)	40360 (220)	0,32 ; 0,63
SPA-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,3	11,0	37,8	18,2	9946	16,4 (0,04)	56,3 (0,04)	53,6 (0,04)	38970 (180)	0,31 ; 0,63
<i>10% Flrpic</i>										
SQPTZ-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,4	7,8	16,0	7,9	4784	8,4 (22,9)	17,1 (22,9)	7,5 (22,9)	9901 (100)	0,18 ; 0,43
SPA-2,7-F(POPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,5	12,5	27,3	14,5	5276	18,0 (0,04)	39,0 (0,04)	38,4 (0,04)	8030 (80)	0,15 ; 0,37

Regardons un peu plus dans le détail les performances de la matrice 'SQPTZ'. Les V<sub>ON</sub> mesurées pour les trois dopants RGB sont de 2,3, 2,2 et 2,4 V respectivement. Ces tensions sont systématiquement inférieures à celles obtenues avec la matrice 'SPA'. Cette observation avait déjà été faite avec les matrices **SPA-TXO<sub>2</sub>** et **SQPTZ-TXO<sub>2</sub>** synthétisées dans l'équipe (cf. Figure 20). En fait, cette amélioration de la V<sub>ON</sub> est liée à l'alignement du niveau HOMO des matrices avec le niveau de Fermi l'anode. La HOMO de **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est mesurée à - 5,25 eV et celle de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** à - 5,33 eV et le niveau de Fermi de l'anode est à - 4,8 eV. Ainsi, on constate que la différence entre la HOMO de la matrice et le niveau de Fermi de l'anode est moins élevée pour **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ainsi l'injection de trous nécessite un travail de sortie plus faible ce qui se traduit par une V<sub>ON</sub> moins élevée. L'enrichissement du fragment donneur de la matrice par l'incorporation d'atome de soufre permet donc de réduire

efficacement la  $V_{ON}$ .

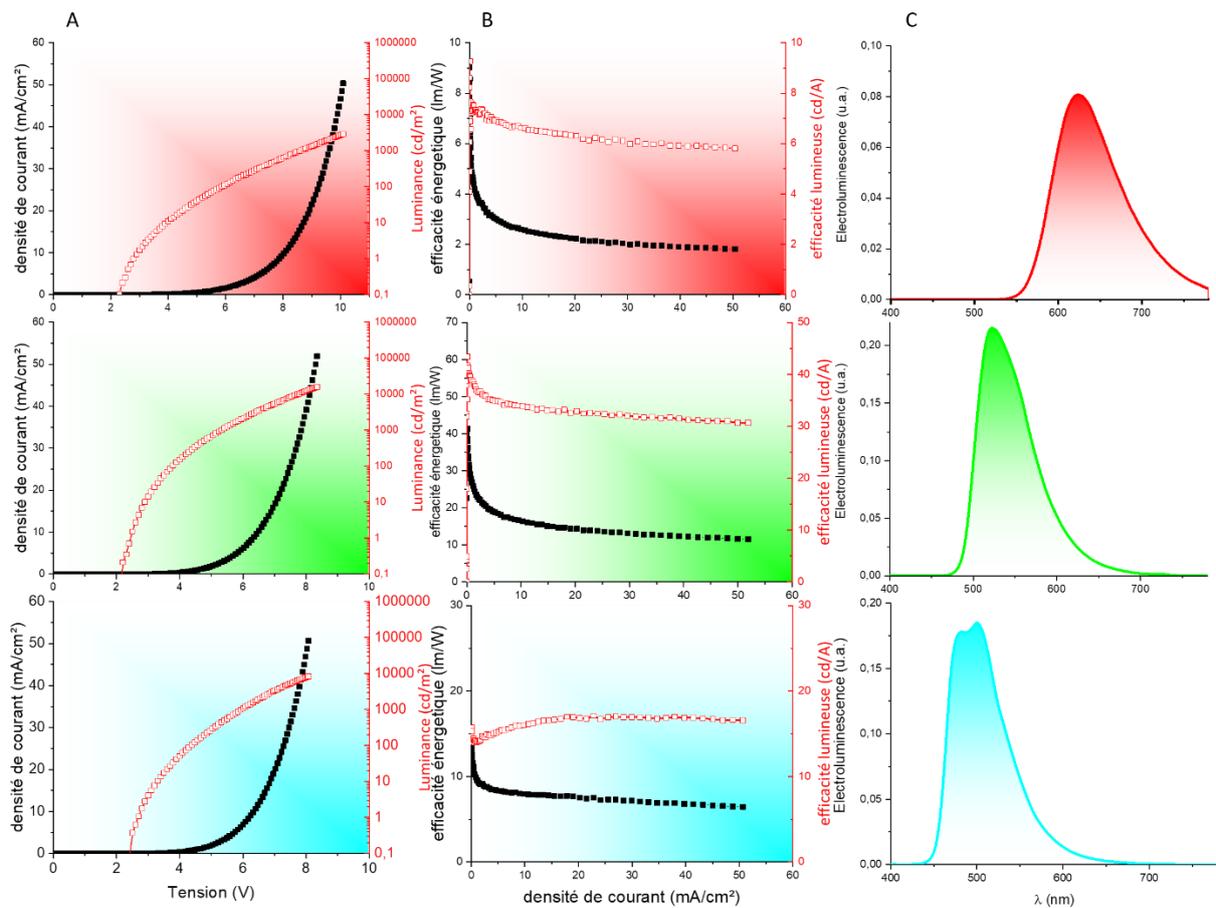


Figure 40 Courbes caractéristiques des SL-PhOLEDs incorporant **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** en tant que matrices hôtes des dopants Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>3</sub> et Flrpic. A) densité de courant (mA/cm<sup>2</sup>) et luminance (Cd/m<sup>2</sup>) en fonction de la tension (V) ; B) efficacité lumineuse (cd/A) et efficacité énergétique (lm/W) en fonction de la densité de courant (mA/cm<sup>2</sup>) ; C) spectres d'électroluminescence normalisés

La luminance maximale mesurée pour les trois dopants RGB est de 9640 cd/m<sup>2</sup> (240 mA/cm<sup>2</sup>), 40360 (220 mA/cm<sup>2</sup>) et 9901 (100 mA/cm<sup>2</sup>) respectivement. Ces luminances sont systématiquement supérieures à celles obtenues avec **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (6843 cd/m<sup>2</sup> à 170 mA/cm<sup>2</sup> pour le dopant rouge, 38970 cd/m<sup>2</sup> à 180 mA/cm<sup>2</sup> pour le dopant vert et 8030 cd/m<sup>2</sup> à 80 mA/cm<sup>2</sup> pour le dopant rouge). En fait, elles sont supérieures car les diodes supportent des densités de courant plus élevées avec la matrice **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre introductif des SL-PhOLEDs, les diodes peuvent atteindre des températures de 80 °C en fonctionnement normal. En pratique, les luminances maximales sont obtenues en imposant à la diode une densité de courant de plus en plus élevée jusqu'à la destruction de celle-ci (la température de la diode dans ces conditions est bien supérieures à 80 °C). Ainsi, le fait d'atteindre des luminances maximales plus hautes signifie que la densité

de courant maximale supportée par la matrice est plus élevée. Donc, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est plus stable à haute densité de courant. Cela s'explique par ses propriétés thermiques. En effet, **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** possède une T<sub>g</sub> plus haute que celle de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (169 °C contre 143 °C) et ne présente pas de T<sub>c</sub> contrairement à la matrice 'SPA'.

En résumé, la matrice **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** n'a pas permis d'obtenir des EQE<sub>max</sub> avec les dopants Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>3</sub> et Irpic plus élevées qu'avec la matrice **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Ceci est probablement lié à ses propriétés de transport moins équilibrées. En revanche, ses meilleures propriétés thermiques et son plus haut niveau HOMO ont permis d'atteindre des luminances maximales plus élevées et des V<sub>ON</sub> plus faibles.

Pour finir, il sera intéressant d'avoir les performances des deux autres matrices 'SQPTZ' pour déterminer si ce fragment présente un réel potentiel en tant que donneur dans les matrices hôtes pour SL-PhOLEDs. Les études sont actuellement en cours.

### 3 Références

1. Thiery, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacques, E.; Robin, M.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Org. Lett.* **2015**, *17* (19), 4682-4685.
2. Hellwinkel, D.; Schmidt, W., *Chem. Ber.* **1980**, *113* (1), 358-384.
3. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thiery, S.; Quinton, C.; Jeannin, O.; Biapo, U.; Tondelier, D.; Geffroy, B., *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (50), 17930-17935.
4. Kim, D.; Salman, S.; Coropceanu, V.; Salomon, E.; Padmaperuma, A. B.; Sapochak, L. S.; Kahn, A.; Brédas, J.-L., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (1), 247-254.
5. Von Ruden, A. L.; Cosimbescu, L.; Polikarpov, E.; Koech, P. K.; Swensen, J. S.; Wang, L.; Darsell, J. T.; Padmaperuma, A. B., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (20), 5678-5686.
6. Sapochak, L. S.; Padmaperuma, A. B.; Vecchi, P. A.; Cai, X.; Burrows, P. E. In *Designing organic phosphine oxide host materials using heteroarmatic building blocks: inductive effects on electroluminescence*, Organic Light Emitting Materials and Devices XI, International Society for Optics and Photonics: 2007; p 665506.
7. Padmaperuma, A. B.; Sapochak, L. S.; Burrows, P. E., *Chem. Mater.* **2006**, *18* (9), 2389-2396.
8. Vecchi, P. A.; Padmaperuma, A. B.; Qiao, H.; Sapochak, L. S.; Burrows, P. E., *Org. Lett.* **2006**, *8* (19), 4211-4214.
9. Sicard, L.; Quinton, C.; Peltier, J.-D.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Biapo, U.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (32), 7719-7727.
10. Poriel, C.; Sicard, L.; Rault-Berthelot, J., *Chem. Commun.* **2019**, *55* (95), 14238-14254.
11. Sicard, L. J.; Li, H.-C.; Wang, Q.; Liu, X.-Y.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Liao, L.-S.; Jiang, Z.-Q.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (12), 3848-3853.
12. Thiery, S.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Tetrahedron* **2014**, *70* (36), 6337-6351.
13. Romain, M.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Jacques, E.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (26), 9426-9439.
14. Peltier, J.-D.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Poriel, C., *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (48), 13197-13210.
15. Peltier, J.-D.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Poriel, C., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, *9* (9), 8219-8232.
16. Cui, L.-S.; Xie, Y.-M.; Wang, Y.-K.; Zhong, C.; Deng, Y.-L.; Liu, X.-Y.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S., *Adv. Mater.* **2015**, *27* (28), 4213-4217.
17. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J. I., *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (8), 1818-1830.
18. Blom, P. W. M.; de Jong, M. J. M.; van Munster, M. G., *Phys. Rev. B* **1997**, *55* (2), R656-R659.
19. Goh, C.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Fréchet, J. M. J., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (12), 122110.

20. Baranoff, E.; Curchod, B. F. E., *Dalton Trans.* **2015**, 44 (18), 8318-8329.
21. Choi, W.-H.; Tan, G.; Sit, W.-Y.; Ho, C.-L.; Chan, C. Y.-H.; Xu, W.; Wong, W.-Y.; So, S.-K., *Org. Electron.* **2015**, 24, 7-11.
22. Yook, K. S.; Lee, J. Y., *Adv. Mater.* **2012**, 24 (24), 3169-3190.
23. Zang, C.; Peng, X.; Wang, H.; Yu, Z.; Zhang, L.; Xie, W.; Zhao, H., *Org. Electron.* **2017**, 50, 106-114.



Chapitre 3 (Revue bibliographique) :  
les anneaux moléculaires de phénylènes  
pontés (BCPPs pour *Bridged-  
CycloParaPhenylenes*)

---

## Table des matières

1	Anneaux de phénylènes pontés : contexte et défi.....	106
1.1	Les anneaux de phénylènes pontés : de nouveaux semi-conducteurs organiques courbes.....	106
1.2	La contrainte de cycle : une particularité importante des anneaux moléculaires.....	109
2	Les différentes approches synthétiques.....	111
2.1	Stratégie 1 : intégration des coudes orange au sein de l'anneau .....	113
2.1.1	Des essais infructueux de synthèse de cycloparaphénylènes (CPPs).....	113
2.1.2	Voie de synthèse développée par l'équipe de Jasti : Utilisation du cyclohexadiène comme coude.....	114
2.1.3	Voie de synthèse développée par l'équipe d'Itami : Utilisation du cyclohexane comme coude.....	116
2.2	Stratégie 2 : élimination des coudes bleus hors de l'anneau.....	117
2.2.1	Les premières tentatives infructueuses .....	118
2.2.2	Voie de synthèse développée par l'équipe de Yamago : Utilisation d'un complexe de platine comme coude.....	118
2.3	Stratégie 3 : approche séquentielle variante de la stratégie 2 .....	122
2.4	Stratégie 4 : stratégie hybride entre les stratégies 1 et 2 .....	124
3	Étude des conditions expérimentales de la macrocyclisation à l'aide du platine (stratégie 2) .....	126
3.1	Étape de transmétaillations .....	129
3.1.1	Choix du métal .....	129
3.1.2	Influence du ligand .....	130
3.1.3	Influence de la fonctionnalisation du synthon de départ (Sn vs B).....	131
3.1.4	Influence du nombre d'étapes .....	132
3.1.5	Influence du solvant .....	136

3.1.6	Influence de la substitution du pont .....	138
3.2	Échange de ligands .....	139
3.3	Éliminations réductrices .....	140
3.3.1	Influence de l'agent réducteur .....	140
3.3.2	Influence du solvant .....	141
4	Propriétés des cycloparaphénylènes pontés (BCPPs) et non pontés (CPPs) .....	142
4.1	Propriétés structurales : évolution des paramètres structuraux par l'effet de pontage des CPPs.....	144
4.1.1	Diamètre $\varnothing$ .....	146
4.1.2	Angles de torsion $\theta$ .....	148
4.1.3	Angle de déplacement $\omega$ .....	151
4.1.4	Angles de pliage $\gamma$ .....	152
4.1.5	Bilan .....	153
4.2	Propriétés des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO théoriques des CPPs : un système $\pi$ -conjugué singulier .....	154
4.3	Propriétés électrochimiques des CPPs et BCPPs.....	158
4.4	Propriétés photophysiques des CPPs et BCPPs.....	161
4.4.1	Spectroscopie en solution .....	161
4.4.1.1	Absorption .....	161
4.4.1.2	Emission.....	169
4.4.2	Spectroscopie à l'état solide.....	173
4.5	Propriétés de transport de charges de [5]-[12]CPPs.....	175
5	Références.....	181

# 1 Anneaux de phénylènes pontés : contexte et défi

## 1.1 Les anneaux de phénylènes pontés : de nouveaux semi-conducteurs organiques courbes

Les cycloparaphénylènes (CPPs), avec les fullerènes<sup>1-2</sup> et les nanotubes de carbone (CNTs pour *carbon nanotubes*),<sup>3</sup> font partie de la famille des semi-conducteurs organiques ayant un système  $\pi$ -conjugué courbe.<sup>4-6</sup> Les CPPs présentent des phényles reliés entre eux par les positions *para* de manière à former un cylindre (Figure 41). Il s'agit d'un cas particulier des anneaux moléculaires, cylindres dont l'unité de base est un système  $\pi$ -conjugué.

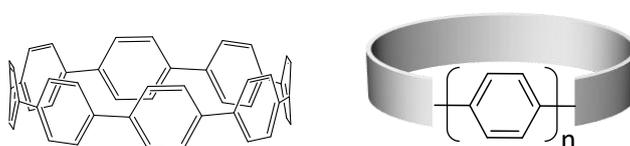


Figure 41 Structure de [8]CPP (gauche) et représentation schématique d'un [n]CPP (droite).

Au début des années 2000, la communauté scientifique exprime un réel engouement pour ces nano-anneaux (appelés ainsi car leur cavité est de l'ordre du nanomètre).<sup>7-9</sup> L'un des premiers intérêts est la possibilité d'utiliser les CPPs en tant que précurseurs pour la croissance contrôlée de CNTs.<sup>10</sup> En effet, déjà à cette époque, les CNTs sont connus pour présenter, grâce à leurs propriétés de transport de charges, de hautes performances dans des dispositifs d'électronique organique tels que les transistors à effet de champ (OFETs) ou les capteurs.<sup>11-13</sup> Cependant, leur synthèse reste difficile et pouvoir contrôler leur taille et leur diamètre apparaît comme un élément important dans le contrôle de leurs propriétés.

D'autre part, les polymères et oligomères linéaires de paraphénylènes pontés (BLPPs pour *Bridged Linear ParaPhenylene*) par des atomes de carbone (*e.g.* fluorène), d'azote (*e.g.* carbazole), de soufre (*e.g.* dibenzothiophène) ou d'oxygène (*e.g.* dibenzofurane) ont joué un rôle important dans le domaine de l'électronique organique en général et des OLEDs en particulier, conduisant à la fabrication de dispositifs à hautes performances.<sup>14-15</sup>

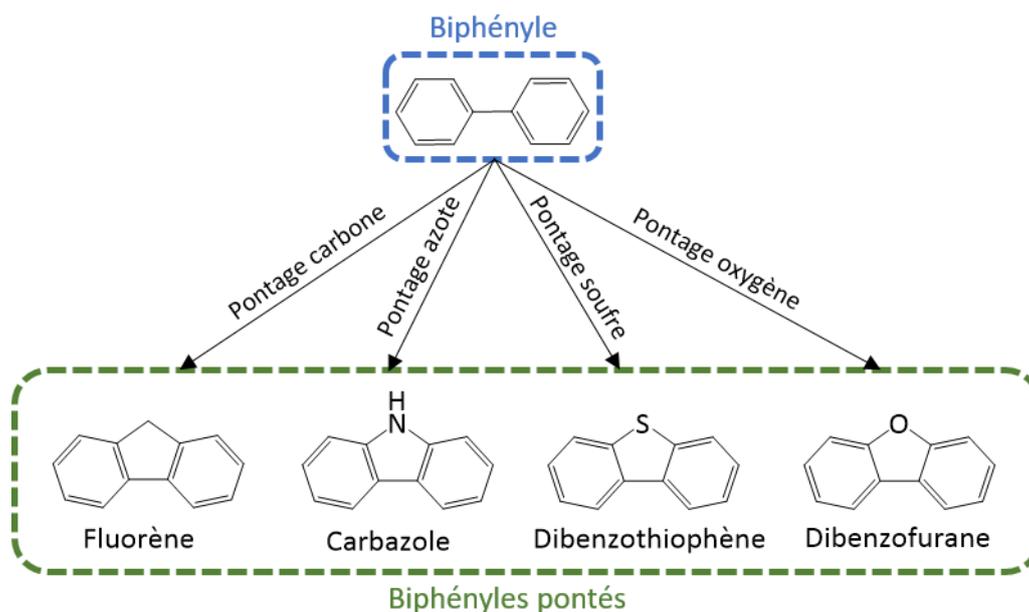


Figure 42 Structures moléculaires du biphényle et de différents biphényles pontés.

En effet, le fluorène et le carbazole sont deux briques moléculaires de base très importantes en électronique organique. Elles correspondent à une unité biphényle pontée par un atome de carbone dans le cas du fluorène et par un atome d'azote dans le cas du carbazole (Figure 2). Ce pontage a plusieurs avantages, parmi lesquels la rigidification du système  $\pi$ -conjugué (aplanissement de l'unité biphényle) a un impact direct sur les propriétés électroniques.

Il a été démontré dans des travaux antérieurs que le passage du biphényle au fluorène modifiait les propriétés d'absorption et d'émission (comme par exemple l'énergie de l'état triplet, cf. chapitre 1).<sup>16</sup> En absorption, on observe une structuration du spectre du fluorène par rapport au biphényle due à un nombre de modes vibrationnels à l'état excité grandement réduit (structure rigide). D'autre part, on constate une contraction de l'écart énergétique HOMO-LUMO principalement attribuable à une hausse du niveau énergétique de la HOMO. En émission, on observe pour le fluorène un déplacement de Stokes *quasi-nul* ( $80 \text{ cm}^{-1}$  soit 2 nm) tandis que celui du biphényle est de  $2400 \text{ cm}^{-1}$  soit 60 nm. En fait, du fait de la rigidification du système, les géométries des états  $S_0$  et  $S_1$  sont proches dans le cas du fluorène (structure rigide) et différentes dans le cas du biphényle (structure 'souple'). Le rendement quantique de fluorescence ( $RQ_f$ ) est lui aussi fortement impacté. Le fluorène possède un  $RQ_f$  de 0,88 alors que le biphényle à un  $RQ_f$  de 0,18.<sup>16</sup> Ceci est dû à la constante de relaxation radiative  $k_r$  du fluorène qui est sept fois plus grande que sa constante non radiative  $k_{nr}$  tandis que dans le cas

du biphényle  $k_r$  est cinq fois plus faible que  $k_{nr}$ . Ainsi on comprend que la plus grande rigidité du fluorène élimine des voies de relaxation non radiative. C'est pourquoi les dérivés de fluorène sont largement utilisés comme émetteur dans les OLEDs fluorescentes.

D'autre part, l'incorporation d'un atome d'azote pour ponter une unité biphényle (carbazole), en plus des effets évoqués ci-dessus, enrichit fortement la densité électronique au sein des molécules modifiant ainsi grandement les caractéristiques électrochimiques. Les dérivés de carbazole sont connus depuis des dizaines d'années pour être des molécules très riches en électron (bas potentiel d'oxydation) et ont été très utilisés en tant que transporteur de trous en électronique organique.<sup>17</sup>

Ainsi, par analogie, la rigidification des CPPs par des ponts (*e.g.* carbone, azote) pourrait permettre de modifier de manière significative leurs propriétés structurales, électrochimiques et photophysiques, et, d'en faire des matériaux fonctionnels pour l'électronique organique. Cette approche a été la ligne directrice tout au long de mes travaux de thèse.

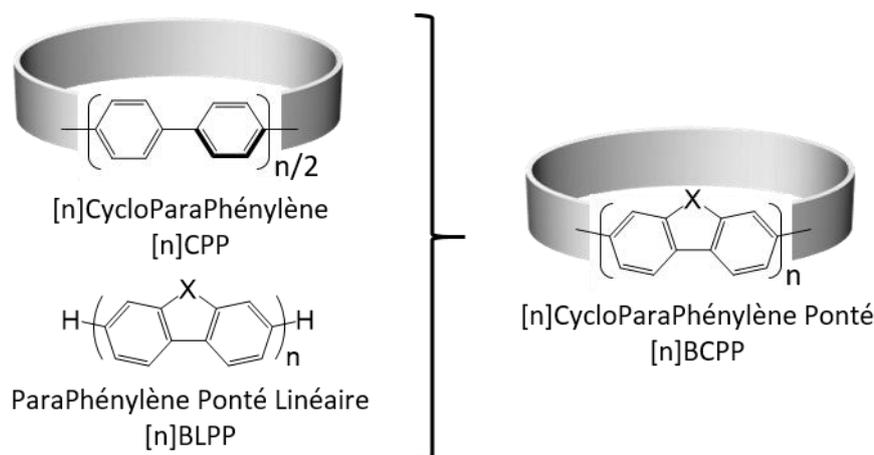


Figure 43 Représentation schématique d'un  $[n]$ BCPP avec  $X = NR$ ,  $CR_2$  ou  $S$  et  $R =$  chaînes alkyles.

Dans cette thèse, le terme « CPP ponté à  $n$  unités » (abrégé en  $[n]$ BCPP pour  $[n]$ -Bridged-CycloParaPhenylene) désigne un anneau où  $n$  unités biphényles pontées sont reliées entre elles par les positions en para du lien biphényle. Ainsi, comme représenté sur la Figure 43, en ajoutant à un  $[n/2]$ CPP ( $n$  pair) un pont à chaque unité biphényle, on obtient un  $[n]$ BCPP. Précisons que  $n$  désigne le nombre d'unités de construction au sein d'un anneau. Ainsi, un  $[n]$ CPP possède  $n$  unités phényles et un  $[n]$ BCPP possède  $n$  unités biphényles pontés soit  $2n$  unités phényles.

C'est sur cette thématique autour des BCPPs que notre équipe s'est lancée en 2015, afin

de mettre son expertise des systèmes  $\pi$ -conjugués linéaires à profit dans la synthèse et l'étude d'une nouvelle génération de semi-conducteurs organiques cylindriques. En effet, depuis 2005, notre équipe a beaucoup œuvré dans la synthèse et l'étude de matériaux  $\pi$ -conjugués tout particulièrement à base de phénylènes pontés (fluorène, spirobifluorène, dihydroindénofluorène)<sup>18-22</sup> pour l'électronique organique, principalement pour les OLEDs (fluorescentes<sup>21, 23-25</sup> et phosphorescentes<sup>26-30</sup>) mais aussi pour le transport d'électrons dans les OFETs.<sup>31-32</sup>

Ce chapitre bibliographique sera dédié dans un premier temps à un tour d'horizon des voies de synthèse des CPPs et BCPPs puis dans un second temps une étude approfondie de leurs propriétés structurales, électrochimiques et photophysiques rapportées dans la littérature sera réalisée. Cette étude nous servira dans le chapitre 4 pour l'analyse des composés synthétisés dans cette thèse. Nous terminerons ce chapitre en évoquant les propriétés de transport de charges des [n]CPPs et leur incorporation dans des dispositifs de l'électronique organique (SCLC, OLED).

## 1.2 La contrainte de cycle : une particularité importante des anneaux moléculaires

La première grande étape qu'il a fallu franchir dans le domaine a été la synthèse de ce type de nano-objets cylindriques. Elle a été un réel défi synthétique pour les chimistes organiciens contemporains. En effet, comme nous le verrons par la suite, l'accès aux anneaux moléculaires et donc l'étude de leurs propriétés n'est possible que depuis 2008.<sup>33</sup> Malgré tout, leurs synthèses restent encore aujourd'hui difficiles à mettre en place puisqu'il faut imposer une géométrie courbe à des unités phényles (usuellement planes) pour former un anneau. La conséquence directe résultante de cette géométrie est la présence d'une forte « contrainte de cycle » au sein des anneaux. Cette dernière a été beaucoup étudiée d'un point de vue théorique (souvent même avant que les anneaux n'aient été synthétisés).<sup>34-35</sup> Elle rend compte de l'énergie supplémentaire nécessaire à la formation d'une molécule cyclique (ex : [n]CPP) vis-à-vis de son homologue linéaire (ex : [n]LPP). Elle correspond donc à la déstabilisation d'une molécule cyclique due à l'agencement spatial de ses constituants. Elle est le résultat de la combinaison d'une contrainte d'angle, d'une contrainte de torsion (ou contrainte de Pitzer<sup>36</sup>) et d'une contrainte stérique (ou contrainte de Van der Waals<sup>37</sup>).<sup>38-39</sup> Communément, dans le domaine des anneaux moléculaires, la contrainte de cycle théorique est calculée à partir de la différence d'enthalpie entre les produits et les réactifs d'une réaction homodesmotique

hypothétique, schéma 4. Une réaction homodesmotique est une réaction dans laquelle les réactifs et les produits contiennent le même nombre d'atomes dans le même degré d'hybridation.<sup>40</sup>

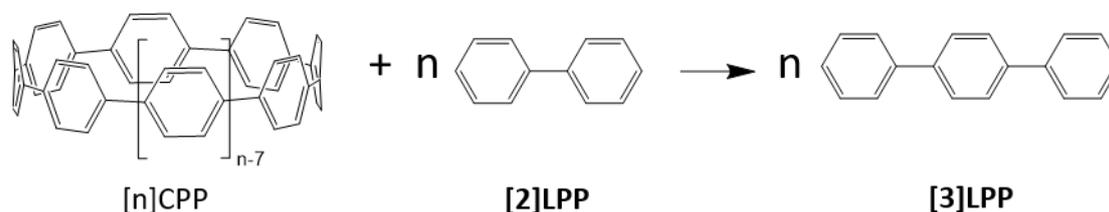


schéma 4 Réaction homodesmotique hypothétique utilisée pour le calcul de la contrainte de cycle d'un [n]CPP avec  $n > 7$ .<sup>40</sup>

Instinctivement, nous pouvons pressentir que plus  $n$  sera petit plus la contrainte de cycle sera élevée. Une discussion de l'évolution de la contrainte de cycle en fonction de l'évolution des paramètres structuraux sera détaillée plus loin dans ce manuscrit (*cf.* partie 4.2). Nous verrons également comment l'ajout de ponts dans un CPP (pour donner un BCPP) influence les paramètres structuraux.

Notamment à cause de cette contrainte de cycle, la synthèse des anneaux moléculaires reste encore aujourd'hui difficile à maîtriser. Nous présenterons ci-dessous les principales stratégies qui ont été employées pour surmonter la barrière synthétique que présente cette nouvelle famille de systèmes  $\pi$ -conjugués.

## 2 Les différentes approches synthétiques

Le défi inhérent à la synthèse d'anneaux moléculaires réside dans la formation d'un intermédiaire macrocycle clé possédant une forme rectangulaire de façon à (i) réduire la contrainte de cycle afin de favoriser la formation du macrocycle et (ii) permettre une pré-organisation des unités de base (phényles, fluorènes, carbazoles...) les unes par rapport aux autres en vue de la formation de l'anneau. Le point fondamental est donc d'incorporer au sein de cet intermédiaire des briques angulaires, que nous appellerons par la suite « coudes », qui permettent la formation d'un intermédiaire clé essentiel à la formation de l'anneau final, Figure 44.

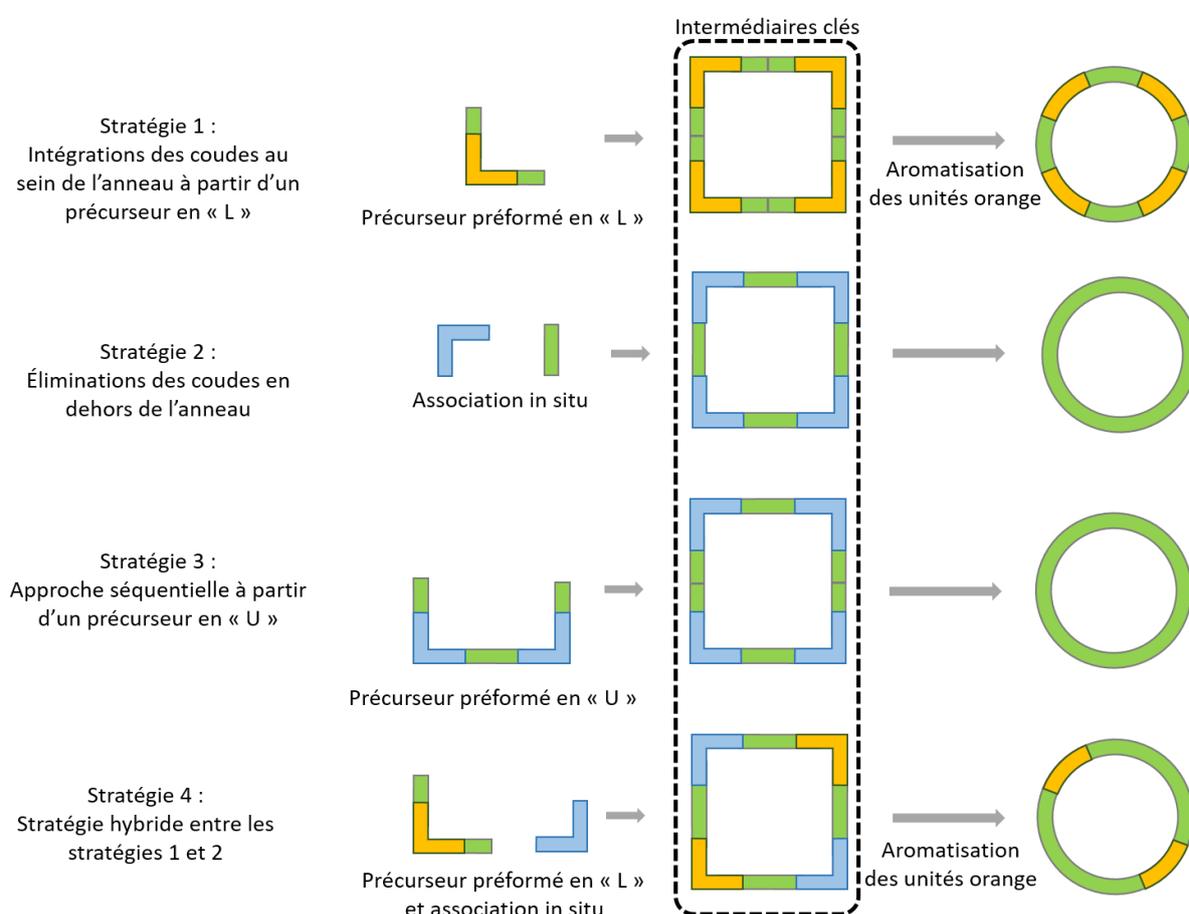


Figure 44 Représentations schématiques de différentes stratégies de synthèse d'anneaux moléculaires.

Quatre stratégies de synthèse, toutes basées sur la formation d'un intermédiaire rectangulaire, ont été décrites dans la littérature et sont présentées ci-dessous.

La première stratégie consiste en la préparation d'un précurseur en forme de « L » incluant les coudes colorés en orange (Figure 44, stratégie 1). *Via* cette approche, les coudes orange permettent l'orientation des unités de construction (briques vertes) afin de former

l'intermédiaire clé rectangulaire. Les coudes orange sont ensuite courbés pour former l'anneau. Dans cette approche, les coudes orange font ainsi partie intégrante de la molécule et subissent une réaction d'aromatisation pour obtenir la molécule finale.

La seconde stratégie met en jeu des coudes colorés en bleu permettant l'organisation des unités de construction colorées en vert lors de la synthèse de l'intermédiaire clé (Figure 44, stratégie 2). À la différence de la première stratégie dans laquelle le coude orange est déjà lié à la brique verte, les coudes bleus se lient aux unités de construction vertes au moment même de la formation de l'intermédiaire. Ces briques sont ensuite éliminées menant ainsi à la formation de l'anneau voulu. Dans cette approche, les coudes bleus ne font pas partie intégrante de la molécule finale et sont éliminés dans la dernière étape de synthèse.

La troisième stratégie est une variante de la seconde. Elle utilise les mêmes coudes bleus mais, cette fois, ils sont utilisés pour orienter les unités de construction afin de former un précurseur de départ en forme de « U » (Figure 44, Stratégie 3). Contrairement à la stratégie précédente, les coudes bleus ne sont pas directement impliqués dans la formation de l'intermédiaire clé mais préexistent dans le précurseur en forme de « U », l'intermédiaire rectangulaire étant préparé par homocouplage de ces « U ». Finalement, l'anneau est obtenu par éliminations des coudes bleus, comme dans la stratégie 2.

Enfin, la quatrième stratégie est un mélange des deux premières : (i) préparation d'un précurseur en forme de « L » incluant les coudes orange afin d'orienter préférentiellement les unités de construction vertes puis (ii) formation de l'intermédiaire clé mettant en jeu les coudes bleus de la seconde stratégie permettant ainsi l'organisation des précurseurs en forme de « L ». L'anneau final est alors obtenu par élimination des deux coudes bleus et aromatisation des deux coudes orange.

La suite de cette partie sur les différentes approches synthétiques sera divisée en quatre sous parties (numérotées de 2.1 à 2.4) correspondant à chacune des stratégies (Figure 4). Dans chacune de ces sous-parties, la stratégie sera d'abord exposée en prenant comme exemple la synthèse de CPPs qui sont les anneaux moléculaires les plus présents de la littérature. Ensuite, la possibilité d'utiliser cette stratégie pour la synthèse de BCPPs sera rapidement discutée.

## 2.1 Stratégie 1 : intégration des coudes orange au sein de l'anneau

Dans cette stratégie, les coudes sont des unités cyclohexanes ou cyclohexadiènes (en orange, Figure 45). Ces coudes, dans la bonne conformation (chaise ou *cis* respectivement), permettent l'orientation des unités phényles (en vert, Figure 45). Après formation de l'intermédiaire clé, les coudes subiront une transformation chimique les forçant à adopter une géométrie courbe et ils se retrouveront donc inclus dans l'anneau final.

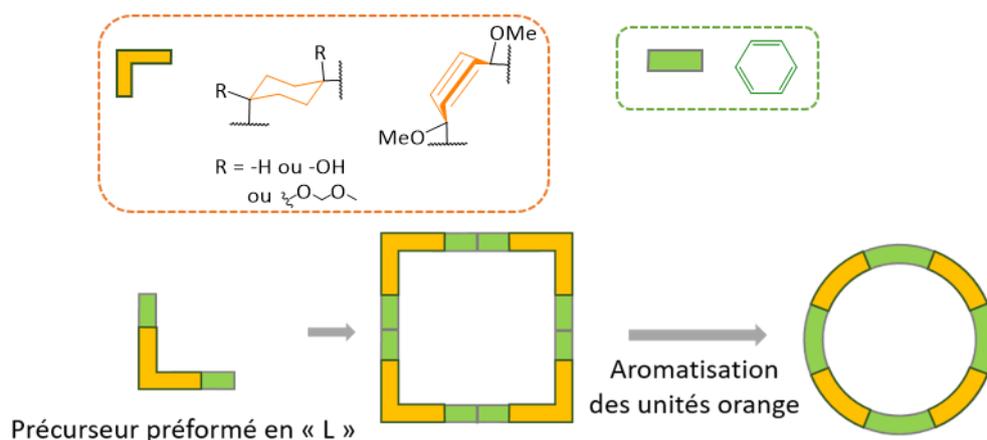


Figure 45 Représentation schématique de la stratégie 1 pour la synthèse de CPPs.

### 2.1.1 Des essais infructueux de synthèse de cycloparaphénylènes (CPPs)

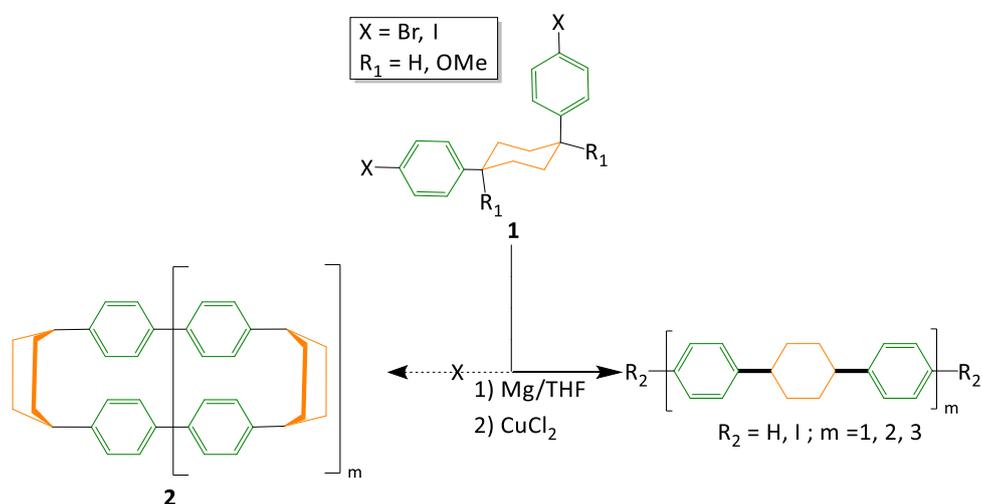


Schéma 5 Tentative de synthèse d'un [n]CPP proposée par Vögtle et al avec  $n = 3m + 3$ .<sup>41</sup>

En 1993, Vögtle *et al.* proposent plusieurs stratégies mettant en jeu des précurseurs en forme de « L » tel le composé **1** du Schéma 5.<sup>41</sup> Cette approche repose sur la formation de l'intermédiaire clé **2**, composé d'unités phényles (unités de construction vertes) et d'unités cyclohexanes représentées en orange. Ainsi, la faible contrainte de cycle (due à la flexibilité des unités cyclohexanes) devait permettre la fermeture pour former le macrocycle **2**. Enfin, la

dernière étape consistait en l'aromatisation des cyclohexanes menant à la formation d'un [n]CPP (avec  $n = 3m + 3$ , schéma 2), l'augmentation de la contrainte de cycle était alors contrebalancée par l'augmentation de l'aromaticité du macrocycle.<sup>42</sup> Malheureusement, la cyclo-oligomérisation de l'intermédiaire **1** s'est soldée par un échec menant uniquement à la formation de dérivés linéaires de différentes tailles. L'étude RMN du composé **1** (avec  $R_1 = H$  et  $X = Br$ ) a montré une structure labile en solution indiquant qu'une orientation en forme de « L » n'est pas préférentielle. Les auteurs se sont alors penchés sur la fonctionnalisation du cyclohexane par des groupements  $R_1$  méthoxy (afin de bloquer une conformation) mais une fois encore le CPP souhaité n'a pas pu être obtenu.

Bien que ces différentes tentatives se soient avérées infructueuses, il ne fait pas de doute qu'elles ont été la source d'inspiration qui a ensuite mené au succès.

### 2.1.2 Voie de synthèse développée par l'équipe de Jasti : Utilisation du cyclohexadiène comme coude

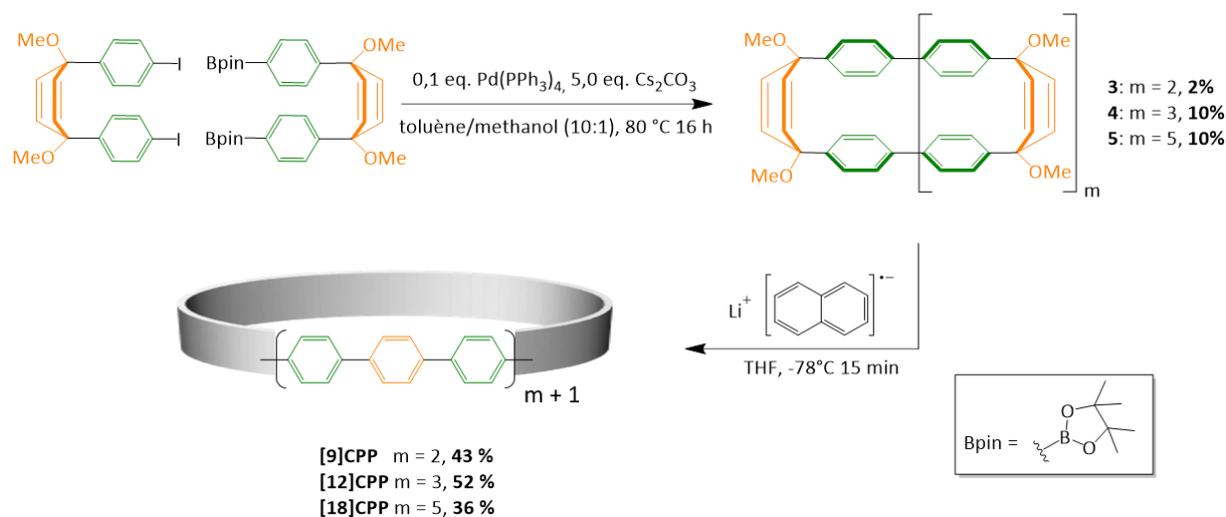


Schéma 6 Synthèse de [9]CPP, [12]CPP et [18]CPP par Jasti, Bertozzi et al.<sup>33</sup>

C'est en 2008 que Jasti, Bertozzi et al. rapportent la première synthèse non sélective d'une série de [n]CPP : [9]CPP, [12]CPP et [18]CPP.<sup>33</sup> Cette stratégie repose sur la formation des intermédiaires clés **3**, **4** et **5** composés d'unités phényles (unités vertes, cf. Figure 44) et de 3,6-diméthoxycyclohexa-1,4-diènes (coudes orange, cf. Figure 44). L'utilisation ici de cyclohexadiènes permet une orientation des unités phényles grâce aux carbones hybridés sp<sup>2</sup> tout en gardant une certaine flexibilité liée aux carbones hybridés sp<sup>3</sup>. La conformation *cis* des cyclohexadiènes est essentielle à la macrocyclisation menant à **3**, **4** et **5**. Enfin, l'aromatisation

des cyclohexadiènes des intermédiaires **3**, **4**, et **5** a été conduite en présence d'un réducteur, le naphthaléniure de lithium à  $-78^{\circ}\text{C}$  permettant ainsi l'obtention de la première série de [n]CPPs. **[9]CPP**, **[12]CPP** et **[18]CPP** ont été obtenus avec des rendements globaux de 1 %, 5 % et 4 % respectivement.

La réaction d'aromatisation des cyclohexadiènes en phényle mise en œuvre est tout à fait remarquable. En effet, la transformation chimique du 3,6-diméthoxycyclohexa-1,4-diènes en phényle a été rendue possible en utilisant le naphthaléniure de lithium connu pour réduire les éthers benzyliques à basse température.<sup>43</sup> Le mécanisme de réaction proposé par les auteurs (Schéma 7) montre que les intermédiaires **3**, **4** et **5** (Schéma 6) subissent une réduction à un électron de la liaison C-OMe pour former un radical. Une seconde réduction à un électron a ensuite lieu pour former un intermédiaire lithié. La dernière étape conduit à la formation du phényle par l'élimination du méthylate de lithium et aromatisation du cyclohexadiène.<sup>33, 44</sup>

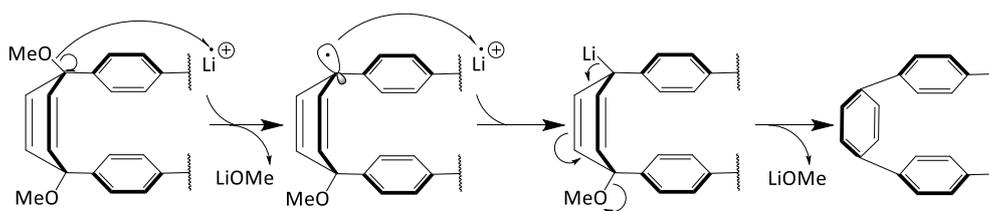


Schéma 7 Mécanisme de l'étape d'aromatisation réductrice développée par l'équipe de Jasti.<sup>33, 44</sup>

D'autre part, il a également été montré que cette dernière étape ne peut être effectuée en milieu acide car elle conduit à une migration du groupement phényle. En effet, en conditions acides, la formation d'un carbocation suivie d'une migration concomitante rapide d'unités phényles forment des produits non désirés substitués en position *meta* (Schéma 8).

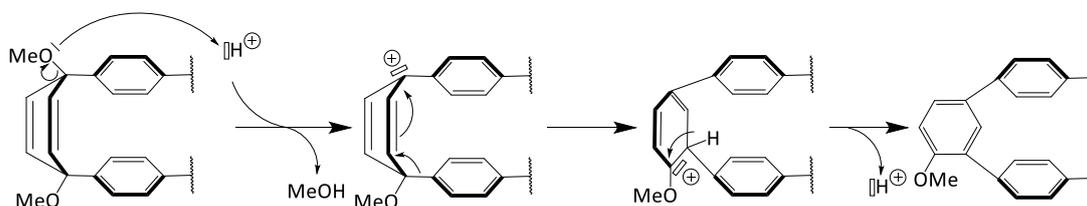


Schéma 8 Mécanisme d'aromatisation en milieu acide de l'intermédiaire clé par la stratégie de l'équipe de Jasti.<sup>44</sup>

La publication de cet article marque un véritable tournant dans l'histoire des CPPs. En effet, le défi de la barrière synthétique levé, l'intérêt déjà certain de la communauté scientifique pour ces objets s'accélère considérablement.



→ OH), (ii) élimination des huit groupements hydroxyles (cyclohexane → cyclohexadiène) et (iii) oxydation des coudes (cyclohexadiène → phényle) afin de former sélectivement **[12]CPP** avec un rendement global de 26 %. Dans cette suite réactionnelle on passe formellement par un cyclohexadiène ce qui n'est pas le cas pour l'approche de Jasti.

Les deux approches d'Itami et Jasti permettent d'obtenir des CPPs de manière efficace. En outre, elles ont également été utilisées pour synthétiser des anneaux moléculaires contenant d'autres systèmes  $\pi$ -conjugués que le phényle (quelques exemples sont présentés en Figure 46).<sup>46-53</sup>

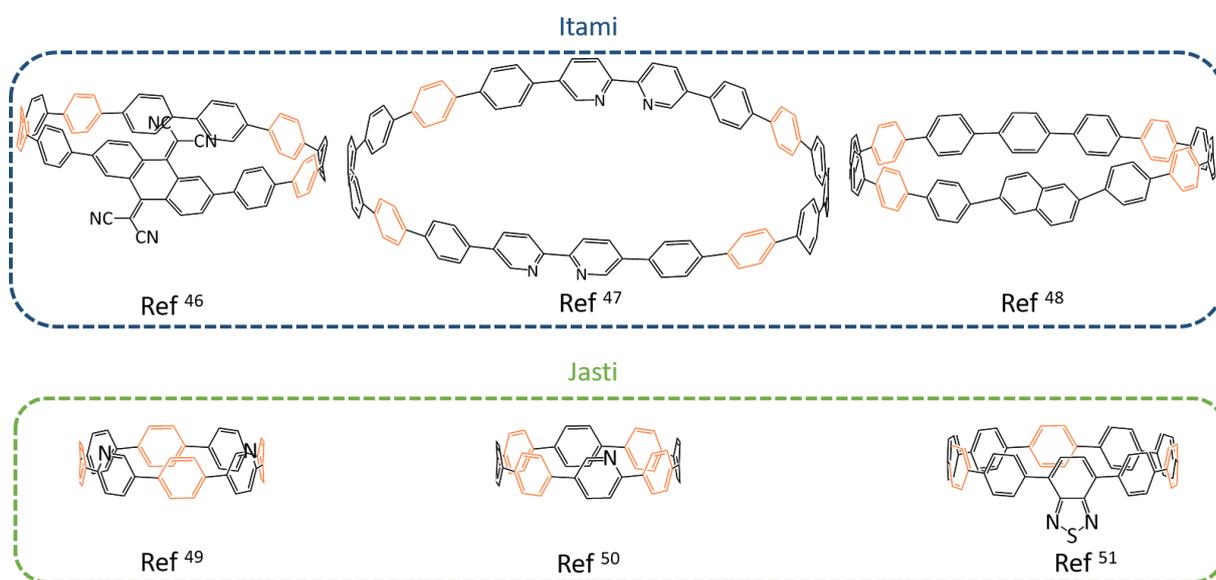


Figure 46 Exemples d'anneaux moléculaires synthétisés via la stratégie 1.

Néanmoins, il est important de noter que tous ces anneaux moléculaires contiennent au moins les unités phényles issues des coudes utilisés dans cette stratégie (colorés en orange, Figure 46). Du fait de la présence inévitable d'unités phényles non pontés dans l'anneau final, cette stratégie n'est pas directement applicable à la synthèse de BCPPs, constitués uniquement de biphényles pontés (sans phényle seul) qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse. Cette première stratégie ne semble donc pas adaptée à la synthèse de BCPPs et d'autres approches synthétiques doivent être considérées.

## 2.2 Stratégie 2 : élimination des coudes bleus hors de l'anneau

La seconde stratégie consiste en l'utilisation de coudes (bleus, Figure 47) qui permettront dans un premier temps de fixer la géométrie de l'intermédiaire puis qui seront éliminés lors de la formation de l'anneau. Par conséquent, ces coudes doivent permettre dans

un premier temps la formation d'un intermédiaire stable. Puis, une fois cet intermédiaire formé, les coudes devront être suffisamment labiles afin d'être éliminés pour former l'anneau moléculaire voulu.

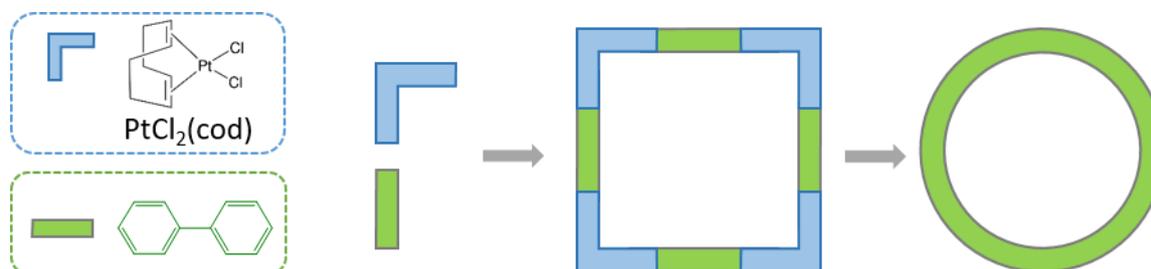


Figure 47 Représentation schématique de la stratégie 2 pour la synthèse de CPPs.

### 2.2.1 Les premières tentatives infructueuses

En 1934, Parekh et Guha rapportent la première tentative connue de la synthèse d'un [n]CPP avec  $n = 2$ .<sup>54</sup> Dans cette approche, les atomes de soufre jouent le rôle des coudes bleus et les unités de construction vertes sont des phényles. Les auteurs décrivent ainsi leur tentative infructueuse de désulfurisation de l'intermédiaire macrocycle **10** pour former [2]CPP, schéma 10. Il apparaît plutôt évident aujourd'hui que l'obtention d'une telle molécule est très peu probable compte tenu de la contrainte de cycle élevée qui en résulterait.

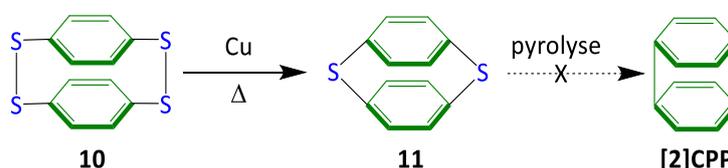


schéma 10 Tentative de synthèse d'un [2]CPP proposée par Parekh et Guha.<sup>54</sup>

Néanmoins nous pouvons souligner l'ingénieuse stratégie employée dans cet essai. En effet, ici, l'idée est d'utiliser les atomes de soufre en tant que coudes pouvant être éliminés par pyrolyse pour mener à la formation d'un [n]CPP. Cette même approche a été reprise par Vögtle *et al.* en 1993 pour la synthèse d'anneaux plus grands ([6]CPP et [8]CPP) cependant, comme pour leurs prédécesseurs, cette tentative s'est conclue par un échec.<sup>41</sup>

### 2.2.2 Voie de synthèse développée par l'équipe de Yamago : Utilisation d'un complexe de platine comme coude

C'est en 2010 que l'équipe de Yamago apporte sa pierre à l'édifice en reprenant l'idée générale d'élimination de coudes proposée par Parekh et Guha (schéma 10) à partir d'un

intermédiaire rectangulaire non contraint. Cette approche met en jeu des complexes plan carré de platine (Pt) jouant le rôle des coudes bleus et les unités de construction vertes sont des unités biphenyles. Le complexe de Pt utilisé est le  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  (voir structure Figure 47). Il est constitué de deux ligands X, les chlores, qui pourront être substitués par des composés aromatiques (unités de construction), et d'un ligand L d'haptacité 4, le 1,5-cyclooctadiène, qui permettra l'addition en *cis* des composés aromatiques. Les auteurs rapportent ainsi la synthèse de leur premier CPP à huit unités phényles (soit quatre unités biphenyles), **[8]CPP**, qui sera le premier d'une longue série, Schéma 11.<sup>55</sup>

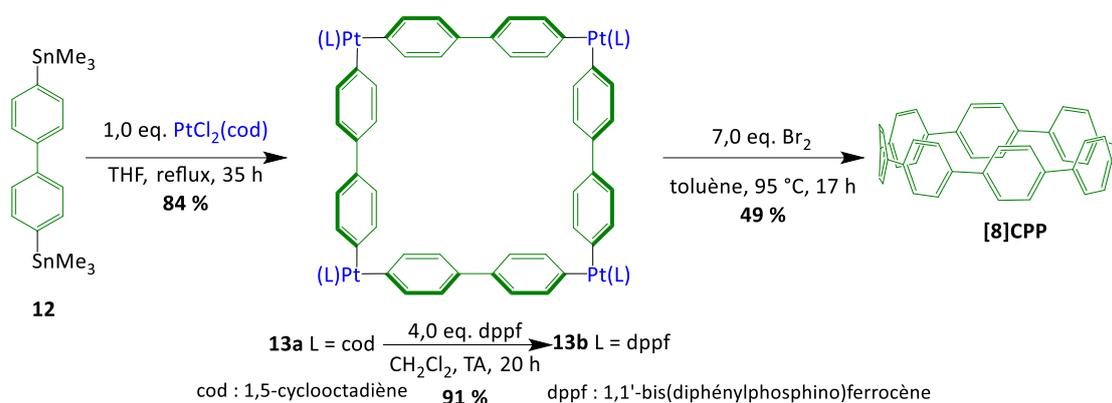


Schéma 11 Synthèse du **[8]CPP** par Yamago et al.<sup>55-56</sup>

Cette stratégie repose sur la formation du complexe *tetra*-platine clé **13a** qui possède une faible contrainte de cycle en raison de la géométrie plan carré des complexes de platine.<sup>42</sup> Cette approche se décompose en trois étapes : tout d'abord, le précurseur biphenyle distannylé **12** subit une étape de transmétallations en présence d'une quantité équimolaire d'un complexe de  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  menant au macrocycle clé **13a** puis le traitement de **13a** avec le 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (dppf) permet un échange des quatre ligands cod par quatre ligands dppf conduisant à la formation de **13b**. Finalement, les quatre complexes de Pt, jouant le rôle de coudes, sont enlevés en présence de dibrome lors d'une étape d'éliminations réductrices. Suivant cette méthode **[8]CPP** a été synthétisé avec un rendement global de 37 %.

Revenons à présent sur le mécanisme réactionnel de cette approche. Nous le présentons ici à travers l'exemple de **[8]CPP**, il est cependant identique pour tous les CPPs (et pour tous les anneaux moléculaires). Contrairement à un couplage organométallique de Stille classique,<sup>57</sup> il est absolument nécessaire de réaliser les quatre transmétallations avant le début des éliminations réductrices afin de former le macrocycle intermédiaire à quatre unités biphenyles. C'est pourquoi les auteurs ont utilisé le  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  dans des conditions

stœchiométriques afin de favoriser la formation de **13a** et d'éviter les éliminations réductrices. En effet, la géométrie plan carré du Pt favorise l'organisation des unités biphényles les unes par rapport aux autres. De plus, les complexes de Pt dans leur second degré d'oxydation et l'utilisation du ligand cod (électroniquement neutre) défavorisent les éliminations des complexes de platine.<sup>58</sup> Par la suite, en vue de favoriser les éliminations réductrices, les auteurs se sont tournés vers le choix du ligand dppf connu pour son efficacité dans des réactions de couplage organométallique.<sup>59</sup> Finalement couplé à un traitement par des ions bromures (incorporés sous forme de dibrome) l'oxydation des complexes de Pt(II) en Pt(IV) a permis la formation de **[8]CPP**. En effet, les complexes de Pt(IV) sont connus pour subir une élimination réductrice menant à la formation de liaisons C-C lorsque des ligands phosphorés sont utilisés.<sup>60</sup> Nous approfondirons le mécanisme réactionnel plus loin dans ce manuscrit lorsque nous détaillerons l'influence de chaque paramètre sur les rendements et la sélectivité de cette approche (*cf.* partie 3).

Grâce à cette approche au PtCl<sub>2</sub>(cod) adaptable à d'autres synthons que le biphényle, tels que le naphthalène<sup>61-62</sup>, le stilbène,<sup>63</sup> l'anthracène,<sup>64</sup> le chrysène,<sup>65</sup> la porphyrine,<sup>66</sup> le pyrène,<sup>67</sup> l'anthanthrène,<sup>68</sup> le fluorène,<sup>69-72</sup> le dibenzothiophène<sup>73</sup> ou encore le carbazole,<sup>74</sup> de nombreux autres groupes de recherches dans le monde ont pu synthétiser d'autres anneaux moléculaires différents des CPPs (Figure 48).

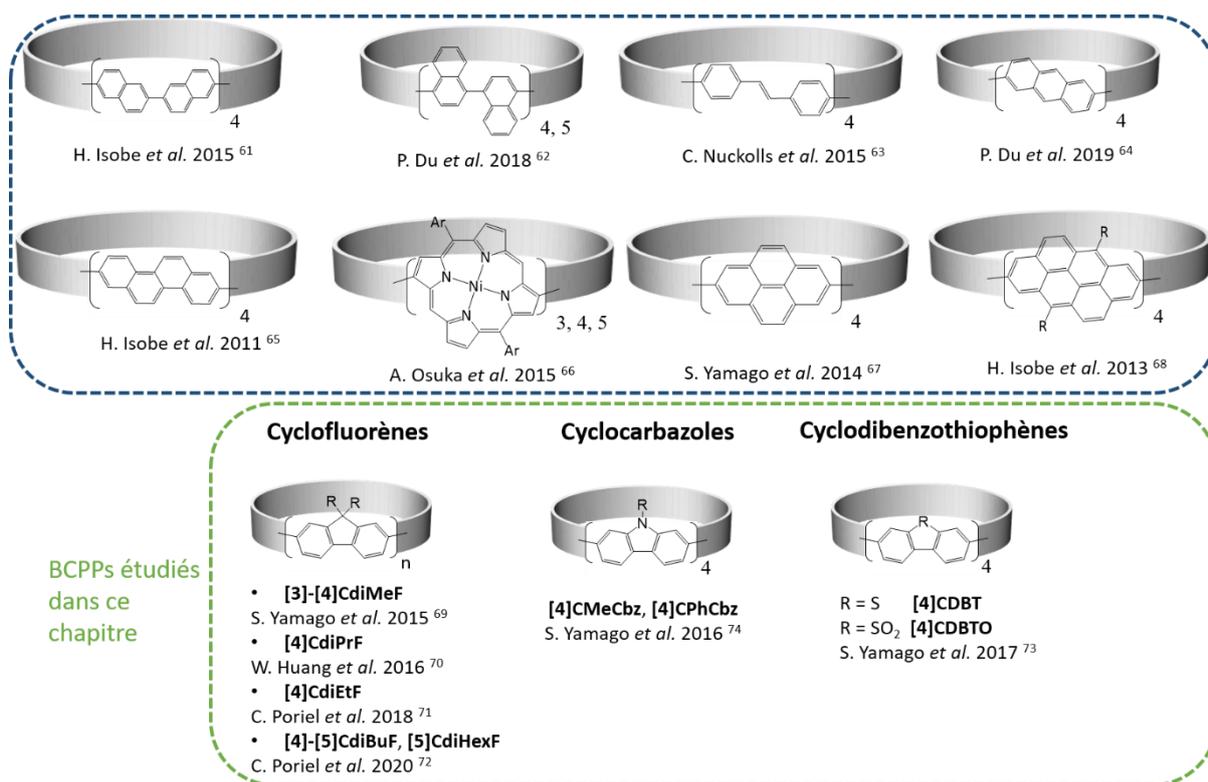


Figure 48 Structures de différents exemples d'anneaux moléculaires de la littérature synthétisés via l'approche au  $PtCl_2(cod)$ .

Les BCPPs sont le cœur de cette thèse, prenons donc le temps de décrire tous les exemples de BCPPs rapportés à ce jour dans la littérature *via* la stratégie 2 (excluant les travaux développés lors de cette thèse).

Les premiers BCPPs décrits sont des macrocycles construits à partir d'unités fluorènes (biphényle ponté par un atome de carbone), Figure 48. En décembre 2015, c'est l'équipe de Yamago qui publie les premiers cycloparafluorènes (CPF), avec les ponts substitués par des chaînes méthyles, à trois (**[3]CdiMeF**) et quatre (**[4]CdiMeF**) unités.<sup>69</sup> Deux mois plus tard, l'équipe de Huang publie un nouvel exemple d'anneau de fluorènes à quatre unités mais cette fois-ci avec les ponts substitués par des chaînes propyles (**[4]CdiPrF**).<sup>70</sup>

En 2016, les premiers anneaux de carbazoles (biphényle ponté par un atome d'azote) substitués par des chaînes méthyles (**[4]CMeCbz**) ou par des phényles (**[4]CPhCbz**) sont décrits par l'équipe de Yamago. C'est d'ailleurs cette publication qui a constitué le point de départ de ces travaux de thèse.<sup>74</sup>

En 2017, deux anneaux de dibenzothiophènes (biphényle ponté par un atome de soufre) non substitués (**[4]CDBT**) ou substitués par des atomes d'oxygène (**[4]CDBTO**) sont rapportés par l'équipe de Yamago, Figure 48.<sup>73</sup>

Finalement, en 2018 puis en 2020, notre équipe publie de nouveaux exemples d'anneaux de fluorènes substitués par des chaînes éthyles, butyles et hexyles à quatre ([4]CdiEtF,<sup>71</sup> [4]CdiBuF<sup>72</sup>) et cinq unités ([5]CdiBuF, [5]CdiHexF)<sup>72</sup>, Figure 48.

Pour conclure, contrairement à la stratégie 1 (Jasti et Itami), la stratégie 2 développée par l'équipe de Yamago permet la synthèse de BCPPs par le simple changement du réactif de départ (biphényle → carbazole, fluorène...). Elle apparaît, au moins théoriquement, plus polyvalente. C'est donc celle-ci que nous avons choisie pour ces travaux de thèse. L'expérience montrera que l'efficacité de cette réaction est cependant très dépendante du réactif de départ utilisé et des conditions de synthèse.

### 2.3 Stratégie 3 : approche séquentielle variante de la stratégie 2

Comme nous venons de le voir, la stratégie 2 permet d'obtenir de manière efficace des CPPs et BCPPs. En revanche, l'obtention d'un anneau présentant un nombre d'unités différents de 4n unités de construction semble plus difficile. En effet, la stratégie 2 permet théoriquement la formation d'un intermédiaire macrocycle présentant une répétition de quatre unités de construction. C'est-à-dire, en prenant l'exemple des CPPs, l'approche permet la synthèse des [8]-[12]-[16]-...-CPPs, même si on peut noter que selon cette approche des exemples d'anneaux à cinq unités binaphtalènes,<sup>62</sup> porphyrines,<sup>66</sup> fluorènes<sup>72</sup> ont pu être isolés (cf. Figure 48) en même temps que les anneaux possédant quatre unités (cibles principales).

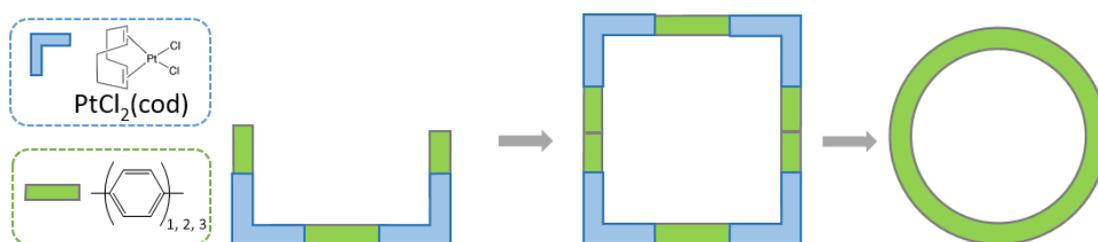


Figure 49 Représentation schématique de la stratégie 3 pour la synthèse de CPPs

Afin de remédier à cet inconvénient, l'équipe de Yamago a mis en place une variante de la stratégie 2 (Figure 49). En effet, les mêmes coudes à base de Pt sont toujours utilisés mais leur but est différent. Dans ce cas, les complexes de platine servent à orienter les unités de constructions (stratégie similaire à celle de Jasti et Itami). Ils n'interviennent plus dans la formation du macrocycle intermédiaire. Afin d'illustrer la stratégie 3, nous prendrons l'exemple de la synthèse sélective de [10]CPP.

En 2013, l'équipe de Yamago publie la synthèse sélective du **[10]CPP** utilisant comme réaction de fermeture du cycle une réaction de couplage de Yamamoto au  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ .<sup>75-76</sup>

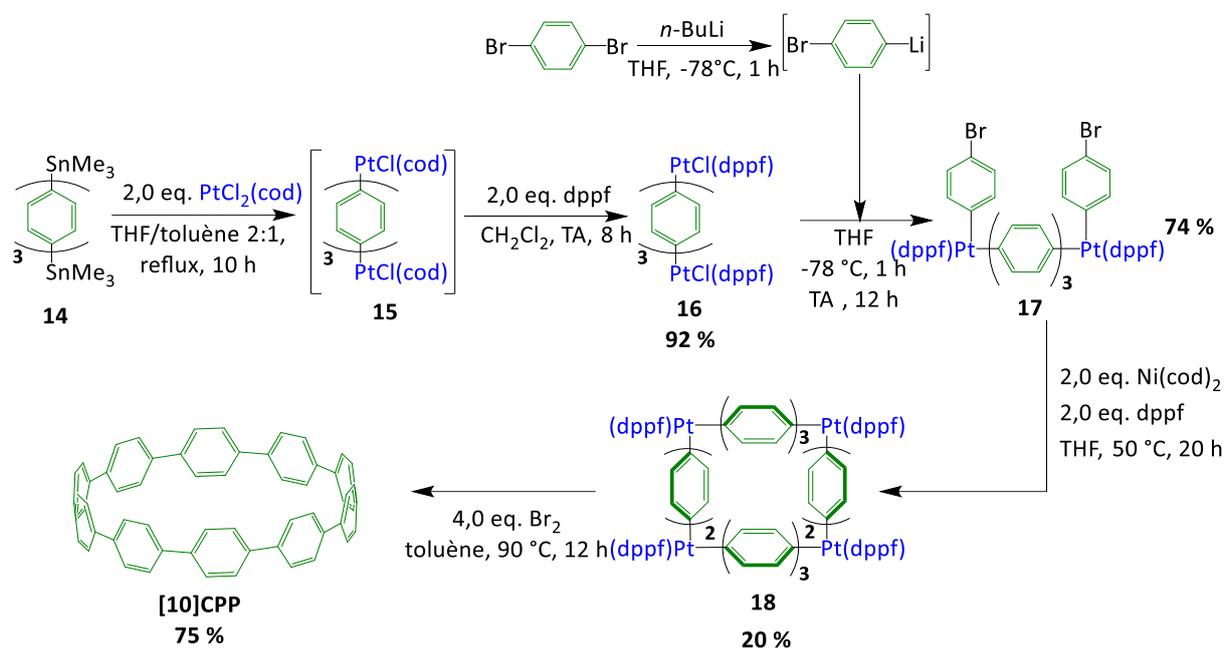


Schéma 12 Synthèse sélective du **[10]CPP** par Yamago et al.<sup>75</sup>

Comme nous pouvons le voir sur le Schéma 12, le cœur de cette approche repose sur la formation de l'intermédiaire **17** en forme de « U ». Les auteurs ont préparé *in situ* le complexe de Pt **15** à partir du précurseur **14** en présence de deux équivalents de  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ . Ensuite, le traitement de **15** en présence de deux équivalents de dppf a permis d'obtenir le complexe de Pt **16** avec un rendement 92 %. Le complexe **16** est ensuite mis en jeu dans une réaction d'arylation en présence de 4-bromophényl lithium généré en solution, l'intermédiaire **17** en forme de « U » est obtenu avec un rendement de 74 %. Le complexe de *tetra*-platine **18** a été synthétisé par une réaction de homocouplage au  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  dans des conditions diluées avec un rendement de réaction de 20 %. Finalement, l'étape d'éliminations réductrices est réalisée en présence dibrome permettant ainsi d'obtenir **[10]CPP** avec un rendement de 75 %. Cette approche offre un rendement global de réaction de 10 %. Pour démontrer la polyvalence de cette approche, les auteurs ont envisagé la synthèse d'anneaux plus petits. En effet, en changeant le précurseur distannylé initial les auteurs ont été en mesure, par la suite, de synthétiser sélectivement **[6]CPP** et **[8]CPP** avec des rendements globaux de 11 % et 16 % respectivement. Le rendement global de réaction de **[8]CPP** est plus faible que celui obtenu *via* la stratégie 2 (37 %).

En résumé, la stratégie 3 est intéressante pour la synthèse de CPPs présentant  $4n+2$

unités phényles. En revanche, elle reste moins efficace et plus fastidieuse que la stratégie 2 pour la synthèse d'anneaux à  $4n$  unités, notamment pour la synthèse de **[8]CPP**.

Bien que cette stratégie n'ait pas été testée sur des biphényles pontés, elle paraît directement transposable et pourrait être employée, par exemple, pour la synthèse d'un BCPP présentant six unités biphenyle ponté (la brique verte de la figure 9 serait alors un biphenyle ponté).

#### 2.4 Stratégie 4 : stratégie hybride entre les stratégies 1 et 2

La stratégie 4 consiste en la formation d'un intermédiaire macrocycle clé comportant à la fois les coudes orange qui feront partie intégrante de l'anneau final et les coudes bleus qui seront éliminés lors de l'étape de formation du CPP, Figure 50.

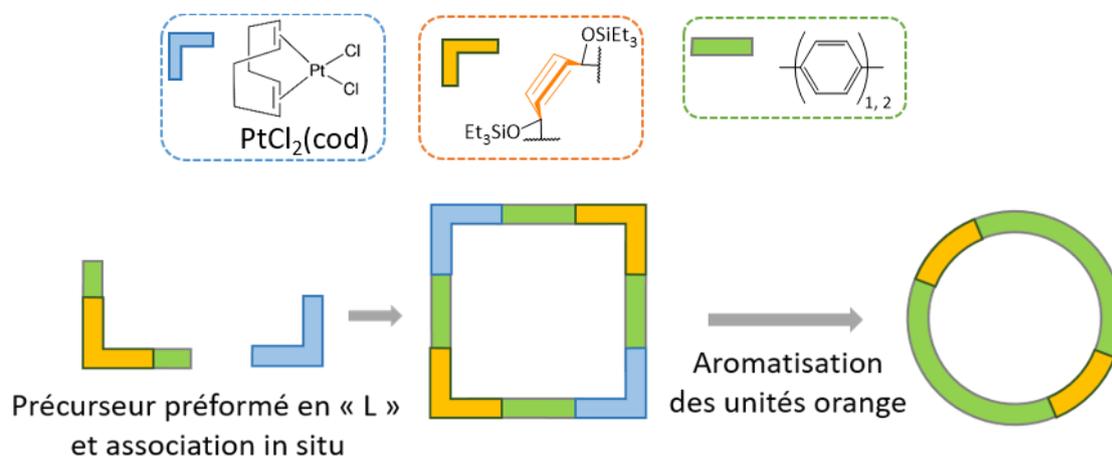


Figure 50 Représentation schématique de la stratégie 4 pour la synthèse de CPPs.

En 2015, 2017 et 2020, Yamago *et al.* rapportent successivement la synthèse sélective à l'échelle du gramme de **[6]CPP**, **[8]CPP** et **[10]CPP** respectivement, Schéma 13.<sup>77-80</sup> Ce succès est en fait le fruit d'un travail collaboratif entre les équipes de Yamago et de Jasti. En effet, comme nous pouvons le constater, l'ingénieuse stratégie consiste à utiliser les complexes de platine de l'approche développée par Yamago et les *cis*-cyclohexadiènes selon l'approche de Jasti. Elle repose sur la formation des intermédiaires macrocycles clés **20a-c** dans lesquels se trouvent deux complexes de platine (coudes à éliminer) et deux unités cyclohexadiènes (coudes à aromatiser).

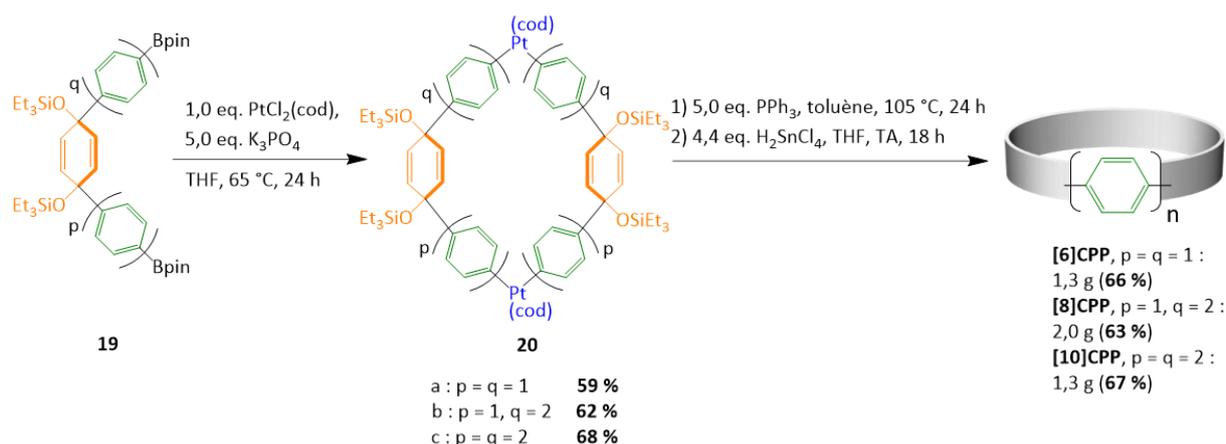


Schéma 13 Synthèses sélectives à l'échelle du gramme de [6]CPP, [8]CPP et [10]CPP par Yamago et al.

Les auteurs ont ainsi synthétisé [6]CPP, [8]CPP et [10]CPP avec des rendements globaux à l'échelle du gramme de 39, 39 et 46 % respectivement. Nous constatons ainsi que le rendement global de formation est similaire à celui obtenu *via* la stratégie 2 mais permet d'obtenir des CPPs comportant un nombre différent d'un multiple de quatre unités de construction. D'autre part, pour cette approche, les complexes de Pt sont éliminés par la triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>) et non plus en présence de dibrome. Puis, les cyclohexadiènes subissent une aromatisation réductrice par l'action d'un complexe d'étain, H<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub> formé à part en amont depuis un mélange stœchiométrique de SnCl<sub>2</sub> et HCl.<sup>79</sup> En effet, les conditions utilisées pour la méthode de Jasti (naphtaléniure de lithium) sont inefficaces avec les groupements SiOEt<sub>3</sub>. D'autre part, l'aromatisation dans des conditions acides mènerait, comme nous l'avons vu plus haut (*cf.* 2.1.2), à une migration des unités phényles. C'est pourquoi des conditions plus douces ont été employées.

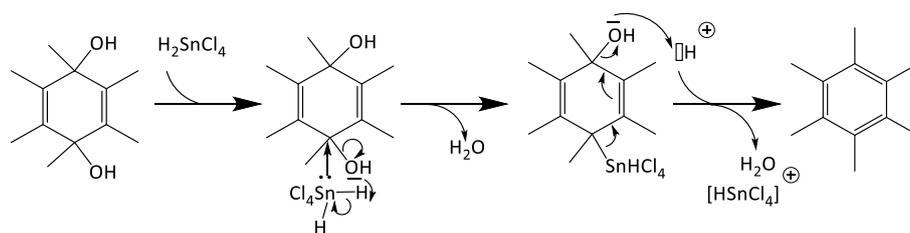


Schéma 14 Mécanisme hypothétique d'aromatisation réductrice par le H<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub> proposé par Newman et Kanakarajan.<sup>81</sup>

C'est en 1980 que Newman et Kanakarajan rapportent pour la première fois des réactions de réduction employant le H<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub> sur des dérivés de diméthylbenz[a]anthracène. Ils proposent ainsi le mécanisme décrit dans Schéma 14 sans pour autant apporter de preuve expérimentale de la formation de H<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub> à partir de SnCl<sub>2</sub> et HCl. C'est finalement l'équipe de Yamago qui, en 2015, montrera par une étude RMN du <sup>119</sup>Sn la formation de H<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub> par ajout

successif de HCl dans une solution de SnCl<sub>2</sub>.<sup>82</sup>

Cette voie de synthèse sera également adaptée à la synthèse de **[8]CPP** intégrant deux unités fluorènes, Schéma 15.<sup>79</sup>

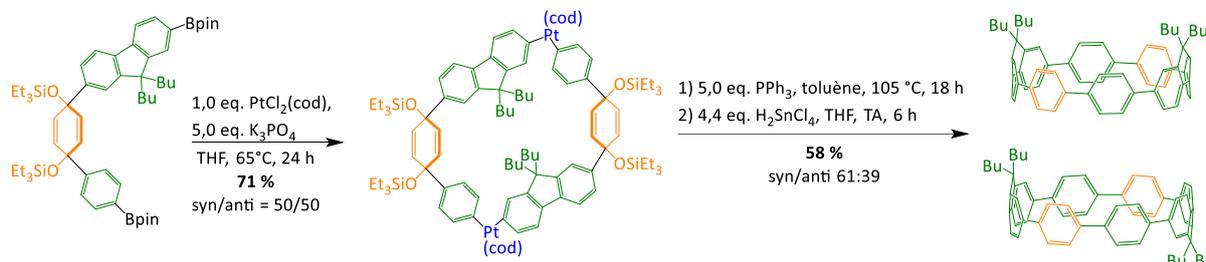


Schéma 15 Synthèse de **[8]CPP** intégrant deux unités fluorènes.<sup>79</sup>

Ainsi, comme nous venons de le voir, adapter et mixer les différentes stratégies permet d'envisager des synthèses à l'échelle de plusieurs grammes. C'est une avancée importante dans le domaine des anneaux, leur synthèse restant particulièrement difficile. De plus, cette nouvelle méthode pourrait s'avérer suffisamment polyvalente pour réaliser des anneaux moléculaires de type 'donneur-accepteur' par exemple, incorporant une alternance de fragments riches et pauvres en électrons. En effet, il est tout à fait envisageable de faire varier les synthons de départ afin d'y intégrer et mélanger des briques moléculaires utilisées dans le domaine de l'électronique organique.

En revanche, à l'instar de la stratégie 1, cette stratégie ne semble pas adaptable à la synthèse de BCPPs, du fait des unités phényles isolées issues des cyclohexadiènes.

### 3 Étude des conditions expérimentales de la macrocyclisation à l'aide du platine (stratégie 2)

Nous venons de découvrir, au travers des stratégies 1 et 2, les approches les plus largement utilisées dans la littérature pour la synthèse des CPPs et des anneaux moléculaires en général. Elles ont été développées majoritairement par trois équipes, celles de Jasti (USA), Itami (Japon) et Yamago (Japon). La stratégie 2, développée par l'équipe de Yamago, est celle qui semble présenter le plus d'avantages. En effet, l'approche est rapide et concise (3 étapes). De plus, elle est plus polyvalente que la stratégie 1. En effet comme nous avons pu le voir dans la partie 2.2.2 (Figure 48) par le simple changement du synthon de départ (biphényle remplacé par un carbazole ou un fluorène par exemple), il est possible de modifier facilement la structure des CPPs (*e.g.* ajouter des ponts azote ou carbone) pour donner un BCPP. Pour toutes

ces raisons, ce travail de thèse reposera exclusivement sur la stratégie 2. Cette stratégie a été mise en place dans l'équipe, pour la première fois, lors de la thèse de Lambert Sicard (soutenue en 2018) avec des dérivés du fluorène.<sup>16</sup> Lors de mes travaux, j'ai notamment adapté cette stratégie à d'autres dérivés de phénylènes pontés, les carbazoles, et ai pu contribuer à améliorer de manière significative l'efficacité de cette réaction de macrocyclisation.

Depuis la première synthèse de **[8]CPP** jusqu'à aujourd'hui avec celles des BCPPs, de nombreuses études synthétiques ont été rapportées autour de la stratégie 2 si bien qu'une discussion de l'influence de chaque paramètre à chaque étape est nécessaire. À notre connaissance, ce travail n'a jamais été réalisé dans la littérature. Dans cette partie, afin de clarifier l'ensemble des discussions, nous analyserons, point par point, les différentes modifications apportées à cette voie de synthèse.

Pour rappel, cette synthèse se déroule en trois étapes : (i) transmétallations, (ii) échanges de ligands et (iii) éliminations réductrices. Ainsi, cette partie sera divisée en trois sous-parties relatives à chacune de ces étapes.

Tableau 8 Conditions de synthèse de CPPs et BCPPs par la méthode de Yamago (stratégie 2)

	Synthons de départ	transméta- lations	échange de ligands	éliminations réductrices	Produits rendements globaux	et
1 <sup>a</sup>		PtCl <sub>2</sub> (cod) 1,0 eq, THF, 60 °C 25 h 31 %	dppf 3,2 eq, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TA 20 h 87 %	Br <sub>2</sub> 3,0 eq, o- DCB, 130 °C 24 h 22 %	<b>[3]CdiMeF</b> 6 %	
2 <sup>a</sup>		PtCl <sub>2</sub> (nbd) 1,0 eq, DCE, 60 °C 20 h	dppf 4,0 eq, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TA 21 h	Br <sub>2</sub> 4,0 eq, o- DCB, 90 °C 18 h	<b>[4]CdiMeF</b> 27 %	
3		PtCl <sub>2</sub> (cod) 1,0 eq, 6,0 eq CsF, reflux THF 24 h R = Pr 85 %	∅	PPh <sub>3</sub> 40 eq (R = Pr) ou 15 eq (R = Et), toluène, TA 30 min, 100 °C 24 h	<b>[4]CdiEtF</b> 12 % <b>[4]CdiPrF</b> 16 %	
4 <sup>d</sup>		DCE, 50 °C 32 h	dppf 2,0 eq, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TA 13-15 h	Br <sub>2</sub> 4,0 eq, Toluène, 95 °C 12-13 h	<b>[8]CPP</b> : 2,4 % <b>[9]CPP</b> : 3,2 % <b>[10]CPP</b> : 5,3 % <b>[11]CPP</b> : 4,7 % <b>[12]CPP</b> : 2,3 %	
5 <sup>d</sup>		DCE, 50 °C 20 h	dppf 2,0 eq, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TA 13-15 h	Br <sub>2</sub> 4,0 eq, Toluène, 95 °C 12-13 h	<b>[9]CPP</b> : 5,4 % <b>[10]CPP</b> : 9,6 % <b>[11]CPP</b> : 7,7 % <b>[12]CPP</b> : 3,8 % <b>[13]CPP</b> : 0,8 %	
6 <sup>d</sup>		PtCl <sub>2</sub> (cod) 2,0 eq, DCE, 70 °C 24 h	dppf 2,0 eq, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TA 13-15 h	Br <sub>2</sub> 4,0 eq, Toluène, 95 °C 12-13 h	<b>[8]CPP</b> : 0,7 % <b>[9]CPP</b> : 3,0 % <b>[10]CPP</b> : 7,3 % <b>[11]CPP</b> : 9,8 % <b>[12]CPP</b> : 3,7 %	
7 <sup>d</sup>		PtCl <sub>2</sub> (cod) 1,0 eq, Reflux THF, 36 h 20 %	dppf 4,3 eq, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TA 13-15 h 96 %	Br <sub>2</sub> 7,0 eq, Toluène, 95 °C 12-13 h 58 %	<b>[12]CPP</b> 11 %	
8 <sup>e</sup>		PtCl <sub>2</sub> (cod) 1,0 eq, 6,0 eq CsF, reflux THF 24 h	∅	PPh <sub>3</sub> 15 eq (R = Et), o-DCB, TA 30 min, 180 °C 24 h	<b>[4]CdiBuF</b> 17 % <b>[5]CdiBuF</b> 6 %	
9 <sup>f</sup>		PtCl <sub>2</sub> (cod) 1,0 eq, DCE, 60 °C 12 h	∅	PPh <sub>3</sub> 8,0 eq, Toluène, TA 3h, 105 °C 18 h	R = S : <b>[4]CDBT</b> 2,9 % R = SO <sub>2</sub> : <b>[4]CDBTO</b> 6,5 %	
10 <sup>g</sup>		DCE, 60 °C 40 h	dppf 4,0 eq, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TA 20 h	Br <sub>2</sub> 4,0 eq, Toluène, 90 °C 12 h	R = Me : <b>[4]CMeCbz</b> 10 % R = Ph : <b>[4]CPhCbz</b> 10 %	

<sup>a</sup> Ref<sup>69</sup> <sup>b</sup> Ref<sup>71</sup> <sup>c</sup> Ref<sup>70</sup> <sup>d</sup> Ref<sup>56</sup> <sup>e</sup> Ref<sup>72</sup> <sup>f</sup> Ref<sup>73</sup> <sup>g</sup> Ref<sup>74</sup>

### 3.1 Étape de transmétallations

La première étape du mécanisme est l'étape de transmétallations (*cf.* Schéma 11). Nous avons pris six paramètres en considération :

- le métal du complexe organométallique,
- le ligand chélatant le complexe organométallique,
- la fonctionnalisation du synthon de départ,
- le nombre d'étape menant à la macrocyclisation du complexe intermédiaire clé,
- le solvant de réaction,
- la substitution du pont (pour les BCPPs uniquement).

#### 3.1.1 Choix du métal

L'idée originelle était d'utiliser un complexe carré de *tetra*-platine comme intermédiaire clé. En effet, la mise en œuvre d'un complexe de platine plan carré en conformation *cis* permet la formation préférentielle d'un complexe rectangulaire du fait des angles à 90° entre les liaisons métal-ligand. En 2010, déjà plusieurs exemples de complexes de coordination à base de palladium et de platine avec ce type de géométrie avaient été rapportés, Figure 51.<sup>83-87</sup> On peut noter un exemple de complexes de platine composés de deux unités bipyridines et deux unités biphényles.<sup>87</sup>

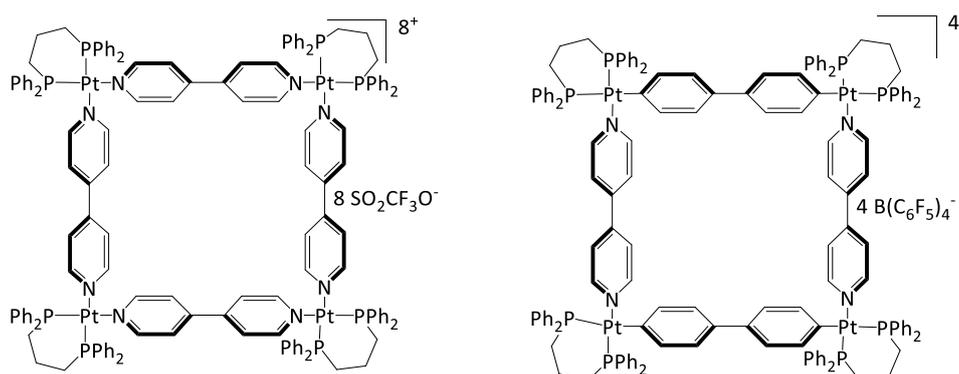


Figure 51 Exemples de complexes plan carré *tetra*-nucléaire de platine.<sup>86-87</sup>

Comme évoqué plus haut (*cf.* partie 2.2.2) il est absolument nécessaire de réaliser les quatre transmétallations avant la première élimination réductrice. C'est pourquoi le choix du complexe organométallique s'est tourné vers l'utilisation du  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  plutôt que celle d'un homologue à base de nickel ou palladium (qui présentent également cette géométrie plan carré), pour lesquels les éliminations réductrices sont plus favorisées. De fait, l'énergie

d'activation de la réaction d'élimination du centre métallique est directement liée à la déstabilisation de l'orbitale d la plus haute occupée du métal. Ainsi, plus le centre métallique possède un grand nombre d'électrons, plus cette orbitale d est élevée en énergie et donc plus l'énergie d'activation est grande. En somme, si l'on prend la colonne 10 du tableau périodique des éléments, il faudra de plus en plus d'énergie pour éliminer le centre métallique à mesure que l'on descend dans la colonne. C'est-à-dire que toutes choses égales par ailleurs, il est plus facile de réaliser une élimination réductrice sur le nickel que sur le palladium que sur le platine.<sup>88</sup>

Pour conclure, la géométrie plan carré en conformation *cis* du Pt(II), son grand nombre d'électrons et son utilisation stœchiométrique favorisent, d'une part, l'organisation des unités biphényles les unes par rapport aux autres et, d'autre part, la formation préférentielle d'un complexe *tetra*-nucléaire stable.

### 3.1.2 Influence du ligand

Un second aspect important relatif au complexe organométallique intermédiaire concerne le ligand chélatant le centre métallique. En effet, il est nécessaire d'avoir recours à un ligand de type L favorisant la conformation *cis* tout en défavorisant les éliminations réductrices. Initialement, l'équipe de Yamago s'est orientée vers l'utilisation du ligand 1,5-cyclooctadiène (*cod*, cf. Figure 52 pour la structure) car il permet l'arylation des complexes de platine avec de hauts rendements lorsque le composé aromatique est un dérivé d'étain.<sup>58</sup> De plus, le *cod* permet d'empêcher les éliminations réductrices du fait de sa neutralité électronique et de son faible encombrement stérique. En effet, comme nous l'avons évoqué ci-dessus, l'appauvrissement en électrons du centre métallique a pour conséquence de favoriser l'élimination réductrice de celui-ci, il est donc absolument nécessaire que le ligand n'induisse pas de modification du degré d'oxydation du Pt. D'autre part, l'encombrement stérique engendré par le ligand porté par le centre métallique ne doit pas empêcher l'approche du composé aromatique dans la sphère de coordination du Pt.

En 2015, Yamago *et al* étudient l'influence du ligand chélatant le complexe de Pt sur la taille des macrocycles formés. Ils synthétisent deux tailles d'anneaux, à trois et quatre unités fluorènes, [3]cyclo-9,9'-dimethyl-2,7-fluorène (**[3]CdiMeF**) et [4]cyclo-9,9'-dimethyl-2,7-fluorène (**[4]CdiMeF**), ligne 1-2 Tableau 8.<sup>69</sup> Ils montrent qu'il est possible d'exercer un certain

contrôle de la taille des intermédiaires macrocycles formés. L'utilisation du  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  a conduit à la formation de **[3]CdiMeF**. En effet, les auteurs isolent un macrocycle à trois atomes de platine avec un rendement de réaction de 31 % qui conduit à l'anneau à trois unités fluorènes. En changeant le complexe de platine et plus particulièrement le ligand porté, passant du cod au norbornadiène (nbd) moins encombrant, ils forment préférentiellement un macrocycle à quatre atomes de platine, qui conduit à l'anneau à quatre unités fluorènes, Figure 52. Il est intéressant de noter que les auteurs mentionnent également la formation, en très faible quantité, de **[4]CdiMeF** avec le  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  (rendement global < 1%).

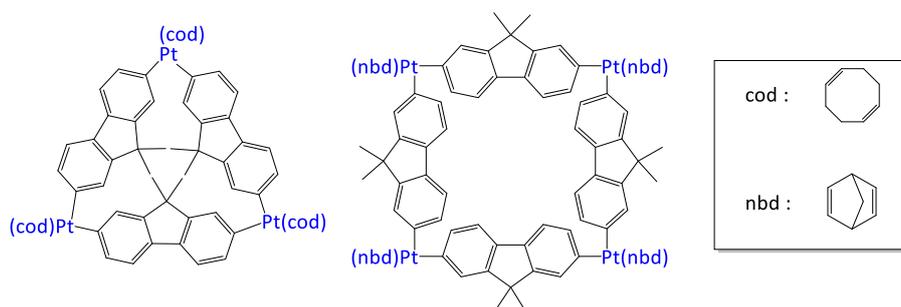


Figure 52 Intermédiaire triangle menant à **[3]CdiMeF** (gauche) et intermédiaire carré menant à **[4]CdiMeF** (droite). cod = 1,5-cyclooctadiène et nbd = norbornadiène.

Ainsi, dans le cadre des CPFs substitués par des chaînes méthyles, le ligand utilisé permet de contrôler la taille de l'anneau obtenu : le nbd favorise la formation du CPF à 4 unités tandis que le cod, plus encombrant, favorise la formation du CPF à 3 unités. Aucune étude similaire n'a été faite à ce jour sur les autres CPFs, les CPPs ou les BCPPs de manière générale. Ce type d'études systématiques apparaît cependant très intéressant afin de mettre en place des approches de synthèses générales permettant d'obtenir des anneaux de différentes tailles, un aspect capital du domaine.

### 3.1.3 Influence de la fonctionnalisation du synthon de départ (Sn vs B)

Comme nous l'avons vu, la synthèse originelle de **[8]CPP** met en jeu le biphenyle distannyllé **12** (cf. Schéma 11, partie 2.2.2). Cependant, les dérivés d'étain sont connus pour être toxiques et écotoxiques ce qui est un inconvénient certain d'un point de vue environnemental et industriel.<sup>89</sup> En 2011, l'équipe d'Isobe propose la synthèse d'anneaux de chrysènes (cf. Figure 48) en mettant en jeu des dérivés borés à la place de dérivés organostanniques.<sup>65</sup> Elle obtient ainsi un rendement de réaction de l'intermédiaire de tétraplatine de 74 %. Nous pouvons également noter l'utilisation du fluorure de césium (CsF)

lors de l'étape de transmétaillations qui permet la formation *in situ* d'un complexe boronate, espèce active pour la transmétaillation.<sup>90</sup> Ce rendement de réaction est similaire à celui obtenu pour l'intermédiaire **13a** lors de la synthèse de **[8]CPP** (84 %).<sup>56</sup>

Suivant l'approche développée par Isobe *et al.*, en 2016, Huang *et al.* rapportent la synthèse d'un BCPP, [4]cyclo-9,9'-dipropyl-2,7-fluorène **[4]CdiPrF**.<sup>70</sup> Ainsi l'équipe de Huang parvient à isoler l'intermédiaire macrocycle à quatre atomes de platine avec un haut rendement de 85% et à le caractériser.

Pour conclure, le choix d'utiliser une approche de type « couplage de Suzuki »<sup>91</sup> montre que l'utilisation d'un dérivé boré est tout aussi efficace que celle d'un dérivé d'étain et offre une approche plus écoresponsable.

### 3.1.4 Influence du nombre d'étapes

En 2011, afin d'améliorer l'efficacité de l'étape de transmétaillations, l'influence du nombre d'étapes sur la formation du macrocycle intermédiaire a été décrit.<sup>56</sup>

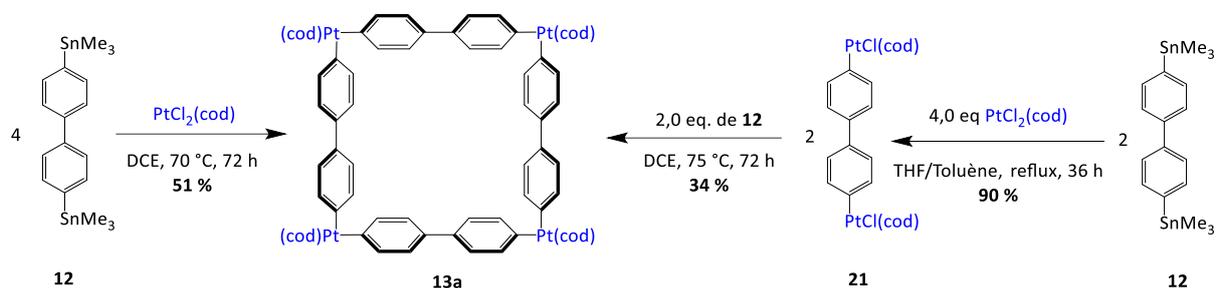


Schéma 16 Influence du nombre d'étape de la formation de l'intermédiaire macrocycle clé **13a** pour la synthèse de **[8]CPP**.<sup>56</sup> DCE = 1,2-dichloroéthane.<sup>56</sup>

Comme présenté sur le Schéma 16 (droite), les auteurs ont préparé un précurseur biphényle fonctionnalisé par des complexes de platine, **21**, qu'ils ont ensuite fait réagir avec leur réactif biphényle distannyllé de départ **12**. Le macrocycle intermédiaire **13a** a été synthétisé avec un rendement de 34 % dans le 1,2-dichloroéthane (DCE). Si la réaction est effectuée en une seule étape directement *via* le dérivé distannyllé **12** (Schéma 16, gauche), le macrocycle **13a** est obtenu avec un rendement de 51 %, mettant en évidence, dans ce cas de figure, qu'une approche séquentielle est moins efficace qu'une approche 'one pot' pour l'étape de transmétaillations.

Par la suite, les auteurs se sont penchés sur la synthèse de **[10]CPP**. Cependant, comme

10 n'est pas un multiple de 4, l'utilisation d'un unique synthon n'était pas envisageable. Par conséquent, les auteurs ont utilisé un mélange équimolaire de dérivés biphényles et terphényles et ont ainsi testé deux approches, l'idée originelle étant d'obtenir un intermédiaire comportant deux unités biphényles et deux unités terphényles, soit dix unités phényles pour former **[10]CPP** (Figure 53).

Pour leur première approche, lignes 4-5 du Tableau 8, les auteurs ont préparé en amont un dérivé biphenyle complexé par le Pt, **21**, puis l'ont fait réagir avec un dérivé terphényle distannylé **22** dans le DCE à 50 °C. Ils ont ainsi réalisé la deuxième étape de transmétallations en essayant deux temps de réaction (32 h et 20 h) et ont obtenu, dans les deux cas, un mélange de CPPs de différentes tailles, allant de **[8]CPP** à **[12]CPP** en 32h ou de **[9]CPP** à **[13]CPP** en 20h, Schéma 17.

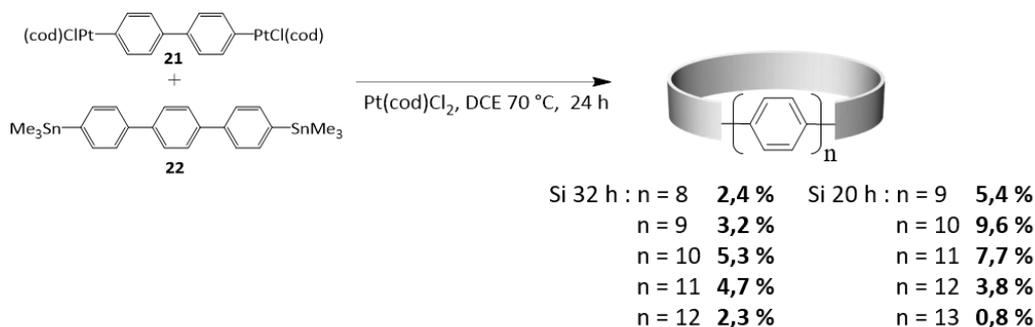


Schéma 17 Synthèse des [8]-[13]CPPs à partir d'un dérivé biphenyle complexé par PtCl(cod) et d'un dérivé terphényle distannylé.<sup>56</sup>

Les auteurs notent qu'en fonction du temps de réaction de l'étape de transmétallations, **[8]CPP** (ligne 4, Tableau 8) est formé au détriment de **[13]CPP** (ligne 5, Tableau 8). Bien que les auteurs ne commentent pas cette observation, pourtant importante, nous pouvons émettre l'hypothèse suivante : l'intermédiaire menant à **[8]CPP** est thermodynamiquement plus stable que celui menant à **[13]CPP** (angles à 90 ° des Pt respectés), il faut donc attendre que l'équilibre thermodynamique (ici défavorisé par la statistique) s'établisse : les temps de réaction longs, ici 32 h, semblent donc favoriser la formation de **[8]CPP**.

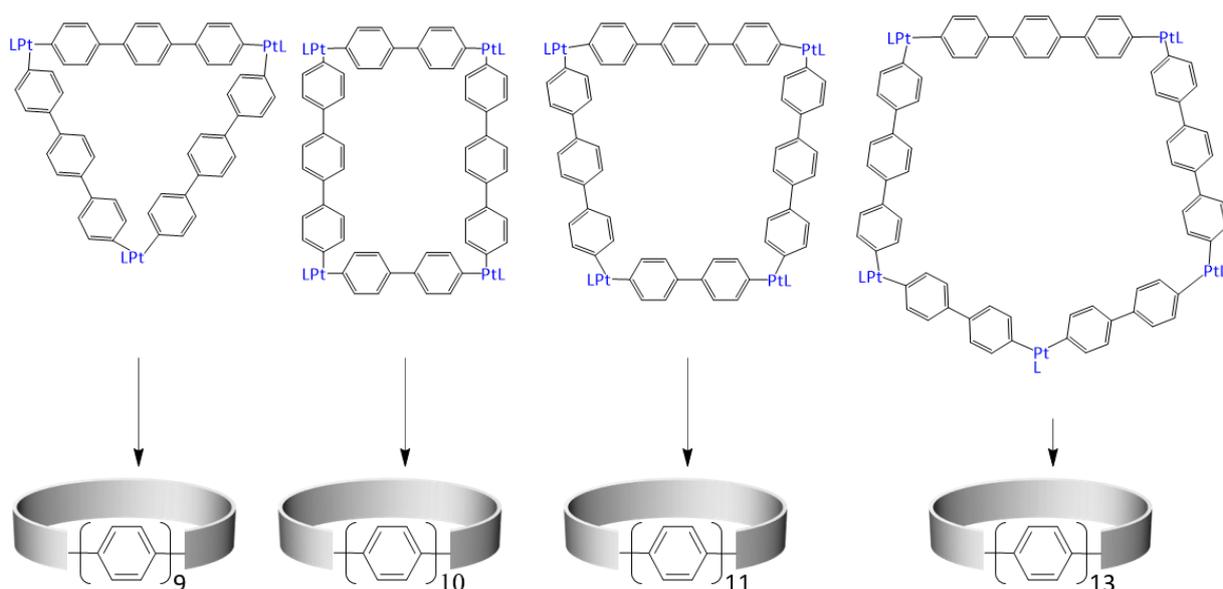


Figure 53 Possibles intermédiaires macrocycles responsables de la synthèse de **[9]CPP**, **[10]CPP**, **[11]CPP** et **[13]CPP**.

Dans leur publication,<sup>56</sup> les auteurs ne proposent pas de structures moléculaires des intermédiaires responsables de la formation de cette série de CPPs. Néanmoins, nous avons voulu, au travers de la Figure 53, réfléchir aux différents intermédiaires pouvant être formés en solution menant à la synthèse de **[9]CPP**, **[10]CPP**, **[11]CPP** et **[13]CPP**.

Ainsi, nous constatons que la pré-fonctionnalisation du biphenyle *via* une première transmétallation par le complexe de Pt ne permet pas de former sélectivement le précurseur *tetra*-platine nécessaire à la formation du **[10]CPP** (Schéma 16). De plus, pour la première fois, nous pouvons supposer qu'il est possible de former *in situ* des complexes de platine *penta*-nucléaires.

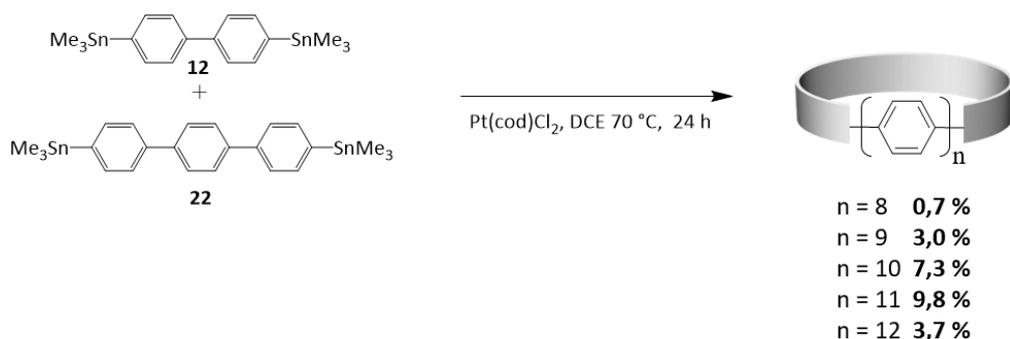


Schéma 18 Synthèse des **[8]-[12]CPPs** à partir de dérivés biphenyles et terphenyles distannylés.<sup>56</sup>

La troisième tentative (ligne 6, Tableau 8) a consisté à réaliser l'étape de transmétallations en une seule étape à partir de dérivés de biphenyles **12** et triphenyles **22** distannylés dans le DCE à 70 °C pendant 24 h. Comme pour les deux tentatives précédentes,

un mélange de différentes tailles de CPPs ([8]-[12]CPPs) a été obtenu, Schéma 18.

Finalement, les approches en une ou deux étapes conduisent toutes deux à un mélange de CPPs de différentes tailles.

Par ailleurs, l'approche consistant en une pré-fonctionnalisation du synthon de départ a également été employée pour la synthèse de BCPPs. En 2016, Yamago *et al.* rapportent la synthèse de deux anneaux à quatre unités carbazoles, [4]cyclo-*N*-méthyl-2,7-carbazole ([4]CMeCbz) et [4]cyclo-*N*-phényl-2,7-carbazole ([4]CPhCbz) avec un rendement global de 10 % chacun. Ils réalisent une première complexation des dérivés distannylés de carbazole **23** par le PtCl<sub>2</sub>(nbd) pour former **24**. L'intermédiaire macrocycle clé **25a** (non isolé) est ensuite obtenu une étape de transmétallation entre **23** et **24**, Schéma 19.

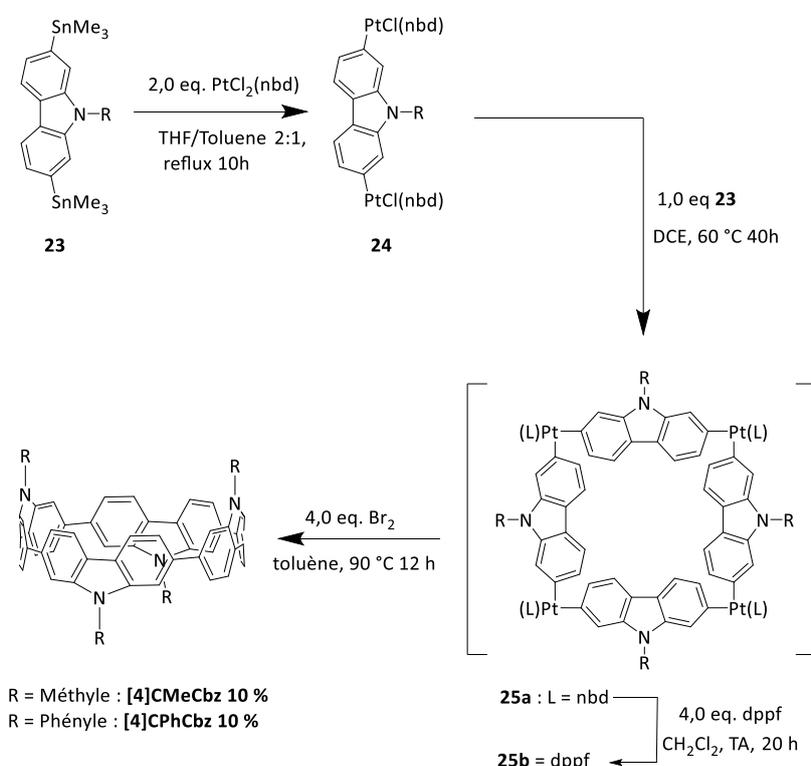


Schéma 19 Synthèse en deux étapes d'un intermédiaire tetraplatine de carbazoles.<sup>74</sup>

Pour conclure sur cette partie, les différents travaux mis en place au cours des dix dernières années ont permis de montrer que l'étape de transmétallations doit être réalisée 'one pot' et non de manière séquentielle. En effet, dans le cas d'un anneau à 4n unités, comme [8]CPP, nous avons vu que les meilleurs rendements de formation du complexe de tetraplatine étaient obtenus *via* une réaction 'one pot' à partir d'un dérivé distannylé. De plus, même pour la synthèse d'anneaux comportant un nombre d'unités de construction autre

qu'un multiple de quatre, cette stratégie de transmétallations en deux étapes n'est pas la plus optimale, les variantes de la stratégie 2 présentées au paragraphe 2.3 donnant de meilleurs rendements.

### 3.1.5 Influence du solvant

En chimie organique, le solvant a un rôle prépondérant quant à l'avancement de réaction. En effet, en fonction qu'il soit protique ou aprotique d'une part et polaire ou apolaire d'autre part, il n'interagit pas de la même façon avec les réactifs et les produits et peut ainsi aider ou empêcher une réaction chimique. Le choix du solvant est donc un point central dans le développement de nouvelles voies de synthèse.

A ce jour, principalement deux solvants ont été envisagés dans la littérature : le tétrahydrofurane (THF) et le 1,2-dichloroéthane (DCE). Ils sont tous deux des solvants aprotiques polaires. Comme déjà décrit précédemment (Schéma 16), Yamago *et al.* ont entrepris l'étape de transmétallations dans le DCE et ont ainsi obtenu un rendement de 51 % pour la formation du complexe intermédiaire menant ensuite à **[8]CPP**. Ce rendement est plus faible que celui obtenu dans le THF (84 %). Afin d'expliquer cette différence, les auteurs postulent que l'intermédiaire de *tetra*-platine est moins soluble et précipite plus facilement dans le THF que dans le DCE. Par conséquent, cela permettrait de déplacer l'équilibre de réaction vers la formation du complexe *tetra*-platine désiré.

Afin de montrer que ces conditions réactionnelles (utilisation du THF) sont polyvalentes, les mêmes auteurs les ont utilisées pour la synthèse d'un autre CPP. En partant d'un précurseur terphényle distannylé (ligne 7 Tableau 8), les auteurs ont pu obtenir **[12]CPP** avec un rendement global de 11 %, schéma 20.

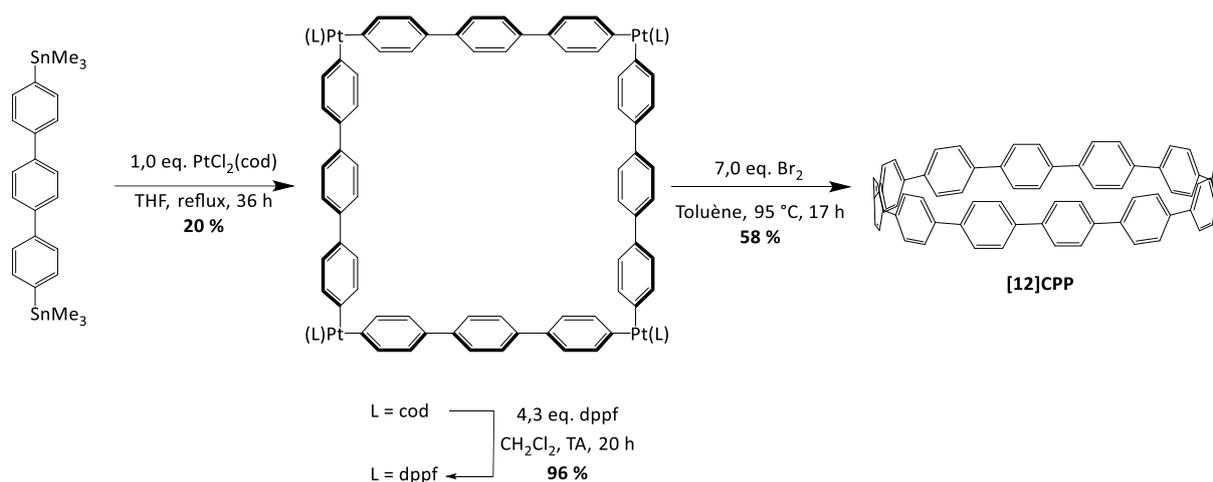


schéma 20 Synthèse sélective du [12]CPP à partir d'un dérivé terphényle distannylé.<sup>56</sup>

Ce rendement global est plus faible que celui obtenu pour [8]CPP. La principale raison de cette différence est le rendement de formation du macrocycle intermédiaire *tetra*-platine, 20 % contre 84 %. Les auteurs ont supposé que la chute de ce rendement pourrait être due à la faible solubilité des dérivés linéaires complexés (dérivés phényles complexés par PtCl(cod) avant la cyclisation analogues à **21**) *in situ* dans le THF, essentielle à la formation du complexe de platine. Malheureusement, ils ne rapportent pas de tentative de cette synthèse dans le DCE. Toutefois, la réussite de la synthèse de [12]CPP montre la robustesse de la stratégie mise en place.

Pour les BCPPs, les mêmes auteurs publient en 2017 la synthèse de [4]cycloparadibenzothiophène ([4]CDBT) avec un rendement global de 2,9 % et de [4]cyclopara-dioxyde-dibenzothiophène ([4]CDBTO) avec un rendement global de 6,5 % (ligne 8, Tableau 8).<sup>73</sup> Pour l'étape de transmétallation, ils utilisent le DCE. Malheureusement, du fait de la faible solubilité de l'intermédiaire *tetra*-platine, les auteurs n'ont pas été en mesure de déterminer le rendement de sa formation.

Il nous semble assez compliqué à ce stade de conclure quant au solvant de choix pour l'étape de transmétallations. En effet, une seule étude a été rapportée à ce jour dans la littérature, étudiant seulement deux solvants, le THF et le DCE.<sup>56</sup> Pourtant, au vu de la littérature, le THF est très largement utilisé par bon nombre d'autres groupes de recherches.<sup>62-63, 65, 70, 92</sup> Ainsi, il apparaît assez intéressant d'effectuer, dans le futur, ce type d'études systématiques afin de maximiser l'efficacité des réactions. Une attention particulière devra alors être apportée quant à la solubilité des intermédiaires linéaires complexés et de l'intermédiaire clé en solution au cours de la macrocyclisation.

### 3.1.6 Influence de la substitution du pont

Les travaux développés dans cette thèse vont s'intéresser à des BCPPs, il est donc légitime, avant d'aller plus loin, de s'interroger sur l'influence des 'ponts' et de leurs substitutions dans les synthèses de ces nouveaux anneaux.

Dans le cas des CPFs, nous avons vu précédemment que Yamago *et al.* formaient préférentiellement **[3]CdiMeF** par rapport à **[4]CdiMeF** lorsqu'ils utilisaient le PtCl<sub>2</sub>(cod). Ces résultats apparaissaient très surprenants lorsqu'ils ont été publiés en 2015.<sup>69</sup> En effet, dans le cas des CPPs, ce type d'intermédiaire en forme de triangle conduisant à un anneau à six unités phényles n'avait jamais été observé. D'autre part, les homologues **[4]CdiPrF** obtenu par l'équipe de Huang en 2015<sup>70</sup> et **[4]CdiEtF** rapporté par notre équipe en 2018<sup>71</sup> ont été synthétisés suivant la même approche au PtCl<sub>2</sub>(cod), sans que la formation de **[3]CdiPrF** ou **[3]CdiEtF** n'ait été notée. Ainsi, il paraît envisageable que les chaînes alkyles portées par les fluorènes (éthyles/propyles vs méthyles) puissent aussi jouer un rôle sur la stabilisation de l'intermédiaire triangle. En effet, de plus longues chaînes alkyles pourraient déstabiliser le complexe triangle en faveur du complexe carré.

Afin d'étudier l'influence des chaînes alkyles sur la synthèse d'anneaux de fluorènes (*cf.* Figure 48 pour les structures), notre équipe publie en 2020 la synthèse de **[4]CdiBuF** (ligne 8, Tableau 8), toujours via l'utilisation de PtCl<sub>2</sub>(cod).<sup>72</sup> **[4]CdiBuF** a été synthétisé avec un rendement global de 17 %. Durant cette synthèse, il a été possible d'isoler un autre anneau de fluorènes, de plus grande taille, **[5]CdiBuF**, avec un rendement global de 6 %. L'obtention de l'anneau à 5 unités semble confirmer le rôle joué par la longueur des chaînes alkyles sur la formation de l'intermédiaire macrocycle clé. En effet, la présence de chaînes butyles, plus longues que les chaînes éthyles ou propyles, semble déstabiliser le macrocycle intermédiaire à quatre unités et donc favoriser la formation d'un intermédiaire à cinq unités, non observé dans le cas des chaînes éthyles ou propyles. Ainsi, **[4]CdiBuF** a été obtenu à partir d'un complexe *tetra*-nucléaire de Pt et **[5]CdiBuF** à partir d'un complexe *penta*-nucléaire. Afin de confirmer cette hypothèse, la chaîne a été allongée et un dérivé fluorène portant des chaînes hexyles a été cyclisé pour former le CPF correspondant. L'analyse RMN du brut de réaction a montré un ratio de formation 7 : 3 en faveur du CPF à quatre unités dans le cas des chaînes butyles, alors qu'un ratio 6 : 4 a été constaté dans le cas des chaînes hexyles. Cela montre que, dans le cas des CPFs, les longues chaînes alkyles (> butyle) portées par le pont carboné peuvent

favoriser la formation d'anneaux de plus grandes tailles ( $n > 4$ ) en déstabilisant l'intermédiaire clé à quatre unités.

Pour conclure, notre équipe a pu mettre en évidence qu'une ingénierie des chaînes alkyles pourrait permettre de moduler la taille des anneaux moléculaires de fluorènes : plus la chaîne alkyle est longue, plus l'intermédiaire macrocycle à 5 unités fluorènes est favorisé par rapport au macrocycle clé à 4 unités.

### 3.2 Échange de ligands

Dans les paragraphes précédents, partie 3.1, nous nous sommes intéressés à la première étape de la synthèse d'un anneau : l'obtention de l'intermédiaire clé. La seconde étape de cette approche est elle aussi importante, c'est l'étape d'échange des ligands cod. Comme évoqué plus haut, le cod permet d'empêcher les éliminations réductrices (du fait de sa neutralité électronique et de son faible encombrement stérique) le temps que l'ensemble des transmétaillations aient lieu.

Ainsi, en vue de favoriser les éliminations réductrices, nécessaires une fois l'intermédiaire clé aux complexes de Pt formé, Yamago *et al.* se sont tournés vers l'utilisation du ligand dppf connu pour son efficacité dans des réactions de couplage organométallique.<sup>59</sup> Notons qu'ils ont également testé le diphénylphosphinoéthane (dppe), le diphénylphosphinopropane (dppp) et le 4,5-bis(diphénylphosphino)9,9-diméthylxanthène (xantphos). Sans toutefois publier les rendements de ces réactions, les auteurs affirment que l'étape d'échange de ligands s'est déroulée sans aucune différence en comparaison avec celle utilisant dppf. Néanmoins, avec ces ligands, l'étape d'éliminations réductrices fut un échec avec des rendements inférieurs à 2%.<sup>56</sup> Ainsi, au travers de cette unique étude, les auteurs montrent que les ligands dppf sont les meilleurs ligands phosphorés en vue de l'étape d'éliminations réductrices.

D'autre part, notons que l'étape d'échange de ligands n'est pas forcément réalisée avant l'étape d'éliminations réductrices (notamment lorsque l'agent réducteur utilisé est la triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>)). Nous y reviendrons dans la section 3.3 dédiée à l'étape d'éliminations réductrices.

### 3.3 Éliminations réductrices

L'ultime étape de la synthèse est l'étape d'éliminations réductrices. Dans cette étape, deux paramètres sont à prendre en considération : l'agent réducteur et le solvant.

#### 3.3.1 Influence de l'agent réducteur

En 2011, l'influence de l'agent réducteur pour l'étape d'éliminations réductrices dans le cas de la synthèse de **[8]CPP** a été étudiée.<sup>56</sup> Ils ont ainsi testé l'étape d'éliminations réductrices sur l'intermédiaire clé en présence de dibrome, de diiode, de triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) ou sans agent réducteur. Ils ont obtenu le rendement le plus élevé en utilisant le dibrome.

En fait, d'après une étude reportée par Vigalok *et al.*,<sup>60</sup> l'utilisation du dibrome favorise l'élimination réductrice des complexes de platine comportant des ligands phosphorés. En effet, le traitement par le dibrome conduit à la formation d'espèces intermédiaires de Pt(IV) par addition oxydante de dibrome. Les auteurs proposent ainsi le mécanisme présenté en Figure 54. En présence de dibrome, le complexe 0 donne le complexe I qui, instable, se réarrange pour donner le complexe III (le complexe II est un intermédiaire supposé lors du réarrangement). Enfin, la dernière étape est la *cis* addition oxydation d'un ion bromure pour former le complexe intermédiaire de Pt(IV). Finalement, comme expliqué dans la partie 2.2.2, les complexes de Pt subissent une élimination réductrice pour former la liaison C-C facilitée du fait de leur appauvrissement en électrons (et de leur conformation *cis*).

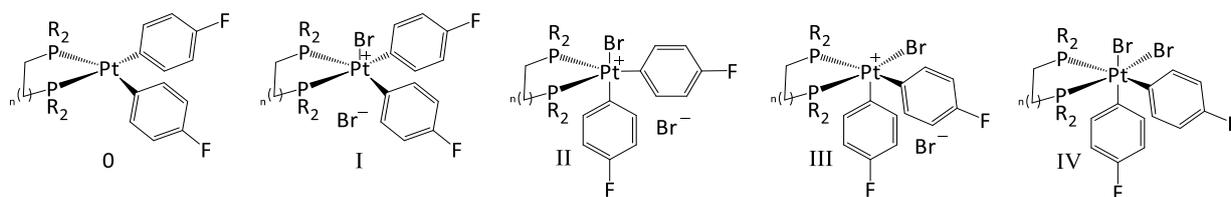


Figure 54 Complexes intermédiaires supposés lors de l'addition oxydante du dibrome.<sup>60</sup>

Dans le cadre des BCPPs, nous pouvons constater deux approches pour l'étape d'éliminations réductrices. La première approche concerne **[3]CdiMeF**, **[4]CdiMeF**, **[4]CMeCbz** et **[4]CPhCbz** (ligne 1-2 et 10, Tableau 8) qui ont été obtenus comme précédemment par le biais des éliminations des complexes de Pt par le dibrome. La seconde approche concerne les CPFs substitués par des chaîne éthyles, propyles, butyles et hexyles, et, **[4]CDBT** et **[4]CDBTO**

(ligne 3, 8 et 9 Tableau 8) pour lesquels la triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) a été utilisée pour l'éliminations des complexes de Pt. En fait, on remarque que lorsque la  $\text{PPh}_3$  est mise en jeu, l'étape d'échange de ligands préalable n'est pas nécessaire. En réalité et en accord avec ce que nous venons de voir, les ligands phosphorés ont une bonne affinité avec les atomes de platine et la triphénylphosphine est assez encombrante pour favoriser les éliminations réductrices des complexes de Pt(II). Nous verrons toutefois dans le point suivant que le choix du solvant peut s'avérer crucial.

En conclusion, deux agents réducteurs sont majoritairement utilisés dans la littérature pour réaliser l'étape d'éliminations réductrices menant aux nano-anneaux : le dibrome et la triphénylphosphine lorsque les complexes de platine présentent des ligands dppf et cod respectivement.

### 3.3.2 Influence du solvant

Comme pour l'étape de transmétallation, le solvant mis en jeu lors de l'étape d'éliminations réductrices a un rôle clé. En effet, les complexes de Pt sont plus difficiles à éliminer que les complexes de Ni ou de Pd (*cf.* partie 3.1.1). Il est donc absolument nécessaire d'utiliser un solvant avec un haut point d'ébullition. Nous retrouvons dans la littérature principalement deux solvants : le toluène ( $T_{\text{eb}} = 110\text{ °C}$ ) et l'*ortho*-dichlorobenzène (*o*-DCB,  $T_{\text{eb}} = 180\text{ °C}$ ) (Tableau 8). Toutefois, très peu d'exemples mettant en jeu l'*o*-DCB sont rapportés. À notre connaissances, l'utilisation de l'*o*-DCB a été rapporté pour la première fois pour les synthèses de **[3]CdiMeF** et **[4]CdiMeF** (ligne 1-2, Tableau 8).<sup>69</sup> L'étape d'éliminations réductrices est réalisée en présence de 3 et 4 équivalents de  $\text{Br}_2$  à 130 et 90 °C pendant 24 et 18 h respectivement. Le toluène a été utilisé par notre équipe pour la synthèse de **[4]CdiEtF**<sup>71</sup> (ligne 3, Tableau 8) comme solvant de l'étape d'éliminations réductrices alors que pour **[4]CdiBuF**<sup>72</sup> (ligne 8, Tableau 8) l'utilisation de l'*o*-DCB a été nécessaire. En effet, dans ce dernier cas, les tentatives mettant en jeu le toluène n'ont pas pu aboutir. Ainsi, il semblerait que la taille de la chaîne alkyle joue un rôle sur l'activation de la réaction. L'utilisation de l'*o*-DCB possédant un point d'ébullition plus haut que le toluène (180 vs 110 °C), son utilisation pourrait favoriser plus dans ce cas l'étape d'éliminations réductrices. Par ailleurs, l'efficacité de l'*o*-DCB pourrait également être liée aux atomes de chlore. Comme cela a pu être observé pour des systèmes employant des atomes de palladium, les atomes de chlore pourraient avoir

un effet chélatant sur les atomes de platine ce qui favoriserait l'élimination des complexes de platine.<sup>93</sup> En outre, aucune étude systématique de l'influence du solvant sur l'étape d'éliminations réductrices n'a été rapportée pour la synthèse d'anneaux moléculaires.

À ce stade et au vu de l'état de l'art actuel, le toluène reste le solvant le plus largement utilisé pour l'étape d'éliminations réductrices. Cependant, nous avons vu avec l'exemple des CPFs que l'utilisation du toluène ne conduisait pas systématiquement à l'obtention de l'anneau voulu. Dans ces cas, l'utilisation de l'*o*-DCB est une alternative possible grâce à (i) l'effet chélate de ses atomes de chlore et (ii) son plus haut point d'ébullition par rapport au toluène.

Afin de conclure sur l'ensemble de la discussion autour de la stratégie 2, voici les quelques enseignements que nous pouvons tirer des résultats de la littérature et de nos propres observations, nous les mettrons à profit pour synthétiser des anneaux de carbazole :

- Pour l'étape de transmétallation, nous utiliserons l'approche à partir d'un dérivé boré et synthétiserons l'intermédiaire clé par une réaction 'one pot' qui offre les meilleurs de rendement de synthèse. De plus, nous avons vu qu'aucune étude systématique de solvant pour cette étape n'a été réalisée, c'est pourquoi nous avons décidé d'en réaliser une. Ainsi, nous présenterons nos résultats obtenus avec le THF, le DCE et le 1,4-dioxane (solvant communément utilisé pour des couplages organométalliques)

- Par analogie avec la synthèse développée pour les CPFs, nous ne réaliserons pas d'étape d'échange de ligands et utiliserons donc la triphénylphosphine comme agent réducteur

- Pour l'étape d'éliminations réductrices, nous comparerons l'efficacité du toluène et de l'*o*-DCB

- Enfin, nous avons pu voir avec la synthèse des CPFs que les chaînes alkyles portées par les ponts peuvent permettre d'avoir un certain contrôle sur la taille des anneaux synthétisés. Ainsi, nous réaliserons une étude similaire avec la synthèse d'anneaux de carbazoles.

## 4 Propriétés des cycloparaphénylènes pontés (BCPPs) et non pontés (CPPs)

Après avoir discuté des différentes stratégies de synthèse des CPPs et BCPPs, nous allons nous intéresser à l'étude de leurs propriétés. Comme nous le verrons, l'évolution des

propriétés structurales des CPPs et BCPPs en fonction de leur taille conduit à une évolution des propriétés électrochimiques, photophysiques et de transport de charges tout à fait particulière. Historiquement, la spécificité des propriétés électrochimiques et photophysiques a d'abord été mise en évidence par la comparaison des propriétés des CPPs à celles des LPPs. A ce jour, aucune étude ne rapporte de comparaison des propriétés des CPPs et des BCPPs. Cette seconde grande partie du chapitre bibliographique portant sur les CPPs et BCPPs a donc pour ambition de combler ce manque.

Dans cette partie, nous souhaitons nous intéresser en premier lieu à l'étude de l'impact de la présence de ponts et de leur nature au sein des CPPs (c'est-à-dire le passage d'un CPP à un BCPP) sur les propriétés structurales. Nous verrons ensuite comment les propriétés structurales impactent les propriétés électrochimiques (HOMO et LUMO) et photophysiques. Puis, une étude des propriétés de transport de charges des [6]-[12]CPPs sera détaillée. En particulier, une simulation de leur mobilité intrinsèque sera détaillée et comparée à une mesure expérimentale. Enfin, nous finirons par évoquer l'incorporation d'un BCPP dans une OLED fluorescente. Au commencement de cette thèse en 2017, c'était le seul exemple d'utilisation d'un anneau moléculaire dans un dispositif d'électronique organique rapporté dans la littérature. Ces travaux de thèse vont permettre d'incorporer des anneaux moléculaires dans des dispositifs d'électronique organique.

#### 4.1 Propriétés structurales : évolution des paramètres structuraux par l'effet de pontage des CPPs

Nous venons de voir dans la partie synthèse que la majorité des BCPPs disponibles à ce jour présente huit ou dix unités phényles (quatre ou cinq unités biphenyles pontés). Ainsi, dans cette partie, nous nous efforcerons d'analyser l'évolution des paramètres structuraux, que nous définirons plus loin, par l'effet de pontage de **[8]CPP** et **[10]CPP**.

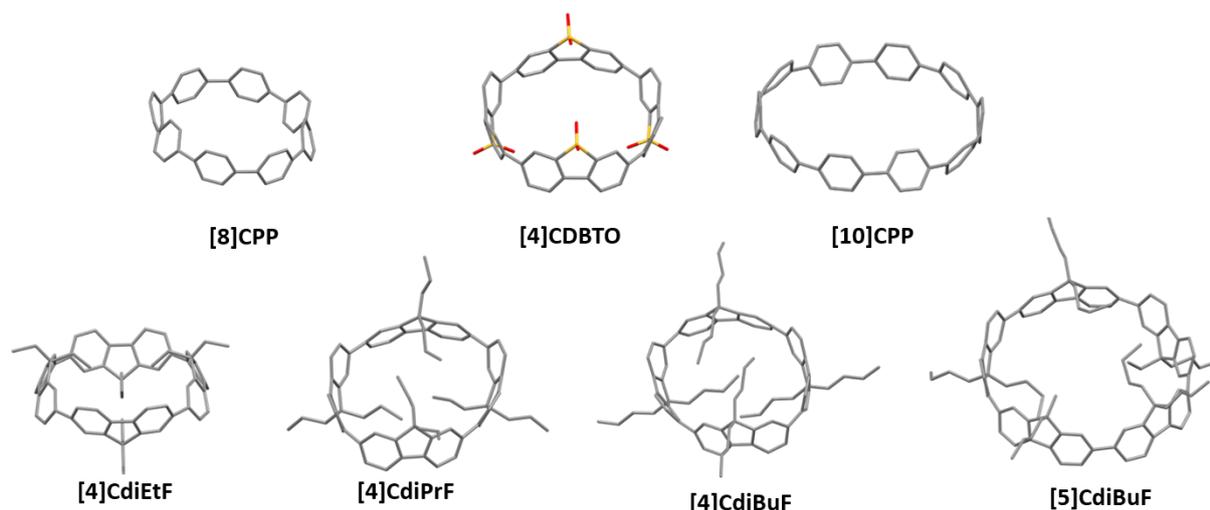


Figure 55 Structures cristallographiques de **[8]CPP**,<sup>94</sup> **[4]CDBTO**,<sup>73</sup> **[10]CPP**,<sup>95</sup> **[4]CdiEtF**,<sup>71</sup> **[4]CdiPrF**,<sup>70</sup> **[4]CdiBuF**<sup>72</sup> et **[5]CdiBuF**.<sup>72</sup>

À partir des structures cristallographiques disponibles dans la base de données du centre cristallographique de Cambridge (CCDC), il a été possible d'avoir accès aux paramètres structuraux de **[8]CPP** (871414), **[10]CPP** (871415), **[4]CdiEtF** (1580867), **[4]CdiPrF** (1031896), **[4]CdiBuF** (1957018), **[5]CdiBuF** (1957017) et **[4]CDBTO** (1500778), Figure 55.<sup>70-73, 94-95</sup> Néanmoins, ces valeurs expérimentales sont à prendre avec précautions. En effet, les conditions expérimentales de synthèse des cristaux peuvent influencer l'arrangement cristallographique des cristaux (groupes d'espaces différents) et par conséquent les paramètres structuraux. Ainsi, il n'est pas toujours facile de relier directement ces valeurs expérimentales à l'évolution des orbitales frontières notamment et comparer les anneaux entre eux.

Nous avons pu constater que **[4]CDBTO** co-cristallise avec une molécule de chloroforme en l'emprisonnant dans sa cavité. L'étude de sa structure cristallographique, que nous avons réalisée, nous a révélé que cette présence de solvant dans la cavité aide à ordonner le cristal et donc influence les paramètres structuraux. C'est pourquoi, nous ferons abstraction

de cet exemple pour la suite de cette partie. **[5]CdiBuF** co-cristallise aussi avec une molécule de chloroforme mais sans l'emprisonner dans sa cavité et ne semble pas interagir avec elle, par conséquent nous le garderons pour la suite de la discussion. Aucun de cinq autres anneaux présentés en Figure 55 ne cristallise avec une molécule de solvant.

Afin de déterminer l'impact de la présence de ponts au sein de CPPs, plusieurs paramètres structuraux doivent être pris en considération : le diamètre de l'anneau  $\emptyset$ , l'angle de torsion entre deux unités phényle  $\theta$ , l'angle de déplacement  $\omega$  et l'angle de pliage des unités de construction  $\gamma$ . La suite de cette partie est donc séparée en quatre sous-parties, relatives à chacun de ces paramètres (dont la définition sera précisément mentionnée). Nous étudierons deux effets :

1. effet du pontage des 4 et 5 unités biphényles de **[8]CPP** et **[10]CPP** par des atomes de carbone par comparaison avec les *tetra* et *penta*-cycloparafluorènes (**[4]CdiBuF** et **[5]CdiBuF**),
2. effet de la substitution des atomes de carbone pontants (c'est-à-dire de la longueur des chaînes alkyles) par comparaison des **[4]CdiEtF**, **[4]CdiPrF** et **[4]CdiBuF**.

L'ensemble des valeurs moyennes des différents paramètres énumérés ci-dessus est présenté dans le Tableau 9.

Tableau 9 Groupes d'espaces et paramètres structuraux moyens mesurés à partir des structures cristallines des [8]CPP, [10]CPP, [4]CdiEtF, [4]CdiPrF, [4]CdiBuF, [5]CdiBuF.<sup>70-72, 94-95</sup>

Anneau moléculaire (groupe d'espace)	[8]CPP (P2 <sub>1</sub> /n)	[4]CdiEtF (P4 <sub>2</sub> /nmc)	[4]CdiPrF (Pna2 <sub>1</sub> )	[4]CdiBuF (P $\bar{1}$ )	[10]CPP (P2 <sub>1</sub> /c)	[5]CdiBuF (P $\bar{1}$ )
$\varnothing$ (Å)	11,1	11,0	10,9	10,8	13,8	13,6
[min-max]	[10,4-11,7]	[11,0-11,0]	[10,0-11,9]	[9,7-12,0]	[13,6-13,9]	[13,3-13,8]
$\gamma$ (°)	-	127	127	125	-	138
[min-max]	-	[127-127]	[123-133]	[123-127]	-	[131-149]
$\theta_{int}$ (°)	-	0	1,4	2,9	-	1,6
[min-max]	-	[0,0-0,0]	[0,1-4,8]	[1,7-5,1]	-	[0,03-6,2]
$\theta_{ext}$ (°)	-	41,5	34,7	30,8	-	27,9
[min-max]	-	[41,5-41,5]	[31,6-40,2]	[26,4-34,2]	-	[3,7-42,0]
$\theta$ (°)	24,3	20,8	18,1	16,9	27,3	14,7
[min-max]	[1,5-42,5]	[0,0-41,5]	[0,1-40,2]	[1,7-34,2]	[19,8-48,6]	[0,0-42,0]
$\omega_{int}$ (°)	-	7,4	7,1	7,2	-	5,7
[min-max]	-	[7,4-7,4]	[4,4-10,3]	[5,8-8,8]	-	[2,8-7,7]
$\omega_{ext}$ (°)	-	6,4	7,6	9,8	-	6,6
[min-max]	-	[6,4-6,4]	[4,3-10,7]	[5,9-11,4]	-	[4,1-8,5]
$\omega$ (°)	9,6	6,9	7,3	8,5	8,0	6,2
[min-max]	[7,2-11,4]	[6,4-7,4]	[4,3-10,7]	[5,8-11,4]	[6,9-8,8]	[2,8-8,5]

#### 4.1.1 Diamètre $\varnothing$

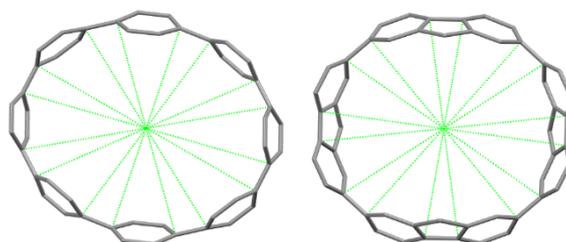


Figure 56 Représentation schématique de la mesure des distances C-C dont la moyenne est le diamètre  $\varnothing$  de [8]CPP et [4]CdiEtF.

Le diamètre de l'anneau  $\varnothing$  est la moyenne des distances entre les atomes de carbone quaternaires opposés de deux phényles co-faciaux (traits pointillés vert, Figure 56). Ainsi, n (resp. 2n) distances C-C pourront être mesurées pour un [n]CPP (resp. [n]BCPP). Soit, en prenant l'exemple de [8]CPP et [4]CdiEtF, tous deux comportant huit unités phényles, huit distances C-C peuvent être mesurées.

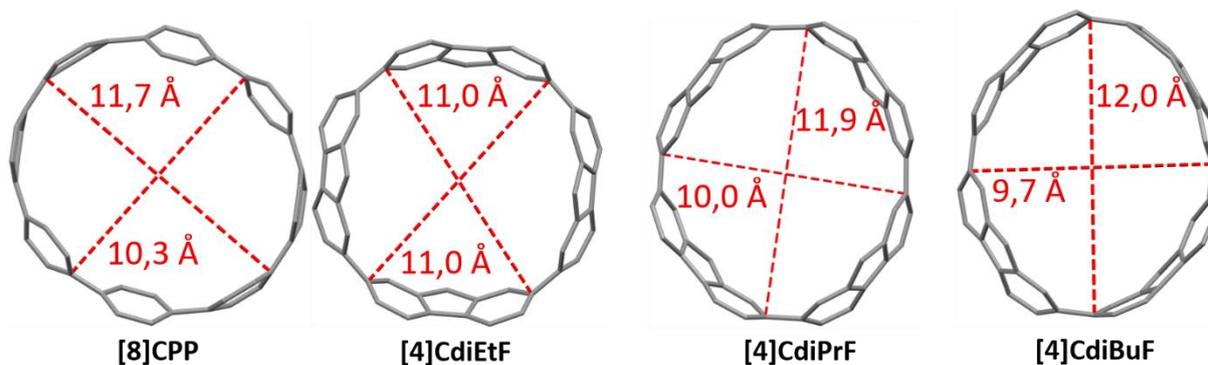


Figure 57 Distances C-C minimales et maximales de [8]CPP, [4]CdiEtF, [4]CdiPrF et [4]CdiBuF.

[8]CPP possède une forme ellipsoïdale avec une distance C-C minimale de 10,4 Å et une distance C-C maximale de 11,7 Å tandis que [4]CdiEtF est un anneau parfaitement symétrique avec un diamètre de 11,0 Å, Figure 57. En comparant [4]CdiEtF et [8]CPP, nous voyons que ponter [8]CPP par des atomes de carbone substitués par des chaînes éthyles permet de parfaitement symétriser un anneau à huit unités phényles. Toutefois, si on étudie plus particulièrement la famille des CPFs, on constate que la longueur de la chaîne a aussi une influence sur la forme de l'anneau. En effet, alors que [4]CdiEtF forme un anneau parfait, [4]CdiPrF et [4]CdiBuF sont deux anneaux ellipsoïdaux avec une distance C-C minimale de 10,0 et 9,7 Å respectivement, et, une distance C-C maximale de 11,9 et 12,0 Å respectivement, Figure 57. En allongeant la chaîne, Et→Pr→Bu, on passe d'un anneau parfait à un ellipsoïde de plus en plus distendu. Cette évolution pourrait être due à une augmentation des répulsions stériques des chaînes alkyles. Ces observations faites sur ces quatre CPFs nous laissent supposer qu'il est possible de symétriser [8]CPP en le rigidifiant à l'aide d'atomes de carbone pontant, pourvu que ces atomes de carbone soient substitués par des chaînes suffisamment courtes (à partir d'une chaîne propyle, dans le cas d'un anneau à huit unités phényle, le CPF est plus dissymétrique que [8]CPP).

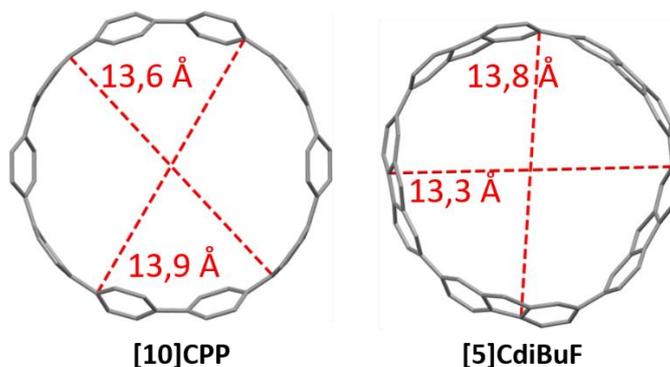


Figure 58 Distances C-C minimales et maximales de [10]CPP et [5]CdiBuF.

**[10]CPP** et **[5]CdiBuF** ont un diamètre moyen de 13,8 et 13,6 Å, Figure 58. On constate donc que le passage de **[10]CPP** à **[5]CdiBuF** provoque très peu de déformation. Le diamètre moyen légèrement plus faible de **[5]CdiBuF** pourrait être dû en partie à un lien biphényle (liaison colorée en bleu sur la Figure 59) plus court en moyenne pour **[5]CdiBuF** (1,479 Å) que pour **[10]CPP** (1,483 Å). Nous pouvons également observer une diminution en moyenne du lien biphényle lors du passage de **[8]CPP** (1,485 Å) à **[4]CdiBuF** (1,479 Å). De la même manière ceci pourrait expliquer la diminution en moyenne du diamètre (11,1 Å → 10,8 Å).

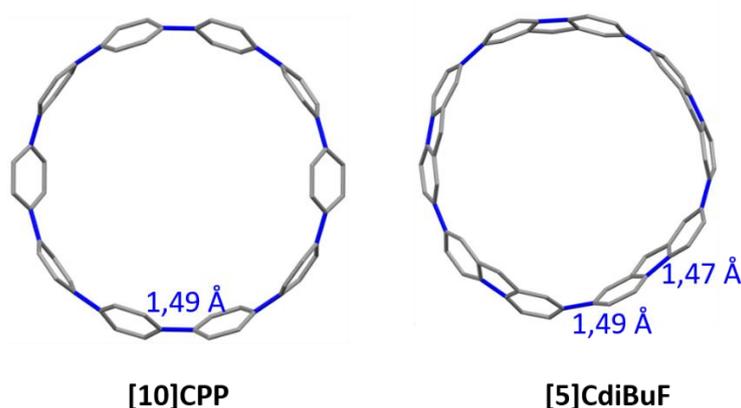


Figure 59 Structures cristallographiques de **[10]CPP** et **[5]CdiBuF** avec les liens biphényles en bleu.

Pour conclure, nous venons de voir que ponter un CPP par des atomes de carbone (CPFs) substitués par de courtes chaînes alkyles peut permettre de le symétriser tandis que de longues chaînes le déforment. Cette déformation du CPF est d'autant plus marquée que les chaînes alkyles grandissent. De plus, le pontage par des atomes de carbone semble provoquer en moyenne une diminution de la longueur des liens biphényles et une diminution du diamètre moyen.

#### 4.1.2 Angles de torsion $\theta$

L'angle de torsion  $\theta$  est la moyenne des angles dièdres entre deux phényles voisins (Figure 60). Ainsi  $2n$  (resp.  $4n$ ) angles de torsion sont mesurés pour un  $[n]$ CPP (resp.  $[n]$ BCPP).

Considérons à présent le cas spécifique des BCPPs pour lesquels deux angles de torsion sont à discriminer : l'angle de torsion interne  $\theta_{\text{int}}$  (angle dièdre intra-unité) et l'angle de torsion externe  $\theta_{\text{ext}}$  (angle dièdre inter-unité), Figure 60. Ces discriminations étant spécifiques aux BCPPs, nous les utiliserons pour étudier l'influence de la substitution du pont sur la torsion entre les différents CPFs. Précisons que pour les BCPPs l'angle de torsion moyen  $\theta$  est la

moyenne entre les  $2n$  angles de torsion internes  $\theta_{int}$  et les  $2n$  angles de torsion externes  $\theta_{ext}$ .

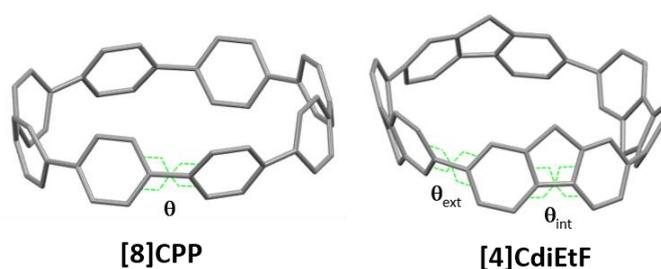


Figure 60 Représentation schématique de la mesure d'angles de torsion  $\theta$  pour **[8]CPP**, et d'angles de torsion internes  $\theta_{int}$  et externes  $\theta_{ext}$  pour **[4]CdiEtF**.

**[8]CPP** possède un angle de torsion moyen de  $24,3^\circ$  tandis que **[4]CdiEtF**, **[4]CdiPrF** et **[4]CdiBuF** possèdent des angles de torsion moyens de  $20,8^\circ$ ,  $18,1^\circ$  et  $16,9^\circ$  respectivement (Tableau 9 et Figure 61). Ainsi, nous constatons que ponter les quatre unités biphényles de **[8]CPP** par des atomes de carbone induit une diminution de l'angle de torsion moyen. De manière encore plus marquée, le passage de **[10]CPP** à **[5]CdiBuF** induit une diminution de  $\theta$ , passant de  $27,3^\circ$  à  $14,7^\circ$  (Tableau 9 et Figure 61). La diminution de cet angle est en fait liée à l'aplanissement des unités biphényles au sein des BCPPs. D'autre part, au sein de la famille des CPFs, la longueur des chaînes alkyles influence la valeur de cet angle. En effet, les ponts étant dirigés vers le centre de l'anneau (cf. Figure 61), plus les chaînes alkyles sont longues plus l'angle de torsion moyen diminue. Cette tendance pourrait être due aux répulsions stériques des chaînes alkyles entre elles.

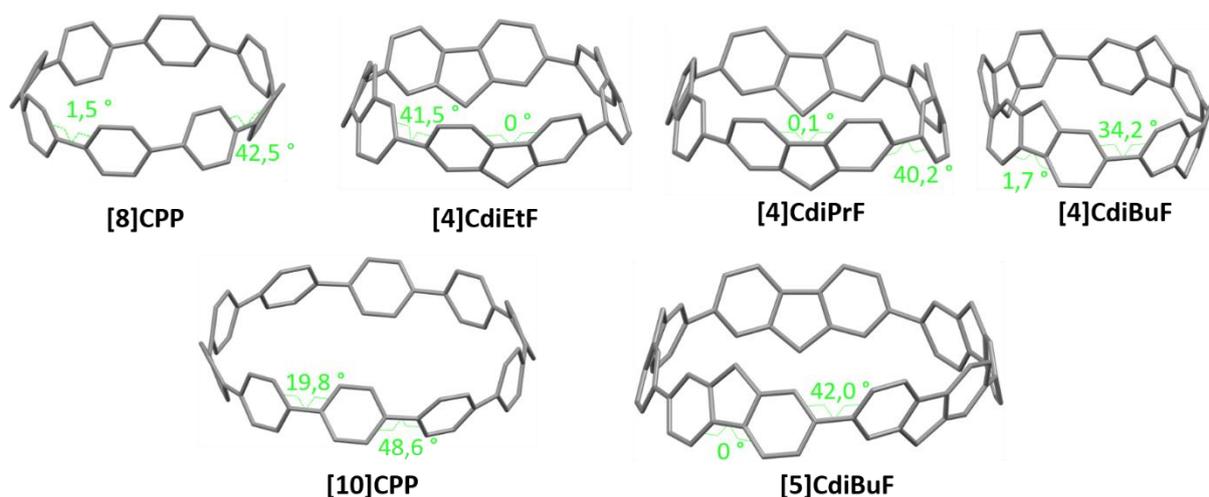


Figure 61 Angles de torsion de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF**, **[4]CdiPrF**, **[4]CdiBuF**, **[10]CPP** et **[5]CdiBuF**.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution des  $\theta_{int}$  et  $\theta_{ext}$ . **[4]CdiEtF**, **[4]CdiPrF** et **[4]CdiBuF** possèdent un  $\theta_{int}$  et un  $\theta_{ext}$  de  $0^\circ$ ,  $1,4^\circ$ ,  $2,9^\circ$  et  $41,5^\circ$ ,  $34,7^\circ$ ,  $30,8^\circ$  respectivement,

Tableau 9 et Figure 61. À mesure que les chaînes alkyles grandissent, nous observons une augmentation de  $\theta_{\text{int}}$  ( $\theta_{\text{int}} = 0^\circ, 1,4^\circ, 2,9^\circ$  respectivement) tandis que  $\theta_{\text{ext}}$ , lui, diminue ( $\theta_{\text{ext}} = 41,5^\circ, 34,7^\circ, 30,8^\circ$  respectivement). En fait, nous voyons ici que l'évolution de  $\theta$  est principalement influencée par la diminution de  $\theta_{\text{ext}}$  car l'amplitude de variation dans les valeurs est plus importante pour  $\theta_{\text{ext}}$  que pour  $\theta_{\text{int}}$ . Comme évoqué ci-dessus, cette évolution pourrait être due à une augmentation des répulsions stériques entre les chaînes alkyles qui forceraient les ponts, dirigés vers l'intérieur de l'anneau, à se repousser provoquant l'alignement des unités fluorènes les unes par rapport aux autres. Par conséquent, afin de contrebalancer l'augmentation de la contrainte de cycle qui en résulterait, les unités fluorènes se tordent afin de relâcher la tension (augmentation de  $\theta_{\text{int}}$ ). Finalement, ici, nous constatons que la présence de ponts carbonés ne permet pas de complètement aplanir les unités biphényles (sauf pour **[4]CdiEtF**).

Étudions à présent l'évolution de l'angle de torsion  $\theta$  lors de l'agrandissement du CPF d'une part (passage de **[4]CdiBuF** à **[5]CdiBuF**) et du CPP d'autre part (passage de **[8]CPP** à **[10]CPP**). **[4]CdiBuF**, **[5]CdiBuF**, **[8]CPP** et **[10]CPP** possèdent un  $\theta$  de  $16,7^\circ, 14,7^\circ, 24,3^\circ$  et  $27,3^\circ$  respectivement, Tableau 9 et Figure 61. En agrandissant la taille de l'anneau, on observe ainsi une diminution de  $\theta$  dans le cas des CPFs et une augmentation de  $\theta$  dans le cas des CPPs. Cette différence d'évolution est remarquable car, dans chacun de ces cas, il s'agit d'anneaux présentant 4 ou 5 unités biphényles (éventuellement pontés).

En fait, des calculs théoriques montrent que, dans la famille des CPPs, le passage d'un  $n$  pair à  $n$  impair d'unités de construction engendre une diminution de l'angle de torsion moyen (Figure 62).<sup>96</sup> Il semblerait que cela soit aussi observé dans le cas des CPFs. Ainsi, le passage de **[4]CdiBuF** (présentant un nombre pair d'unités fluorènes) à **[5]CdiBuF** (présentant un nombre impair d'unités fluorènes) induit une diminution de l'angle de torsion moyen  $\theta$ , et ce, malgré un nombre pair d'unités phényles pour chacun de ces anneaux. En résumé, pour la famille des CPFs et, de manière analogue aux CPPs, malgré un nombre pair d'unités phényles, le passage d'un nombre pair à un nombre impair d'unités de construction ( $[4] \rightarrow [5]$ ) induit une diminution de l'angle de torsion moyen.

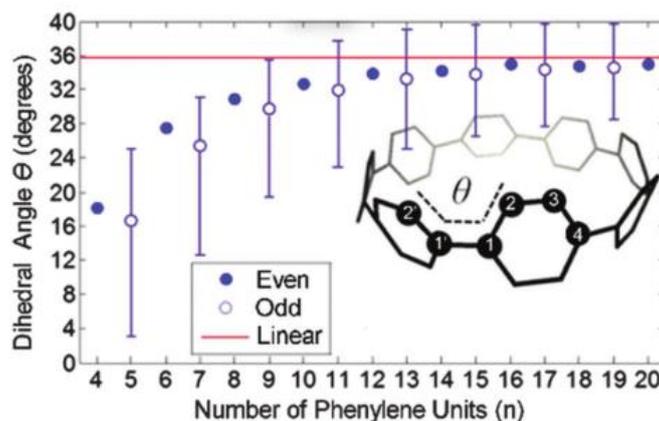


Figure 62 Évolution de l'angle de torsion  $\theta$  en fonction du nombre d'unités phényles  $n$  d'un CPP calculé par DFT en B3LYP/6-31G(d).<sup>96</sup> La droite rouge représente l'angle de torsion moyen de 36° entre deux unités phényles au sein des  $[n]$ LPPs. Reproduit depuis ref.<sup>96</sup>

#### 4.1.3 Angle de déplacement $\omega$

L'angle de déplacement  $\omega$  rend compte de la courbure des unités phényles elles-mêmes au sein des CPPs et BCPPs, Figure 63. Un  $[n]$ CPP présente  $2n$  angles de déplacement tandis qu'un  $[n]$ BCPP présente  $4n$  angles de déplacement :  $2n \omega_{\text{int}}$  du côté intra-unité et  $2n \omega_{\text{ext}}$  du côté inter-unité (de manière analogue à  $\theta$ ), Figure 63.

Techniquement, pour mesurer les angles de déplacement, trois plans sont à prendre en compte : le plan rouge (R) passant en moyenne par  $C_{\alpha}$ -C1-C3-C4, le plan jaune (J) passant par  $C_{\alpha}$ -C $\beta$ -C4 et le plan vert (V) passant par C1-C2-C3 (Figure 63). Ainsi,  $\omega_{\text{int}}$  est obtenu à partir de l'angle formé par R et J tandis que  $\omega_{\text{ext}}$  est celui entre R et V. Les angles de déplacement des CPPs sont mesurés de la même manière sans distinction entre interne et externe.  $\omega$  est la moyenne entre tous les angles de déplacement.

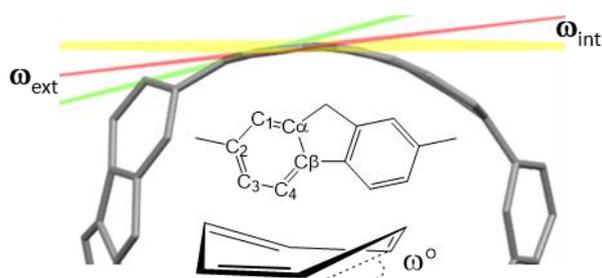


Figure 63 Représentation schématique de la mesure des angles de déplacement  $\omega$  en prenant l'exemple de  $[4]$ CdiEtF.

D'une part,  $[8]$ CPP a un  $\omega$  (9,6 °) supérieur à ceux de  $[4]$ CdiEtF,  $[4]$ CdiPrF et  $[4]$ CdiBuF ( $\omega = 6,9$  °, 7,3 ° et 8,5 ° respectivement) et, d'autre part,  $\omega$  de  $[10]$ CPP (8,0 °) est supérieur à

celui de **[5]CdiBuF** (6,2 °), Tableau 9. Ainsi, nous observons une diminution de  $\omega$  par l'effet du pontage par des atomes de carbone des unités biphényles de **[8]CPP** et **[10]CPP**. Si on s'intéresse à l'évolution de cet angle au sein de la famille des CPFs, nous pouvons constater que  $\omega$  augmente avec la taille des chaînes alkyles. En fait, cette évolution est intimement liée à celle de  $\theta$ . La diminution de  $\theta$  force les unités de construction à s'aligner ce qui provoque une augmentation de la courbure de celles-ci ( $\omega$  augmente).

Analysons à présent l'évolution de  $\omega_{\text{int}}$  et  $\omega_{\text{ext}}$  pour la famille des CPFs. **[4]CdiEtF**, **[4]CdiPrF** et **[4]CdiBuF** ont un  $\omega_{\text{int}}$  de 7,4 °, 7,1 ° et 7,2 ° respectivement et un  $\omega_{\text{ext}}$  de 6,4 °, 7,6 ° et 9,8 ° respectivement. Aussi, nous pouvons constater que la longueur des chaînes alkyles ne semble pas influencer  $\omega_{\text{int}}$  contrairement à  $\omega_{\text{ext}}$ . En fait, comme pour les angles de torsion, l'évolution  $\omega$  est plus fortement impactée par celle de  $\omega_{\text{ext}}$ .

Enfin, une diminution de  $\omega$  est observée lors du passage de **[4]CdiBuF** (8,5 °) à **[5]CdiBuF** (6,2 °) tout comme le passage de **[8]CPP** (9,6 °) à **[10]CPP** (8,0 °). En effet, ainsi qu'attendu, l'agrandissement des CPPs et BCPPs par l'ajout d'une unité biphényle (éventuellement pontée) a pour effet d'aplanir chacune des unités phényles composant l'anneau moléculaire. L'anneau est plus grand, la tension de cycle est plus faible et donc les fluorènes sont moins déformés.

#### 4.1.4 Angles de pliage $\gamma$

L'angle de pliage  $\gamma$  est spécifique aux BCPPs, Figure 64. Il rend compte de la déformation hors du plan du biphényle ponté utilisé comme unité de construction. Comme illustré sur la Figure 64, trois plans sont à considérer pour le mesurer : le plan rouge (R) passant en moyenne par C $\alpha$ -C $\beta$ -C $\gamma$ -C $\delta$ , le plan jaune (J) passant par C6-C7-C8 et le plan vert (V) passant par C1-C2-C3 (Figure 64).  $\gamma$  est mesuré en retranchant à 180 ° les angles formés par les plans R et V d'une part, et par les plans R et J d'autre part. Ainsi, plus cet angle est faible, plus l'unité de construction est pliée tandis qu'un angle de 180° est mesuré pour un biphényle ponté totalement plan.

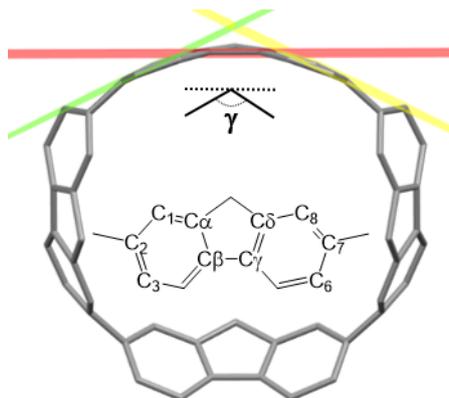


Figure 64 Représentation schématique de la mesure de l'angle de pliage  $\gamma$  de **[4]CdiEtF**.

L'angle de pliage de **[4]CdiEtF**, **[4]CdiPrF**, **[4]CdiBuF** et **[5]CdiBuF** sont de  $127^\circ$ ,  $127^\circ$ ,  $125^\circ$  et  $138^\circ$  respectivement. Ainsi nous pouvons constater que **[4]CdiEtF**, **[4]CdiPrF** et **[4]CdiBuF** ont des  $\gamma$  similaires. Ceci met en avant que la longueur des chaînes alkyles n'influence pas  $\gamma$ . En revanche, ainsi qu'attendu, le passage de **[4]CdiBuF** à **[5]CdiBuF** induit une augmentation de  $\gamma$ . Comme précédemment pour  $\omega$ , l'anneau est plus grand, la tension de cycle est plus faible et donc l'unité de construction est moins pliée.

Aussi, il semblerait que, pour la famille des CPFs,  $\gamma$  soit plus influencé par la taille de l'anneau que par la nature de la substitution.

#### 4.1.5 Bilan

Pour conclure, nous venons de voir que le passage des CPPs aux CPFs a un effet déterminant sur l'évolution des paramètres structuraux.

Nous avons pu voir que le diamètre  $\varnothing$  est fortement influencé par la présence des ponts carbonés et leur substitution dans **[8]CPP** et **[10]CPP**. En effet, ponter **[8]CPP** par des atomes de carbone peut, selon les substituants du pont, induire une symétrisation (cas du **[4]CdiEtF**) ou une déformation (cas de **[4]CdiBuF**). Cette déformation du CPF est d'autant plus marquée que les chaînes alkyles grandissent. On note également une diminution de l'angle de torsion moyen  $\theta$  et une diminution de l'angle de déplacement moyen  $\omega$  lors du pontage de **[8]CPP** et **[10]CPP** par des atomes de carbone. Ces diminutions sont liées à un aplanissement des unités biphényles et phényles. D'autre part, au sein de la famille des CPFs, nous avons pu constater une diminution de  $\theta$  et une augmentation de  $\omega$  à mesure que les chaînes alkyles portées par les ponts carbonés grandissent. La diminution de  $\theta$  est due à un accroissement des gênes

stériques des chaînes alkyles de plus en plus grandes. L'augmentation de  $\omega$  est liée à la diminution de  $\theta$ . En effet,  $\theta$  et  $\omega$  sont intimement liées puisqu'ils régissent l'équilibre structural des anneaux, c'est-à-dire qu'ils varient de manière à minimiser la contrainte de cycle résultante. Enfin, pour la famille des CPFs, nous avons vu que le passage d'un nombre pair à un nombre impair d'unités fluorènes ([4] → [5]) induit une diminution de l'angle torsion. Ce comportement (alternance pair-impair) est semblable à celui observé pour les CPPs.

Après cette partie très détaillée, capitale dans cette thématique et pour la suite de ces travaux (les propriétés structurales des anneaux de carbazole seront étudiées et comparées à ces résultats), nous allons pouvoir nous intéresser à la façon dont ces paramètres structuraux régissent les propriétés électroniques.

#### 4.2 Propriétés des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO théoriques des CPPs : un système $\pi$ -conjugué singulier

L'architecture cylindrique des anneaux moléculaires conduit à une orientation radiale du système  $\pi$ -conjugué à la différence des LPPs qui présentent un système  $\pi$  linéaire dont les orbitales sont parallèles entre elles, Figure 65. Pour la suite de ce paragraphe, nous nous limiterons à l'étude de l'évolution théorique des orbitales frontières HOMO et LUMO des CPPs en fonction de leur taille.

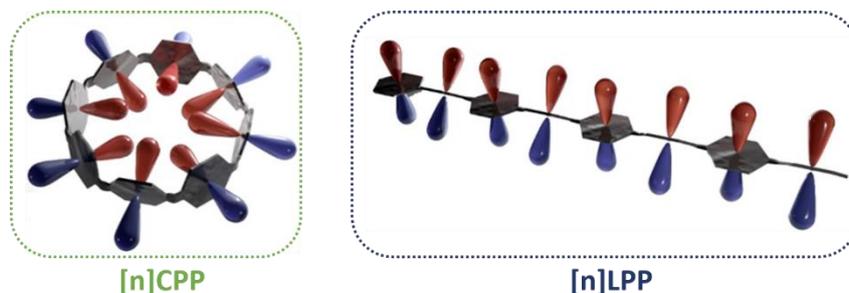


Figure 65 Représentation schématique du système  $\pi$ -conjugué des CPPs et LPPs.

Les paramètres structuraux des CPPs affectent leurs propriétés électroniques et leur évolution en fonction de la taille de manière remarquable vis-à-vis de leurs homologues linéaires. Les techniques de modélisation moléculaire nous offrent une visualisation de l'évolution des énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO, Figure 66. <sup>56</sup>

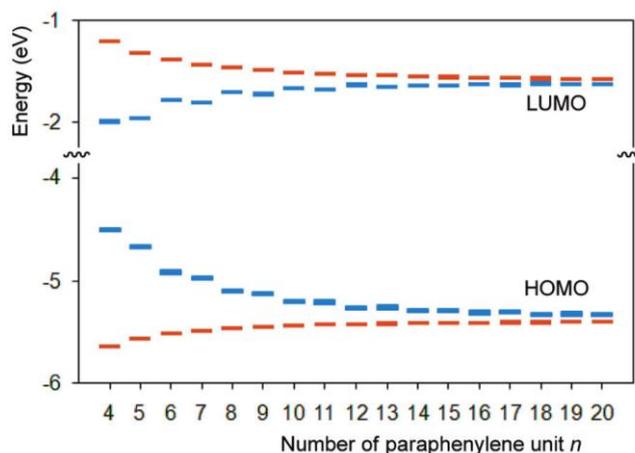


Figure 66 Évolution théorique des orbitales moléculaires frontières HOMO/LUMO des [n]LPPs (en rouge) et des [n]CPPs (en bleu) en fonction de  $n$ .<sup>56</sup>

Dans le cas d'un système conjugué non contraint tel que celui des [n]LPPs (en rouge sur la Figure 66), on observe une contraction de l'écart énergétique HOMO/LUMO avec l'augmentation du nombre d'unités phényle  $n$ . Cette évolution est liée à une déstabilisation du niveau HOMO et une stabilisation du niveau LUMO. Elle est la conséquence de l'extension du système  $\pi$ -conjugué. Alors que, dans le cas des [n]CPPs (en bleu sur la Figure 66), cette évolution est opposée : en augmentant  $n$  le niveau énergétique HOMO est stabilisé et le niveau énergétique LUMO est déstabilisé. Ainsi, l'écart énergétique augmente avec la taille du CPP. Cette différence fondamentale entre les familles CPPs et LPPs est un point remarquable. Nous pouvons tout de même noter deux similitudes entre ces deux familles : (i) La variation de l'écart énergétique est d'autant plus marquée pour des petits oligomères ( $n < 12$ ) et (ii) l'écart énergétique semble converger vers une même limite pour  $n$  infini (et sont égaux à  $\pm 0,1$  eV à partir de  $n = 16$ ).

Pour les CPPs, la densité électronique des orbitales frontières est répartie sur l'ensemble du corps conjugué (Figure 67) alors il ne fait pas vraiment sens de parler d'extension du système conjugué.<sup>97</sup> Plusieurs études théoriques portant sur les CPPs<sup>9, 34-35, 56, 96-98</sup> ont été publiées afin de rationaliser l'évolution de l'énergie des orbitales frontières. Toutes convergent vers l'influence des paramètres structuraux définis dans la partie 4.1 et leurs évolutions en fonction de la taille du CPP.

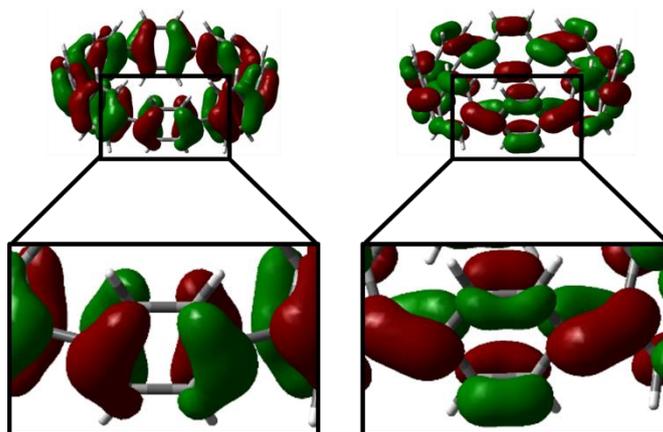


Figure 67 Répartition de la densité électronique des niveaux HOMO (gauche) et LUMO (droite) de [8]CPP calculée par DFT en B3LYP/6-31G(d).

Nous avons vu en introduction de ce chapitre (cf partie 1.2) que la contrainte de cycle est la somme des contraintes d'angle, de torsion et stérique. Ainsi, deux paramètres structuraux en particulier peuvent rendre compte de son évolution : l'angle de déplacement  $\omega$  et l'angle de torsion  $\theta$ .

Dans le cas des CPPs, quand  $n$  diminue (c'est-à-dire que la taille de l'anneau diminue), la contrainte de cycle augmente (Figure 68), l'angle de déplacement  $\omega$  augmente (Figure 68), et l'angle de torsion  $\theta$  diminue (Figure 62). Ceci permet d'atteindre un équilibre entre la minimisation des interactions stériques des liaisons C-H et l'augmentation du recouvrement  $\pi$ .<sup>96</sup>

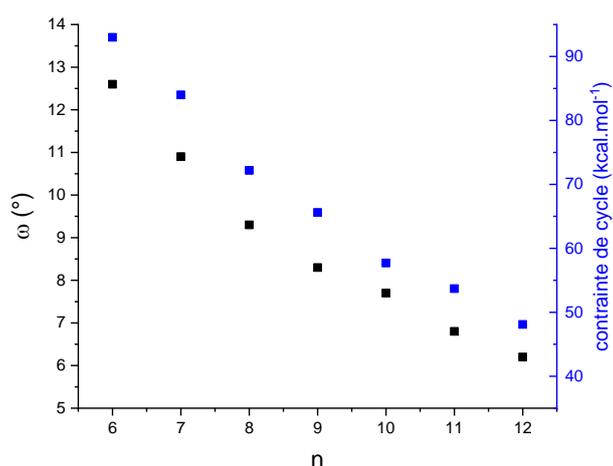


Figure 68 Évolution de l'angle de déplacement  $\omega$ <sup>96</sup> et de la contrainte de cycle<sup>40</sup> en fonction du nombre d'unités phényles  $n$  d'un [n]CPP calculé par DFT en B3LYP/6-31G(d).

En résumé, les études théoriques montrent que, pour les [n]CPPs, lorsque n augmente :

- l'angle de déplacement  $\omega$  diminue,
- l'angle de torsion  $\theta$  augmente,
- le niveau énergétique de la HOMO diminue,
- le niveau énergétique de la LUMO augmente.

En 2012, Itami *et al.* proposent une étude théorique sur les CPPs permettant d'étudier l'influence des deux paramètres structuraux  $\omega$  et  $\theta$  sur les niveaux énergétiques des orbitales frontières, indépendamment l'un de l'autre.<sup>97</sup> Cette étude sera beaucoup utilisée par la suite dans le domaine afin de comprendre l'évolution des propriétés des anneaux.

Dans un premier temps, ils ont modélisé des géométries hypothétiques d'une série de [n]CPPs (variation de  $\omega$ ) en fixant les angles de torsion  $\theta$  à  $31^\circ$ , Figure 69a. Comme nous venons de voir,  $\omega$  diminue quand n augmente ; ainsi en faisant varier n, il est possible de faire varier  $\omega$ . D'après la Figure 69a, nous pouvons observer que la diminution de  $\omega$  (liée à l'augmentation de n) a un effet quasi nul sur la LUMO tandis que la HOMO diminue. Puis, dans un second temps, les auteurs ont fixé l'angle de déplacement  $\omega$  (en fixant la taille de l'anneau à n = 12) et ont modélisé différentes géométries en faisant varier finement l'angle de torsion  $\theta$  entre  $27^\circ$  et  $35^\circ$ , Figure 69b. On observe, avec l'augmentation de  $\theta$ , la diminution du niveau HOMO et l'augmentation du niveau LUMO. Contrairement à  $\omega$ ,  $\theta$  influence à la fois les deux niveaux HOMO et LUMO.

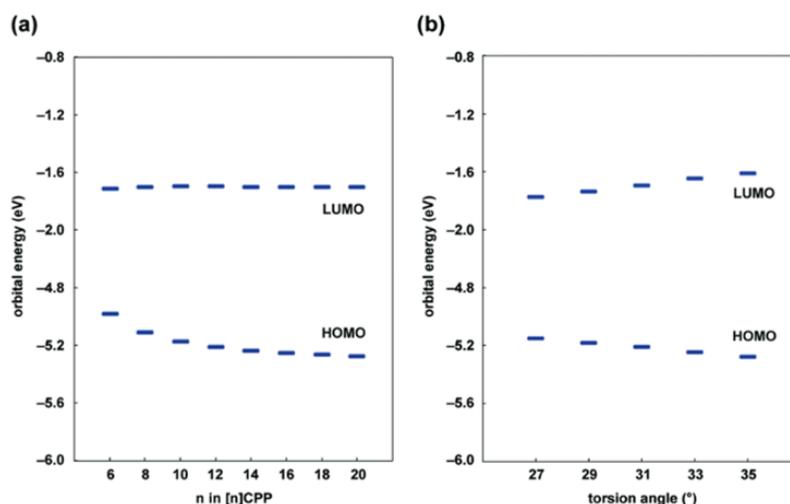


Figure 69 (a) Énergies des orbitales frontières en fonction de n pour  $\theta = 31^\circ$  et (b) énergies des orbitales frontières de [12]CPP en fonction de  $\theta$ , reproduit depuis Ref.<sup>97</sup>

Pour les CPPs, il semble que le niveau HOMO soit influencé par les variations de  $\omega$  et  $\theta$ . Néanmoins, en prenant l'exemple de **[8]CPP** (cf. Figure 67), nous constatons que le nuage électronique du niveau HOMO est principalement localisé sur les unités phényles elles-mêmes sans aucune participation de la liaison C-C inter-phényles (caractère benzenoïde) ainsi le niveau HOMO pourrait être moins influencé par l'angle inter-phényle  $\theta$  que par  $\omega$ , Figure 69. Le niveau LUMO est, lui, uniquement influencé par la variation de  $\theta$ . En effet, d'après la Figure 67, la LUMO est fortement délocalisée sur les liaisons C-C inter-phényles (caractère quinoïde), elle subit donc plus fortement l'influence de la torsion  $\theta$ . Ainsi, la variation de  $\theta$  impacte l'alignement des orbitales  $\pi$  des deux phényles voisins. C'est-à-dire plus  $\theta$  est faible, meilleur est l'alignement des orbitales  $\pi$  et donc plus la LUMO est stabilisée.

Pour conclure sur l'évolution des orbitales frontières des CPPs, nous venons de voir que, lorsque la taille du CPP augmente ( $n$  augmente), le niveau HOMO diminue et le niveau LUMO augmente ce qui se traduit par une augmentation de l'écart énergétique HOMO/LUMO. Cette évolution est directement liée à l'évolution des paramètres structuraux  $\omega$  et  $\theta$ . Le niveau HOMO est plus fortement impacté par  $\omega$  : quand  $\omega$  diminue, la HOMO diminue. Tandis que le niveau LUMO est uniquement impacté par  $\theta$  : quand  $\theta$  augmente, la LUMO augmente.

### 4.3 Propriétés électrochimiques des CPPs et BCPPs

Les études théoriques précédentes nous ont permis de mettre en exergue la dépendance des niveaux énergétiques HOMO et LUMO aux paramètres structuraux  $\omega$  et  $\theta$ . Nous allons maintenant nous intéresser aux études électrochimiques des CPPs et BCPPs disponibles dans la littérature. Toutefois, l'état de l'art actuel nous permet seulement d'avoir accès aux potentiels d'oxydation des différents anneaux moléculaires dont nous nous préoccupons. En effet, les potentiels de réduction sont très peu rapportés ce qui ne nous permet pas de comparer convenablement la théorie à l'expérience. Dans les travaux rapportés dans le chapitre 4, nous avons voulu combler ce manque.

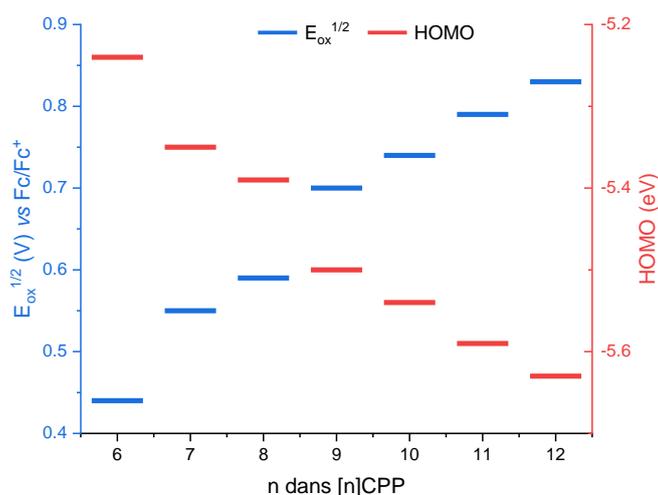


Figure 70 Évolution du potentiel de demi-vague en oxydation (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) et du niveau HOMO en fonction du nombre d'unités phényles au sein d'un [n]CPP, n = 6 Ref<sup>99</sup>, n = 7 ref<sup>100</sup> et pour n = 8-12 ref<sup>56</sup> ; HOMO =  $-[4,8 + E_{ox}^{1/2}$  (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>)].<sup>101</sup>

La mesure des potentiels d'oxydation nous permet de calculer les niveaux énergétiques HOMO expérimentaux *via* la formule : HOMO =  $-[4,8 + E_{ox}^{1/2}$  (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>)] avec  $E_{ox}^{1/2}$  le potentiel d'oxydation de demi-vague. La Figure 70 regroupe les évolutions du potentiel de demi-vague en oxydation ( $E_{ox}^{1/2}$ ) et du niveau HOMO de [6]-[12]CPPs. Nous constatons qu'il est de plus en plus difficile d'oxyder les CPPs à mesure que n augmente. Par conséquent, nous observons que le niveau HOMO diminue avec n. Ainsi, la tendance obtenue expérimentalement embrasse celle de l'étude théorique.

Concernant les BCPPs, l'état actuel de la littérature nous permet grâce aux études de voltampérométrie cyclique de seulement entrevoir l'influence de la présence de ponts carbone sur l'orbitale frontière HOMO. Comparons [8]CPP et [4]CdiBuF d'une part, et [10]CPP et [5]CdiBuF d'autre part (*cf.* partie 4.1 pour les structures) qui possèdent huit et dix unités phényles respectivement, Tableau 10. Afin de s'affranchir de l'influence de la chaîne alkyle, nous avons choisi [4]CdiBuF et [5]CdiBuF comme représentants de la famille des CPFs.

Les potentiels d'oxydation et les niveaux HOMO correspondants sont donnés dans le Tableau 10. Dans la suite de cette partie, nous discuterons des deux mêmes effets qu'étudier dans la partie 4.1 :

1. effet de l'agrandissement de la taille des CPFs ([4] → [5]),
2. effet de pontage par des atomes de carbone (CPP → CPF).

Tableau 10 Potentiels  $E^{ox}$ ,  $E_{onset}^{ox}$ , niveaux des HOMO et angles de déplacement  $\omega$  des [8]CPP, [10]CPP, [4]CdiBuF et, [5]CdiBuF. Les potentiels électrochimiques sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) ;  $HOMO = -[4,4 + E_{onset}^{ox}]$  (V vs ECS) dans le  $CH_2Cl_2$  avec  $E_{onset}^{ox}$  potentiel de seuil d'oxydation.

Anneau moléculaire	$E^{ox}$ (V)	$E_{onset}^{ox}$ (V)	HOMO (eV)	$\omega$ (°)
[8]CPP <sup>72</sup>	1,07	0,92	-5,3	9,6
	1,22			
[4]CdiBuF <sup>72</sup>	0,98	0,73	-5,1	8,5
	1,23			
[10]CPP <sup>72</sup>	1,43	1,14	-5,5	8,0
	1,03			
[5]CdiBuF <sup>72</sup>	1,21	0,89	-5,3	6,2
	1,43			

### 1. Effet de la taille du CPF sur le niveau HOMO

Le passage de [4]CdiBuF (- 5,1 eV) à [5]CdiBuF (- 5,3 eV) induit une diminution de 0,2 eV du niveau HOMO. Parallèlement est observé une diminution de l'angle de déplacement ( $\omega$ ([4]CdiBuF) = 8,5° >  $\omega$ ([5]CdiBuF) = 6,2°). La loi établit pour les CPPs par Itami semble se vérifier pour les CPFs : le niveau HOMO diminue quand  $\omega$  diminue.

### 2. Effet du pontage sur le niveau HOMO

[8]CPP et [10]CPP ont des niveaux HOMO évalué par cyclovoltamétrie à - 5,3 et - 5,5 eV tandis que ceux de leurs homologues pontés [4]CdiBuF et [5]CdiBuF sont à - 5,1 et - 5,3 eV respectivement. Ainsi, les études électrochimiques montrent que la présence du pont induit une augmentation de la HOMO de 0,2 eV. Par ailleurs, la présence des ponts abaisse considérablement l'angle de torsion moyen  $\theta$  observé pour les CPFs (16,9° pour [4]CdiBuF et 14,7° pour [5]CdiBuF) en comparaison à leurs homologues non pontés (24,3° pour [8]CPP et 27,3° pour [10]CPP). Cette différence entre les angles de torsion moyen des CPFs et des CPPs est tellement importante que  $\theta$  semble le paramètre principal gouvernant le niveau HOMO (au lieu de  $\omega$  ainsi qu'observé par l'influence de la taille). Ainsi, la présence de ponts induit une forte diminution de la HOMO (ainsi que mis en évidence par les CPPs Figure 69b).

En conclusion de cette partie concernant les propriétés électrochimiques, nous avons vu que la diminution du niveau HOMO avec l'augmentation de la taille de l'anneau observée pour les CPPs se retrouve également pour les CPFs (là aussi, elle est liée à la diminution de l'angle de déplacement  $\omega$ ). En outre, l'aplanissement des unités biphényles grâce au pontage par un

atome de carbone permet un abaissement du niveau énergétique HOMO (lié à la diminution de l'angle  $\omega$ ).

## 4.4 Propriétés photophysiques des CPPs et BCPPs

### 4.4.1 Spectroscopie en solution

Tableau 11 Données photophysiques expérimentales de [5]-[12]CPPs.

$n$	$\lambda_{abs, max} [nm]$ ( $\epsilon [\times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}]$ )	$\lambda_{em,abs} [nm]$	$RQ_f$	$\tau_f [ns]$
5	335 (5,7) <sup>a</sup>	n.f.	n.f.	n.f.
6	340 <sup>b</sup>	n.f.	n.f.	n.f.
7	340 (6,6) <sup>c</sup>	588 <sup>c</sup>	0,006 <sup>c</sup>	3,0 <sup>d</sup>
8	341 (10) <sup>e</sup>	533 <sup>f</sup>	0,08 <sup>f</sup>	17,6 <sup>f</sup>
9	341 (12) <sup>e</sup>	494 <sup>f</sup>	0,3 <sup>f</sup>	10,6 <sup>f</sup>
10	341 (13) <sup>e</sup>	470 <sup>f</sup>	0,47 <sup>f</sup>	6,6 <sup>f</sup>
11	340 (13) <sup>e</sup>	437 ; 458 <sup>f</sup>	0,52 <sup>f</sup>	3,8 <sup>f</sup>
12	339 (14) <sup>e</sup>	428 ; 450 <sup>f</sup>	0,66 <sup>f</sup>	2,7 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , <sup>102</sup> <sup>b</sup> dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , <sup>99</sup> <sup>c</sup> dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , <sup>100</sup> <sup>d</sup> dans le THF <sup>103</sup>, <sup>e</sup> dans le  $\text{CHCl}_3$  <sup>56</sup>, <sup>f</sup> dans le THF, <sup>104</sup>; n.f. non fluorescent.

Les propriétés photophysiques en solution des CPPs ont pu être mises en évidence et notamment celles d'absorption et d'émission, Figure 71. Le Tableau 11 reprend certaines propriétés photophysiques des [5]-[12]CPPs disponibles dans la littérature. Nous étudierons les effets suivants :

1. Effet de la taille des CPPs ([5]-[12]CPP),
2. Effet de la présence et la nature (carbone, soufre) de ponts sur **[8]CPP** et **[10]CPP**.

#### 4.4.1.1 Absorption

a) Évolution des propriétés d'absorption des CPPs en fonction de leur taille

D'après le Tableau 11 et la Figure 71, nous constatons que les spectres d'absorption des [5]-[12]CPPs présentent quatre caractéristiques : (i) une queue de bande aux alentours de 400 nm, (ii) une indépendance à  $n$  de la position de la bande d'absorption principale ( $\lambda_{abs, max} = 348\text{-}350$  nm), (iii) un élargissement de cette bande à mesure que  $n$  augmente et (iv) une diminution du coefficient d'absorption molaire à mesure que  $n$  diminue.

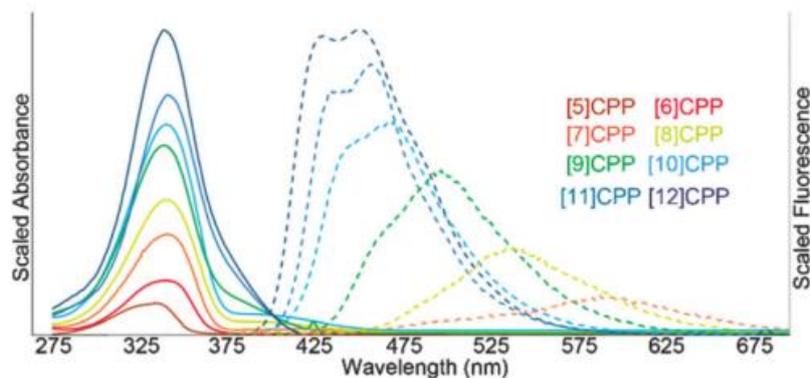


Figure 71 Spectres d'absorption (traits pleins) et de fluorescence (traits pointillés) de [5]-[12]CPPs, reproduit depuis Ref.<sup>96</sup>

Reprenons à présent chacune de ces caractéristiques une par une sur la base des travaux de rationalisation des équipes de Yamago<sup>56</sup>, Itami<sup>97</sup> et Jasti<sup>96</sup> à l'aide de calculs de modélisation moléculaire (TD-DFT).

(i) Queue de bande aux alentours de 400 nm

Les CPPs sont de nature centrosymétrique du fait de leur géométrie cylindrique, c'est-à-dire qu'ils possèdent un centre d'inversion positionné au centre de l'anneau. Comme nous avons pu le voir, les niveaux HOMO et LUMO sont localisés sur l'ensemble du corps  $\pi$ -conjugué (cf. Figure 67).<sup>96</sup> Ainsi, la symétrie des niveaux HOMO et LUMO est maintenue par action du centre d'inversion. Par conséquent, d'après la règle de Laporte qui dit que les transitions électroniques conservant la symétrie sont interdites, la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO est interdite. Les calculs de TD-DFT ont montré une force d'oscillateur nulle de la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO pour les CPPs à n pair et *quasi*-nulle pour les CPPs à n impair (ne possédant pas de centre d'inversion). Cela permet de comprendre pourquoi la queue de bande de **[9]CPP** est plus intense que celle de **[8]CPP** et **[10]CPP**, par exemple (Figure 71).

Expérimentalement, d'après la Figure 71, la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO se traduit par un épaulement de faible intensité de la bande d'absorption ( $\lambda = 380-450$  nm).<sup>56</sup> Par conséquent, il semble qu'en solution la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO ne soit pas totalement interdite. En effet, l'agitation thermique en solution provoque de légères variations asymétriques qui engendrent alors des transitions vibroniques. Ainsi, la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO des [n]CPPs est faiblement autorisée en solution. Nous pouvons remarquer que l'écart HOMO-LUMO augmente (déplacement hypsochrome de l'épaulement) lorsque n augmente, ainsi que prévu par la théorie (Figure 66).

(ii) indépendance à  $n$  de la position de la bande d'absorption principale

Les  $[n]$ CPPs possèdent des couples de niveaux HOMO - 1/HOMO - 2 d'une part et LUMO + 1/LUMO + 2 d'autre part *quasi* dégénérés. La bande principale d'absorption est la combinaison de deux transitions ayant chacune deux contributions. La première transition correspond aux contributions HOMO - 2  $\rightarrow$  LUMO et HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 2 tandis que la seconde transition correspond aux contributions HOMO - 1  $\rightarrow$  LUMO et HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 1. Ainsi, nous constatons que ces transitions mettent en jeu les couples de niveaux énergétiques dégénérés deux à deux (HOMO - 1 et HOMO - 2 d'une part, et, LUMO + 1 et LUMO + 2 d'autre part). Par conséquent, pour la suite de ce paragraphe et pour plus de clarté, nous ferons référence à ces deux transitions comme correspondant à HOMO - 1  $\rightarrow$  LUMO et HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 1.

HOMO - 1 et LUMO + 1 ont des symétries différentes de celles des HOMO et LUMO, notamment, elles ne sont pas délocalisées sur l'ensemble de l'anneau comme illustré sur la Figure 72 en prenant **[8]CPP** comme exemple. Par conséquent, les transitions HOMO - 1  $\rightarrow$  LUMO et HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 1 sont autorisées. La combinaison de ces transitions correspond à la bande d'absorption principale.<sup>97</sup>

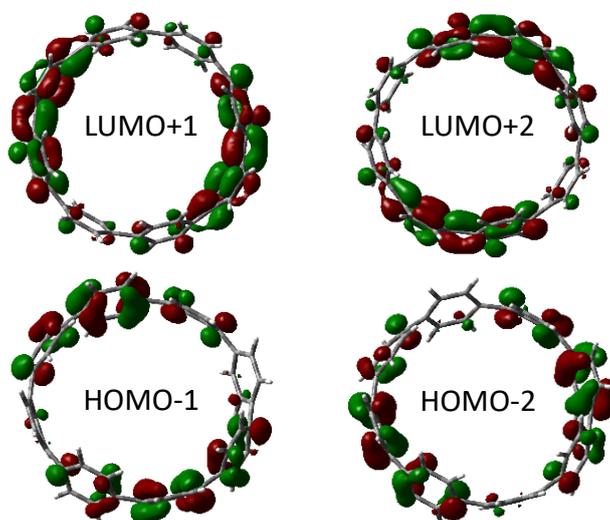


Figure 72 Répartition de la densité électronique des niveaux HOMO-1, HOMO-2, LUMO+1 et LUMO+2 de **[8]CPP** calculé en B3LYP/6-31G(d)

La Figure 73 montre que l'évolution des niveaux HOMO - 1 et LUMO + 1 suit la tendance opposée à l'évolution des niveaux HOMO et LUMO en fonction de la taille du CPP. En effet, contrairement aux niveaux HOMO et LUMO (*cf.* Figure 67), ces orbitales sont localisées de part et d'autre de l'anneau (Figure 72) et donc l'effet de longueur de conjugaison devient prépondérant par rapport à l'influence de  $\omega$  et  $\theta$ . Cette évolution est donc très

similaire à l'évolution des niveaux HOMO et LUMO des LPPs (cf. Figure 66). En outre, nous pouvons remarquer que la position de la bande d'absorption principale ne varie pas avec la taille du CPPs. En fait, comme le montre la Figure 73, à mesure que n augmente, les niveaux HOMO et LUMO + 1 décroissent et les niveaux HOMO - 1 et LUMO augmentent avec les mêmes intensités. Il en résulte que l'énergie des transitions HOMO - 1 → LUMO et HOMO → LUMO + 1 reste constante à mesure que n augmente. Ainsi, la position de bande d'absorption principale est indépendante de n.

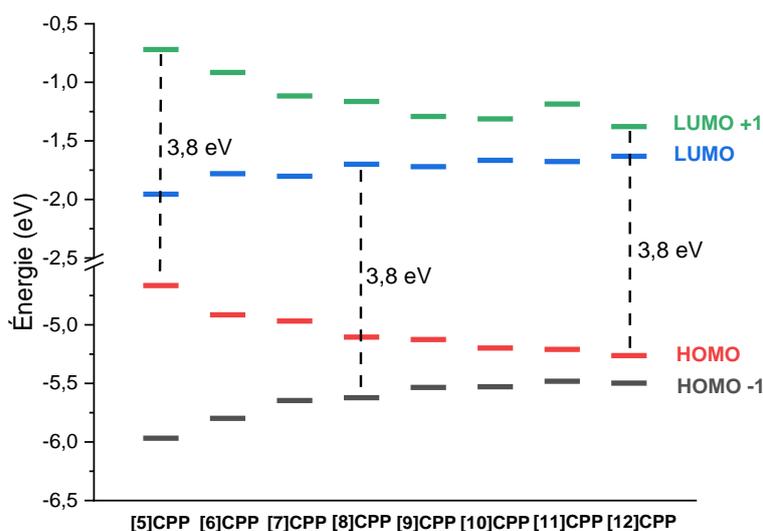


Figure 73 Evolution des niveaux énergétiques HOMO-1, HOMO, LUMO et LUMO+1 calculés en B3LYP/6-31G(d) en fonction de n.<sup>56, 96</sup>

(iii) élargissement de la bande principale d'absorption avec l'augmentation de n

Nous aurions pu nous attendre à une structure fine de la bande d'absorption principale puisque ces systèmes sont rigides du fait de leur géométrie cylindrique et de leur grande contrainte de cycle. Cependant, on distingue un élargissement de la bande d'absorption avec n. Des calculs de TD-DFT ont montré que cette particularité était due à l'existence de multiples conformères à l'état fondamental (variations irrégulières des angles dièdres inter-phényles),<sup>105</sup> d'autant plus nombreux que le nombre d'unités phényles est grand.

(iv) augmentation du coefficient d'absorption molaire avec n

Enfin, une dernière caractéristique concernant les spectres d'absorption est l'augmentation du coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ , Tableau 11) avec n. Ce phénomène est

dû à l'augmentation de la longueur de conjugaison qui provoque une augmentation de la transition du moment dipolaire. Comme nous venons de le voir (Figure 72), HOMO - 1 et LUMO + 1 subissent l'influence de la longueur de conjugaison.<sup>97</sup> La simulation de la différence de densités électroniques entre l'état excité et l'état fondamental est un outil puissant pour appréhender ce phénomène. La densité de transition rend compte du changement de densité orbitalaire au cours de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$ , par exemple. Nous pouvons ainsi tirer un moment dipolaire de transition (Figure 74), nul pour le cas  $S_0 \rightarrow S_1$ .

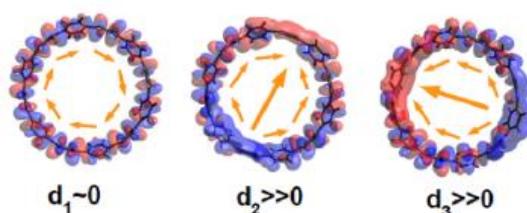


Figure 74 Représentation schématique des densités de transition des états  $S_1$ - $S_3$  de [12]CPP. En bleu sont les valeurs positives et en rouge celles négatives, reproduit depuis Ref.<sup>105</sup>

Par contre les états dégénérés  $S_2$  et  $S_3$  sont optiquement actifs. Comme illustré pour [8]CPP (Figure 72), les fonctions d'onde de ces états présentent deux nœuds des deux côtés opposés de l'anneau. La géométrie cylindrique des CPPs autorise une superposition constructive des dipôles ce qui induit un fort moment dipolaire (et donc une grande force d'oscillateur). De fait, les CPPs interagissent fortement avec la lumière et ont un coefficient d'absorption molaire qui augmente rapidement avec  $n$  (Figure 74).<sup>105</sup>

Pour conclure, nous venons de voir que la position de la bande d'absorption principale est identique pour toute la série des CPPs. En revanche, son allure évolue en fonction de  $n$ . A mesure que  $n$  augmente, on observe :

- un élargissement de la bande d'absorption principale dû à la présence de multiples conformères à l'état fondamental,
- une augmentation du coefficient d'absorption molaire.

Enfin, la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO, bien qu'interdite par la règle de Laporte, est partiellement autorisée en solution du fait de l'agitation thermique permettant certaines transitions vibroniques.

b) Comparaison des propriétés d'absorption des CPPs et BCPPs

Étudions à présent l'évolution des propriétés d'absorption lorsqu'un CPP est ponté par des atomes de carbone<sup>72</sup> ou de soufre.<sup>73</sup> La suite de cette partie sera séparée en trois en reprenant différentes caractéristiques relevées précédemment, c'est-à-dire (i) la présence d'une queue de bande à 400 nm, (ii) la position de la bande d'absorption principale et (iii) son allure. Nous nous baserons pour cela sur les spectres d'absorption rapportés dans la littérature par notre équipe (Figure 75, gauche) et l'équipe de Yamago (Figure 75, droite).

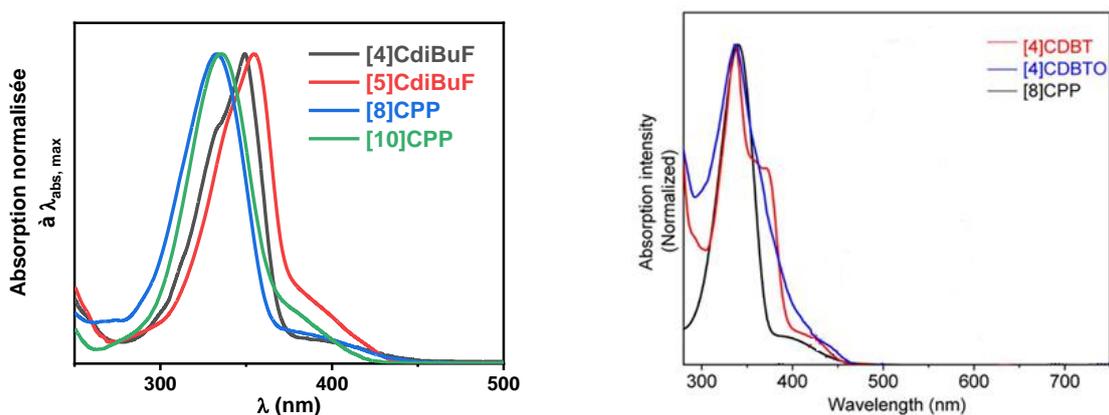


Figure 75 Spectres d'absorption de [4]CdiBuF,<sup>72</sup> [5]CdiBuF,<sup>72</sup> [4]CDBT,<sup>73</sup> [4]CDBTO,<sup>73</sup> [8]CPP<sup>72-73</sup> et [10]CPP.<sup>72</sup> Les spectres de gauche ont été réalisés dans le cyclohexane et les spectres de droite dans le chloroforme.

(i) Queue de bande à 400 nm

L'ensemble des CPPs et BCPPs de la Figure 75 présente une queue de bande à environ 400 nm correspondant à la transition HOMO-LUMO interdite. Il semblerait donc que l'agitation thermique permette aussi dans le cas des BCPPs des transitions vibroniques et ce même pour [5]CdiBuF qui ne possède pas de centre d'inversion. La position de la queue de bande ne semble pas être influencée par la présence de ponts. En fait, d'après les calculs de TD-DFT, les orbitales HOMO et LUMO ne sont pas délocalisées sur les atomes pontants, ainsi, seul le nombre d'unités phényles dans l'anneau régit cette transition.

(ii) Position de la bande d'absorption

Intéressons-nous maintenant à la position de la bande d'absorption et commençons par regarder l'effet de pontage par des atomes de carbone (Figure 75, gauche) en comparant [4]CdiBuF à [8]CPP et [5]CdiBuF à [10]CPP. La bande d'absorption de [4]CdiBuF et [5]CdiBuF est classiquement liée aux transitions HOMO - 1 → LUMO/HOMO → LUMO + 1 et HOMO - 2

→ LUMO/HOMO → LUMO + 2. Ainsi, malgré le pontage par des atomes de carbone, les orbitales mises en jeu sont les mêmes que pour les CPPs. De plus, nous observons un décalage bathochrome d'environ 20 nm de  $\lambda_{\text{abs, max}}$  lors des passages de **[8]CPP** à **[4]CdiBuF** et de **[10]CPP** à **[5]CdiBuF**. Ceci est principalement dû à une contraction de l'écart HOMO/LUMO + 1 (HOMO augmente et LUMO + 1 diminue).

Regardons, à présent, l'effet sur la position de la bande principale d'absorption lorsque **[8]CPP** est ponté par des atomes de soufre. **[4]CBDT** et **[4]CDBTO** présentent la  $\lambda_{\text{abs, max}}$  que **[8]CPP** ( $\lambda_{\text{abs, max}} = 337$  nm). Pour **[4]CDBTO** ce sont les mêmes orbitales moléculaires qui sont mises en jeu que pour **[8]CPP** tandis que pour **[4]CBDT** ce n'est pas le cas. En effet, pour **[4]CBDT**, ce maximum d'absorption est lié à la transition HOMO - 4 → LUMO. En fait, les calculs de TD-DFT montrent que les atomes de soufre participent dans certaines orbitales moléculaires contrairement à **[4]CDBTO** expliquant le changement des orbitales moléculaires mises en jeu. Ainsi, il se pourrait qu'en fonction de la nature du pontage, les orbitales mises en jeu dans la bande d'absorption à plus basse énergie changent (sans forcément modifier la longueur d'onde d'absorption).

### (iii) Structuration de la bande principale d'absorption

D'autre part, nous pouvons noter une structuration de la bande d'absorption principale pour les cas de **[4]CdiBuF** ( $\lambda_{\text{abs1}} = 334$  nm et  $\lambda_{\text{abs2}} = 349$  nm) et **[4]CBDT** ( $\lambda_{\text{abs1}} = 337$  nm et  $\lambda_{\text{abs2}} = 370$  nm) par rapport à **[8]CPP** ( $\lambda = 333$  nm, Figure 75 gauche, et  $\lambda = 337$  nm, Figure 75 droite). Pour le cas de **[4]CBDT**, la bande à 337 nm est principalement gouvernée par la transition HOMO - 4 → LUMO et la bande à 370 nm par les transitions HOMO - 1 → LUMO et HOMO → LUMO + 1. Le pontage par des atomes de soufre non substitués structure la bande d'absorption principale du fait de la contribution des atomes de soufre dans l'orbitale moléculaire HOMO - 4. Pour le cas de **[4]CdiBuF**, la TD-DFT montre que la transition à 334 nm correspond aux contributions HOMO - 2 → LUMO et HOMO → LUMO + 2 tandis que la transition à 349 nm correspond aux contributions HOMO - 1 → LUMO et HOMO → LUMO + 1. En fait, cette structuration de la bande montre une perte de la dégénérescence des couples HOMO - 1 / HOMO - 2 et/ou LUMO + 1 / LUMO + 2. La raison de la perte de dégénérescence est encore floue mais nous pouvons malgré tout émettre une hypothèse. La perte de dégénérescence des couples HOMO - 1 / HOMO - 2 et/ou LUMO + 1 / LUMO + 2, qui conduisent

à la structuration de la bande, pourrait être due à la dissymétrie de **[4]CdiBuF** qui présente une forme ellipsoïdale ( $\gamma$  plus ou moins élevé en fonction de l'unité considérée).

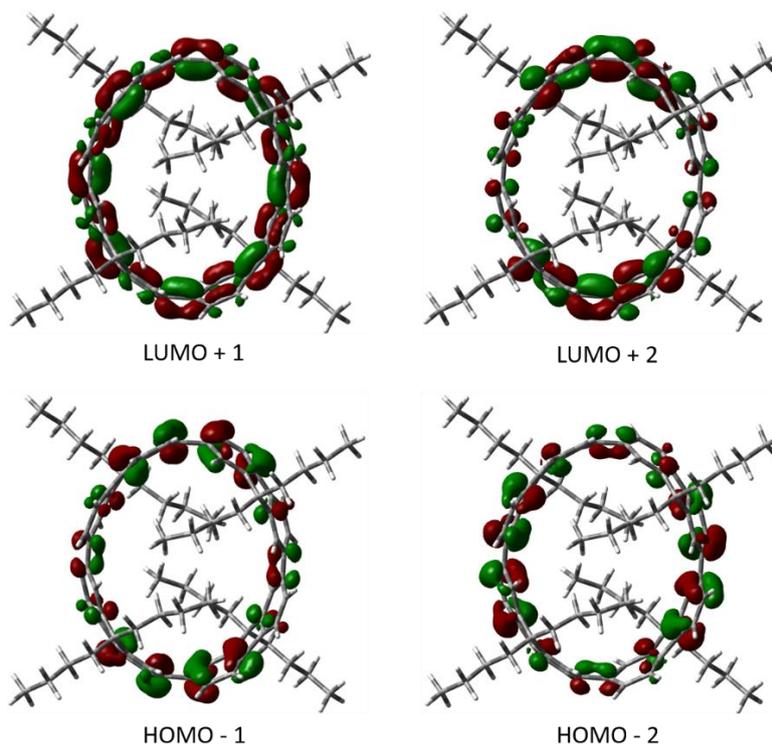


Figure 76 Répartition de la densité électronique des niveaux HOMO - 1, HOMO - 2, LUMO + 1 et LUMO + 2 de **[4]CdiBuF** calculé en B3LYP/6-31G(d).

L'étude de TD-DFT montre, d'une part, que, les orbitales HOMO - 1 et HOMO - 2 n'étant pas réparties au même endroit sur la molécule, HOMO - 1 est plutôt localisée sur les fluorènes les plus courbés ( $\gamma$  moins élevé) tandis que HOMO - 2 sur les moins courbés ( $\gamma$  plus élevé), et, d'autre part, que LUMO + 1 est répartie sur l'ensemble de l'anneau tandis que LUMO + 2 sur les fluorènes les plus courbés, Figure 76. Par conséquent, les niveaux HOMO - 1 et HOMO - 2, d'une part, et LUMO + 1 et LUMO + 2, d'autre part, ne possèdent pas les mêmes énergies et donc ne sont plus dégénérés deux à deux.

Pour conclure, nous venons de voir que le pontage de CPPs affectait leurs propriétés d'absorption et que la nature du pont elle-même importe également. Le pontage par des atomes de carbone induit un déplacement de la bande d'absorption tandis le pontage par des atomes de soufres n'en modifie pas la position. En revanche, nous avons vu que les atomes de soufre peuvent participer dans certaines orbitales moléculaires modifiant ainsi les orbitales mises en jeu dans la transition.

#### 4.4.1.2 Emission

Pour conclure cette partie liée à la photophysique, nous allons présenter les propriétés d'émission des CPPs et BCPPs. En plus des deux effets étudiés précédemment (effet de taille des CPPs et effet de la présence et nature des ponts), nous étudierons l'effet de la taille des CPFs sur les propriétés d'émission.

c) Evolution des propriétés d'émission des [n]CPPs en fonction de leur taille

Au regard de la Figure 71 et du Tableau 11, on constate avec la diminution de  $n$  :

- (i) Un décalage bathochrome de la bande d'émission,
- (ii) Une forte diminution du rendement quantique de fluorescence ( $RQ_f$ ),
- (iii) Une perte progressive de la structure vibronique,
- (iv) Une augmentation du temps de vie de fluorescence ( $\tau_f$ ) pour  $n \geq 8$ .

Ces phénomènes d'émission sont plus complexes à appréhender que ceux d'absorption si bien que plusieurs études théoriques ont été rapportées afin de les élucider.<sup>96, 98, 104-107</sup> Nous avons choisi de nous appuyer principalement sur le travail de Tretiak en collaboration avec Jasti, pour proposer une explication de ces différents phénomènes.<sup>96, 105</sup>

D'après la règle de Kasha,<sup>108</sup> la fluorescence se produit depuis l'état excité de plus basse énergie  $S_1$  vers l'état fondamental  $S_0$ . Cependant, nous avons vu que l'état  $S_1$  est optiquement inactif. Grâce à des simulations dynamiques d'états excités, les auteurs ont montré que les états  $S_2$  et  $S_3$  se réarrangent par couplage vibronique à l'échelle de la femtoseconde (bien plus rapide que la fluorescence de l'ordre de la nanoseconde) vers un état de plus basse énergie  $S_1'$ . Pour  $n \geq 8$ , à l'état excité  $S_1'$ , la délocalisation de la fonction d'onde n'est pas complète du fait d'un aplatissement partiel (*i.e.*  $\theta$  et  $\omega$  diminuent localement) sur environ cinq unités phényles de l'anneau. La géométrie de l'état excité permet ainsi un piégeage de la fonction d'onde, Figure 77. Ainsi l'état  $S_1'$  possède une symétrie différente de  $S_0$  par conséquent la transition  $S_1' \rightarrow S_0$  est autorisée. Cette localisation de la fonction d'onde induit un fort moment dipolaire (*cf.* Figure 74) qui augmente de plus en plus à mesure que  $n$  augmente (puisque localisée sur environ cinq unités phényles). C'est cette évolution qui explique les hauts rendements quantiques pour les CPPs les plus grands.

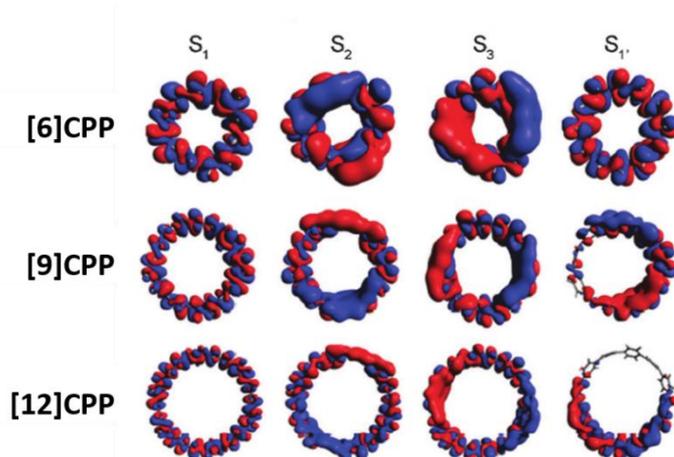


Figure 77 Représentation schématique des densités de transition des états  $S_{1-3}$  et  $S_{1'}$  pour [6]CPP, [9]CPP et [12]CPP. En bleu sont les valeurs positives et en rouge celles négatives, reproduit depuis Ref.<sup>105</sup>

Pour les [n]CPPs les plus petits,  $n \leq 7$ , l'aplanissement partiel de la géométrie à l'état excité  $S_{1'}$  n'est plus possible car les petits anneaux présentent des contraintes de cycle trop élevées. Par conséquent, la fonction d'onde ne peut plus être piégée ce qui induit une chute du moment dipolaire de transition et donc une perte de fluorescence. À mesure que  $n$  diminue, la contrainte de cycle augmente ce qui se traduit par une diminution de l'angle de torsion  $\theta$  soit un meilleur alignement des unités phényles (donc une augmentation de la conjugaison par alignement des orbitales  $\pi$ ). Ainsi, l'état  $S_{1'}$  est stabilisé (augmentation de la délocalisation de la fonction d'onde) donc l'énergie de transition  $S_{1'} \rightarrow S_0$  diminue. D'un point de vue expérimental ce phénomène se traduit par un décalage bathochrome de la bande d'émission avec la diminution de  $n$ .

La perte de la structuration de la bande d'émission est attribuée à un plus fort couplage vibronique. La plus forte courbure ( $\omega$ ) des petits CPPs induit une augmentation du couplage vibronique et donc une augmentation du nombre de modes vibrationnels couplés. Ceci contribue ainsi à un élargissement de la bande d'émission et à une perte de sa structuration.<sup>105</sup>

Les temps de vie radiatifs peuvent être simulés et reliés à la force d'oscillateur de la transition émissive. Les énergies de transition ( $E$ ) et les forces d'oscillateur ( $f$ ) associées permettent d'évaluer le temps de vie radiatif  $\tau$  suivant :

$$\tau = \frac{\hbar^4 \times c^3}{2rE^2f}$$

avec  $r$  l'indice de réfraction du solvant,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\hbar$  la constante de Planck réduite.<sup>105</sup>

Bien que le calcul sous-estime le temps de vie radiatif par un facteur 2-3 par rapport à  $\tau_f$  mesuré expérimentalement, ils suivent tous deux la même tendance. Ainsi, d'après la formule, le temps de vie radiatif est d'autant plus long que la force d'oscillateur est faible.

Tableau 12 Temps de vie de fluorescence expérimental et temps de vie radiatif calculé des [n]CPPs associés à la force d'oscillateur de la transition énergétique  $S_1 \rightarrow S_0$  correspondante.<sup>105</sup>

<i>n</i>	$\tau_f$ expérimental (ns)	Temps de vie radiatif calculé (ns)	Force d'oscillateur
8	17,6	5,63	0,44
9	10,6	2,53	0,89
10	6,6	1,79	1,20
11	3,8	1,44	1,45
12	2,7	1,22	1,67

Pour conclure, nous avons vu que la fluorescence des CPPs est issue d'un état  $S_1'$ , accessible par couplage vibronique des états  $S_2$  et  $S_3$ . Cet état est localement aplani et subit l'influence de  $\theta$  : plus  $n$  diminue plus  $\theta$  diminue plus  $S_1'$  est stabilisé donc plus l'énergie de transition  $S_1' \rightarrow S_0$  diminue. Ainsi l'écart énergétique  $S_1'-S_0$  diminue avec la diminution de  $n$ . On observe ainsi un déplacement bathochrome de la bande d'émission à mesure que  $n$  diminue. D'autre part, quand  $\omega$  croît le couplage vibronique diminue se traduisant par une perte de structuration et un élargissement de la bande d'émission à mesure que  $n$  diminue. Enfin, nous avons vu que pour  $n \geq 8$  le rendement quantique de fluorescence augmente et le temps de vie de fluorescence diminue. Cette évolution est liée à une augmentation de la force d'oscillateur de la transition  $S_1' \rightarrow S_0$ .

d) Comparaison des propriétés d'émission des CPPs et BCPPs

Tableau 13 Propriétés d'émission en solution de [4]CdiBuF, [5]CdiBuF, [4]CDBT, [4]CDBTO, [8]CPP et [10]CPP

Anneau moléculaire	$\lambda_{em}$ (nm)	$RQ_f$	$\tau_f$ (ns)
[4]CdiBuF <sup>72</sup>	515	0,21	3,0 (10 %) ; 8,4 (90 %)
[4]CDBT <sup>73</sup>	510	0,21	–
[4]CDBTO <sup>73</sup>	429 ; 529	0,41	–
[8]CPP	530 <sup>72</sup> ; 533 <sup>55</sup>	0,25 <sup>72</sup> ; 0,08 <sup>104</sup>	3,0 <sup>72</sup> ; 10,6 <sup>72</sup>
[5]CdiBuF <sup>72</sup>	440 ; 466	0,61	1,4 (7 %) ; 4,3 (93 %)
[10]CPP <sup>72</sup>	440 ; 464	0,59	3,9

Étudions à présent l'évolution des propriétés d'émission lorsqu'un CPP est ponté par

des atomes de carbone<sup>72</sup> ou de soufre.<sup>73</sup> La Figure 78 et le Tableau 13 présentent les différentes propriétés d'émission en solution de **[4]CdiBuF**, **[5]CdiBuF**, **[4]CDBT**, **[4]CDBTO**, **[8]CPP** et **[10]CPP**.

Commençons par comparer **[4]CdiBuF**, **[4]CDBT**, **[4]CDBTO** et **[8]CPP** possédant tous huit unités phényles. Ponter **[8]CPP** ( $\lambda_{em, max} = 530$  nm) par des atomes de carbone (**[4]CdiBuF**,  $\lambda_{em, max} = 515$  nm) induit un déplacement hypsochrome de 15 nm de la bande d'émission mais ne modifie ni  $\tau_f$  ni  $RQ_f$ . À ce jour, aucune explication relative au déplacement hypsochrome n'a pu être proposée. Nous exposerons notre hypothèse dans le chapitre 4 lorsque nous aborderons les propriétés d'émission des anneaux de carbazole en solution.

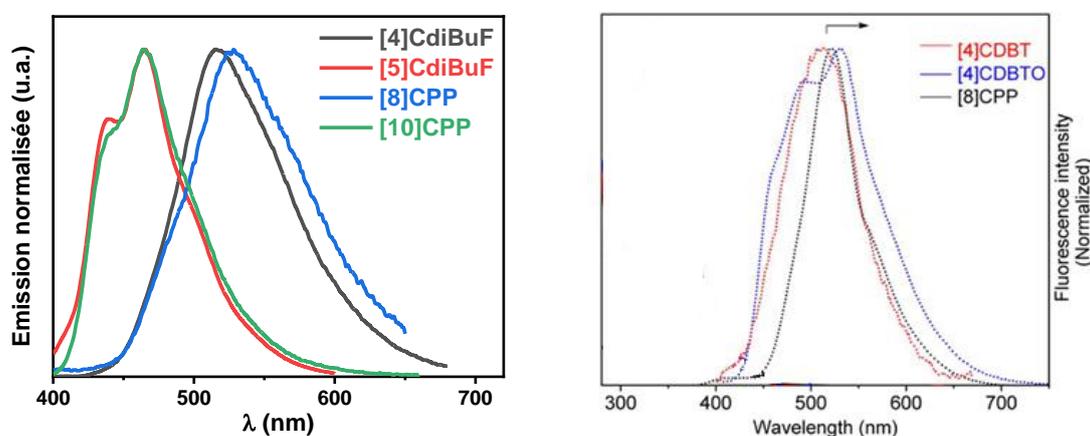


Figure 78 Spectres d'émission de **[4]CdiBuF**, **[5]CdiBuF**, **[4]CDBT**, **[4]CDBTO**, **[8]CPP** et **[10]CPP**. Les spectres de gauche ont été réalisés dans le cyclohexane<sup>72</sup> et les spectres de droite dans le chloroforme, reproduit depuis Ref.<sup>73</sup>

Par contre, la présence d'atomes de soufre comme ponts (**[8]CPP** vs **[4]CDBT**) induit non seulement un déplacement hypsochrome de 20 nm mais également une augmentation par un facteur d'un peu plus de 2 du  $RQ_f$ . Lorsque les ponts sont des  $SO_2$  (**[8]CPP** vs **[4]CDBTO**), nous ne notons pas de déplacement de  $\lambda_{em, max}$  mais une structuration de la bande avec l'apparition d'une seconde bande à 429 nm. D'autre part, nous observons une plus forte augmentation du  $RQ_f$  (par un facteur 5). Concernant la rationalisation des propriétés d'émission de **[4]CDBT** et **[4]CDBTO**, les auteurs postulent que l'augmentation du  $RQ_f$  par rapport à **[8]CPP** pourrait être liée à une structure plus rigide, due à la présence des atomes de soufre, qui réduirait la perte d'énergie par vibration (conversion interne).<sup>73</sup>

Pour conclure sur l'effet de pontage sur les propriétés d'émission, nous avons vu que

le pontage de [8]CPP par des atomes de soufre ([4]CDBT et [4]CDBTO) induit une augmentation du  $RQ_f$  (moins de conversion interne) tandis que le pontage par des atomes de carbone ne modifie pas le  $RQ_f$ . Nous proposerons une explication à ce phénomène dans le chapitre 4 lorsque nous discuterons des propriétés d'émission en solution des anneaux de carbazole.

#### 4.4.2 Spectroscopie à l'état solide

Tableau 14 Propriétés d'émission (a) à l'état solide et (b) en solution dans le chloroforme de [9]CPP, [12]CPP, [4]CdiEtF et [4]CdiPrF

Anneau moléculaire		$\lambda_{em}$ (nm)	$RQ_f$	$\tau_f$ (ns)
[9]CPP <sup>97</sup>	CHCl <sub>3</sub>	494	0,73	10,6
	Cristal	∅	0,17	∅
[12]CPP <sup>97</sup>	CHCl <sub>3</sub>	426 ; 450	0,89	2,2
	Cristal	∅	0,24	∅
[4]CdiEtF <sup>16</sup> ( $\lambda_{exc} = 310$ nm)	THF	487	0,28	7,1 (98%) ; 1,4 (2 %)
	Film	503	0,12	∅
[4]CdiPrF <sup>70</sup> ( $\lambda_{exc} = 379$ nm)	THF	512	0,45	7,7
	Film	512	0,48	10,4

L'étude des propriétés photophysiques de fluorophores à l'état solide est un point central en optoélectronique organique. En effet, dans tous les dispositifs tels que les diodes électroluminescentes, transistors à effet de champs à émission de lumière, lasers organiques ou encore capteurs fluorescents organiques, ce sont surtout les propriétés d'émission, et plus particulièrement celles à l'état solide, qui sont d'intérêts.<sup>109</sup>

Du fait de la compréhension des propriétés photophysiques en solution relativement récente et partielle, encore très peu d'études des propriétés photophysiques à l'état solide des CPPs et BCPPs sont rapportées. Le Tableau 14 regroupe les propriétés d'émission à l'état solide des [n]CPPs et [n]CPFs disponibles dans la littérature.

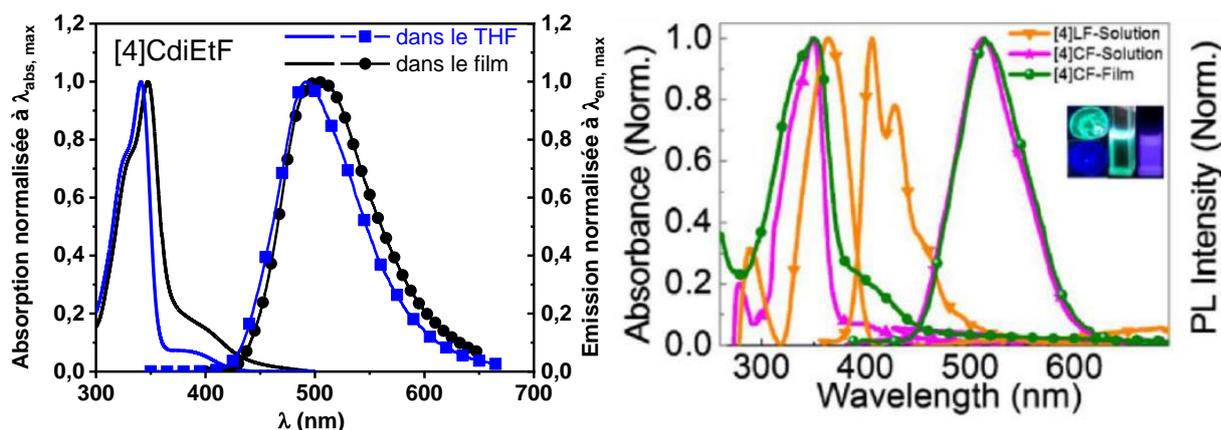


Figure 79 Spectres d'absorption et d'émission en solution et à l'état solide de **[4]CdiEtF**<sup>16</sup>, **[4]CdiPrF** et **[4]LdiPrF** (reproduit depuis Ref).<sup>70</sup>

Comme nous pouvons le voir dans la Figure 79, l'allure générale des spectres d'absorption et d'émission n'est que très peu impactée par le passage de la solution à l'état solide. Notons seulement un léger déplacement bathochrome d'une dizaine de nanomètres des bandes d'absorption et d'émission pour **[4]CdiEtF**. Cette similarité entre les spectres en solution et en film est tout à fait remarquable et semble être spécifique aux anneaux moléculaires. En effet, pour leurs homologues linéaires, on observe un fort déplacement bathochrome de la bande d'émission. Par exemple, le passage de la solution à l'état solide du **[4]LdiEtF** provoque un déplacement bathochrome supérieur à 50 nm. Ceci est dû à l'empilement  $\pi$ - $\pi$  favorisé par leur géométrie plane.<sup>16</sup> La stabilité des fluorophores à l'état solide (particulièrement émetteur de lumière bleue) a beaucoup été étudiée dans les années 2000.<sup>23-24, 110</sup> Une seule étude a été rapporté dans la littérature par notre équipe.<sup>71</sup>

Lors du passage de solution à état solide (cristal ou film, faute d'études homogènes), les rendements quantiques de fluorescence de **[9]CPP** et **[12]CPP** sont divisés par environ 4, celui de **[4]CdiEtF** par seulement 2 et celui de **[4]CdiPrF** reste inchangé. Ainsi, nous constatons l'effet bénéfique de la présence de ponts au sein de CPPs car les CPFs offrent une meilleure sauvegarde des propriétés d'émission (en limitant l'impact de l'empilement) que les CPPs. De plus, dans le cas des CPFs, la longueur des chaînes alkyles semble également avoir son rôle à jouer dans la limitation des pertes des propriétés d'émission. En effet, **[4]CdiEtF** possède un  $RQ_f$  de 0,12 et **[4]CdiPrF** de 0,48, ainsi, on observe une augmentation du  $RQ_f$  en allongeant la chaîne alkyle. Malgré tout, des études complémentaires avec des BCPPs ayant des ponts différents (par exemple soufre ou azote) nous permettraient de mieux généraliser l'impact de la présence des ponts sur les propriétés photophysiques à l'état solide.

Pour conclure, nous venons de voir que les propriétés d'émission des CPPs et BCPPs étaient peu impactées par le passage de la solution à l'état solide. Ceci est probablement dû à leur géométrie cylindrique qui limite l'empilement  $\pi$ - $\pi$ . D'autre part, la présence de ponts dans les BCPPs permet une meilleure conservation des propriétés d'émission lors du passage à l'état solide due à la rigidification des systèmes par rapport aux CPPs. Enfin, pour le cas des CPFs, nous avons vu que la présence de pont et la longueur des chaînes alkyles portées par les ponts carbonés peuvent limiter les interactions  $\pi$ - $\pi$  à l'état solide aidant ainsi à une meilleure sauvegarde des propriétés émissives.

#### 4.5 Propriétés de transport de charges de [5]-[12]CPPs

Lorsque l'on envisage l'incorporation de semi-conducteurs organiques dans des dispositifs d'électronique organique, l'empilement à l'état solide et le transport de charge intrinsèque sont déterminants. D'autre part, les interactions  $\pi$ - $\pi$  radiales rappellent celles des fullerènes et CNTs suggérant ainsi de potentielles applications des anneaux moléculaires en tant que transporteurs de charges en électronique organique.

En 2019, Jasti *et al.* rapportent une étude théorique sur l'effet de l'arrangement structural (structures cristallographiques expérimentales) sur les propriétés de transport de charges (modélisées) en fonction de la taille des CPPs (étude de [5]-[12]CPPs) et tentent ainsi d'établir une relation structure-propriété.<sup>111</sup> Comme nous pouvons le voir dans la Figure 80, les [5]-[12]CPPs adoptent un empilement en chevrons. Cet empilement est étonnamment similaire à celui observé pour de nombreux autres semi-conducteurs organiques.<sup>112-113</sup> Il est particulièrement intéressant car les interactions  $\pi$ - $\pi$  sont seulement observées suivant les directions latérales, Figure 80. De plus, la géométrie cylindrique des CPPs permet de réduire fortement les possibilités de défauts et de piégeages de charges à l'état solide contrairement à leurs homologues linéaires. Ces observations font des CPPs d'excellents candidats pour des applications en électronique organique.

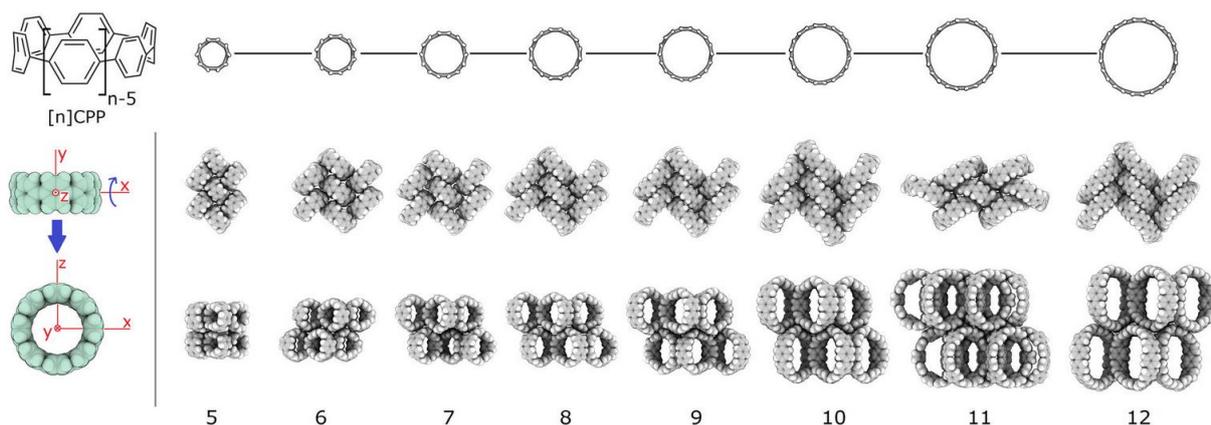


Figure 80 (haut) Structure moléculaire et (milieu et bas) empilement à l'état solide de [5]-[12]CPPs dans différentes directions cristallographiques, reproduit depuis ref.<sup>111</sup>

Un point central en électronique organique concerne le transport de charge. En effet, la mobilité des charges est un point critique pour les semi-conducteurs organiques puisqu'elle est, en grande partie, responsable des performances des dispositifs.

Afin d'analyser les propriétés de transport de charges de [5]-[12]CPPs et comprendre leurs propriétés électroniques intrinsèques, Jasti *et al.* ont simulé par TD-DFT et la méthode de dynamique moléculaire, à partir des structures cristallographiques, les paramètres de transport tels que l'énergie de réorganisation ( $\lambda_r$ ), le couplage électronique et le désordre énergétique. Ils montrent ainsi que la mobilité intrinsèque ( $\mu$ ) des CPPs est très largement contrôlée par  $\lambda_r$ ,<sup>111</sup> c'est pourquoi les deux autres paramètres ne seront pas discutés ici.

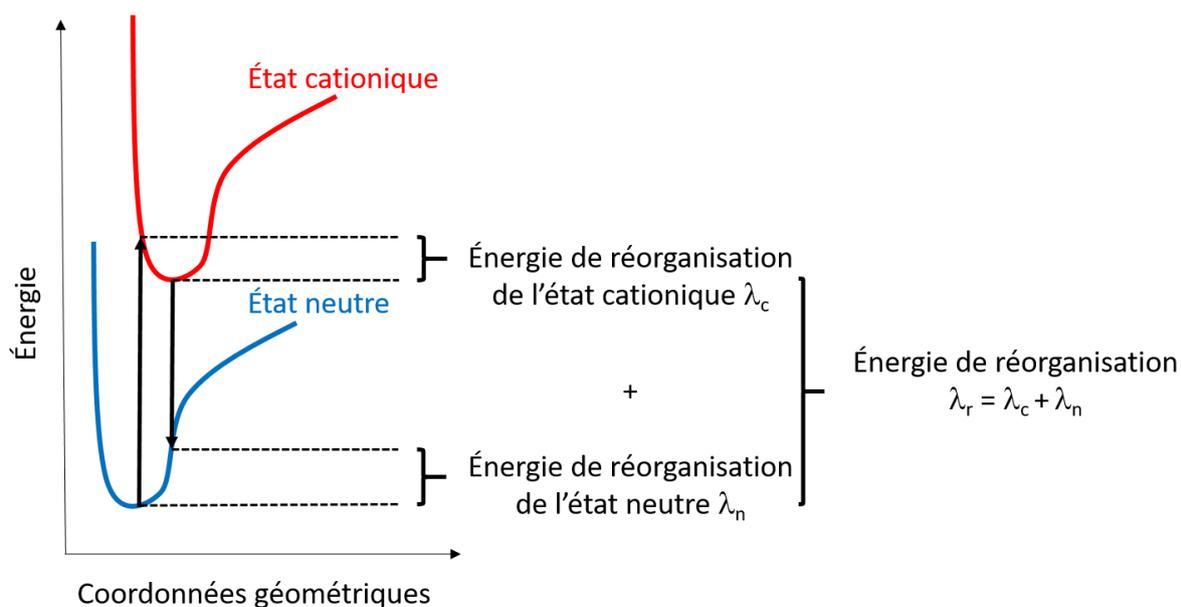


Figure 81 Représentation schématique du calcul de l'énergie de réorganisation  $\lambda_r$ .

L'énergie de réorganisation correspond à la somme de l'énergie perdue par le radical cation lors de son changement de géométrie après que la molécule à l'état neutre ait donné un électron ( $\lambda_c$ ) et l'énergie perdue par la molécule neutre lors de son changement de géométrie après que le cation ait gagné un électron ( $\lambda_n$ ), Figure 81. Typiquement, plus  $\lambda_r$  est faible plus les mobilités sont élevées.  $\lambda_r$  a été calculée par TD-DFT en B3LYP/6-311G(d,p) pour chaque CPP sur une molécule isolée depuis leur structure cristalline (les angles de torsion  $\theta$  ont été contraints aux valeurs déterminées par l'étude des cristaux par diffraction des rayons X). Les auteurs montrent une dépendance de  $\lambda_r$  en  $n^{-1}$ . La diminution de  $\lambda_r$  lorsque  $n$  augmente pourrait être liée soit à la délocalisation des charges plus importante dans les grands CPPs soit à la perte de rigidité structurelle. **[12]CPP** présente une  $\lambda_r$  de 173 meV, les meilleurs matériaux organiques possédant une  $\lambda_r$  entre 100 et 150 meV.<sup>111</sup>

Les auteurs ont ensuite étudié finement ces systèmes afin de discriminer qui, de la délocalisation des charges ou de la perte de rigidité, est responsable de la diminution de  $\lambda_r$  pour les grands CPPs. Ils montrent que la diminution de l'énergie de réorganisation est particulièrement liée à la délocalisation des charges. Cette dépendance à la délocalisation des charges est aussi en accord avec ce qui a pu être vu de manière expérimentale. Les études par spectroscopie RMN des CPPs et RPE des radicaux cations des [5]-[10] et [12]CPPs ont également permis de mettre en évidence la délocalisation des charges sur tout le corps  $\pi$ -conjugué.<sup>114-115</sup>

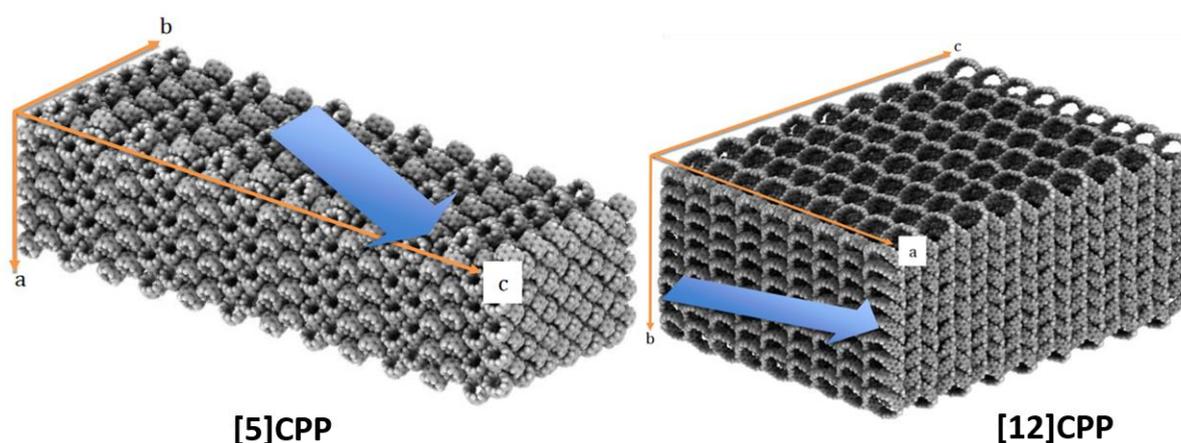


Figure 82 Directions de la mobilité maximale en trous de [5]CPP et [12]CPP, reproduit depuis la ref.<sup>111</sup>

Enfin, les auteurs ont utilisé la méthode de Monte Carlo, qui est une technique probabiliste, pour simuler les mobilités de trous  $\mu_{h^+}$  dans les trois directions de l'espace. Ainsi,

ils montrent que  $\mu_{h^+}$  augmente avec  $n^4$ . **[5]CPP** présente une mobilité maximale en trou de  $7,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  tandis que **[12]CPP** présente une mobilité maximale de  $1,83 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  suivant les directions indiquées par une flèche bleue dans la Figure 82.

En 2016, l'équipe de Pérez-Jiménez rapporte une étude théorique dans laquelle les auteurs s'intéressent aux énergies de réorganisation pour les radicaux cations et anions.<sup>116</sup> Cependant, ils ne rapportent pas de mobilités en trous et électrons.

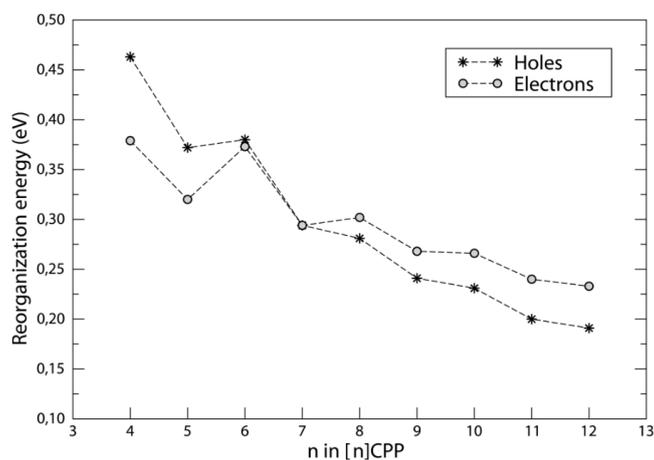


Figure 83 Valeurs calculées pour les énergies de réorganisation pour les trous et électrons, reproduit depuis Ref<sup>116</sup>

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 83, l'évolution de  $\lambda_r$  suit la même tendance que celle obtenue par Jasti *et al.* D'autre part, l'évolution de l'énergie de réorganisation en électron suit la même tendance que celle des trous. Cette observation mène à l'hypothèse que les CPPs pourraient aussi avoir des mobilités intrinsèques en électrons semblables à celles des trous (caractère ambipolaire, très recherché dans le domaine).

Au démarrage de cette thèse, seule une valeur expérimentale de mobilité d'un anneau moléculaire avait été rapportée.<sup>77</sup> Un dérivé de **[10]CPP** fonctionnalisé par quatre chaînes butoxy (**[10]CPP(OBu)<sub>4</sub>**) a été incorporé dans un dispositif de type SCLC. Une mobilité d'électrons de  $4,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a pu être extraite. Cette valeur paraît peu élevée compte tenu des études théoriques présentées ci-dessus. Afin de comprendre cette faible mobilité, plusieurs paramètres doivent être pris en compte. En effet, comme nous l'avons vu, les mobilités intrinsèques dépendent de l'arrangement moléculaire à l'état solide. Ainsi, l'ajout de chaînes quatre butoxy modifie l'empilement de **[10]CPP**. Par conséquent, l'énergie de réorganisation est probablement différente ce qui affecte directement la mobilité intrinsèque. D'autre part, la mobilité extrinsèque (mobilité expérimentalement extraite) nécessite une

force motrice (énergie d'extraction). Celle-ci peut dépendre de différents facteurs tels que le désordre dynamique, l'environnement électrostatique ou encore des conditions externes comme la température ou le circuit électrique externe.<sup>117</sup>

Pour résumé, l'étude théorique réalisée par Jasti *et al.* en 2019 montre pour la première fois le réel potentiel des CPPs (et des anneaux moléculaires) comme matériaux transporteurs de charge. Leur arrangement moléculaire en chevrons additionné à leur géométrie cylindrique favorisent le transport de charge latéral et diminuent la probabilité de génération de défauts et/ou de piégeages de charges. D'autre part, la diminution de l'énergie de réorganisation  $\lambda_r$  à mesure que  $n$  augmente permet aux [5]-[12]CPPs de présenter de très hautes mobilités intrinsèques. Ils montrent ainsi qu'à partir de  $n > 10$ , les CPPs possèdent une mobilité intrinsèque en trous supérieure à  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cependant, il apparaît très surprenant qu'aucun groupe n'ait encore mesuré de mobilités expérimentales des CPPs, tout particulièrement si théoriquement de si hautes valeurs sont atteignables.

Nous venons de voir que les CPPs et BCPPs possèdent des propriétés d'émission (partie 4.4.2) et de transport de charges à l'état solide intéressantes qui pourraient en faire de bons candidats pour l'optoélectronique organique. Toutefois, les OLEDs fluorescentes dites de première génération sont beaucoup moins étudiées aujourd'hui car elles possèdent des efficacités quantiques externes faibles. Utiliser les anneaux en tant qu'émetteurs pour ce type d'application ne revêt qu'un intérêt très limité. Les OLEDs fluorescentes émettrices de lumière violette restent cependant très recherchées mais les CPPs et BCPPs semblent être plutôt des émetteurs bleus ou verts. Avant le début de cette thèse, un seul exemple relatait l'incorporation d'anneaux moléculaires dans des dispositifs organiques, deux si on compte l'exemple en SCLC présenté ci-dessus plus considéré comme une caractérisation électrique plutôt qu'une réelle application.

Fin 2015, l'équipe de Huang rapporte l'incorporation de **[4]CdiPrF** en tant que couche émissive dans une OLED fluorescente.<sup>70</sup> L'architecture de l'OLED est la suivante : ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/ **[4]CdiPrF** (60 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (80 nm). Les couches de PEDOT:PSS et TPBI sont utilisées comme couches de transport de trous et d'électrons respectivement. Le spectre d'électroluminescence de l'OLED montre un maximum dans le vert à 508 nm avec des coordonnées chromatiques de (0,25 ; 0,52) pour une tension de seuil de 5,38 V. Cette tension de seuil relativement élevée rend compte d'une mauvaise injection de

charge dans la couche émissive. D'autre part, le spectre d'électroluminescence se superpose au spectre de photoluminescence ce qui montre que l'émission provient uniquement de la couche émissive. C'est un point important dans le domaine qui montre la stabilité de l'émission sous l'effet d'un champ électrique et que les états excités générés sont similaires quelle que soit l'origine de l'excitation (électroluminescence ou photoluminescence). L'OLED présente une luminance maximale de  $878 \text{ cd.cm}^{-2}$  à 10 V avec une efficacité lumineuse de  $0,83 \text{ cd.A}^{-1}$ . En résumé, les performances sont certes modérées par rapport aux OLEDs fluorescentes les plus performantes (EQE supérieur à 5%) mais font office de référence pour l'incorporation d'anneaux moléculaires dans ce type de dispositif.

Pour conclure, dans ce chapitre bibliographique, j'ai souhaité présenter le sujet des anneaux moléculaires d'une manière précise plutôt que de développer un catalogue d'exemples. Dans la chimie des anneaux, deux points sont cruciaux : leur synthèse et la compréhension de leurs propriétés singulières. J'ai choisi de développer ces deux aspects précisément pour permettre aux lecteurs de positionner mes travaux au regard des connaissances actuelles. Ce chapitre nous servira également de base à la compréhension des phénomènes qui seront décrits dans le chapitre suivant. Ce travail servira également de base à la rédaction future d'un 'feature article' traitant des BCPPs. Enfin, nous avons vu que les anneaux n'avaient quasiment jamais été incorporés dans des dispositifs d'électronique organique (un seul exemple rapporté). Ce fait a fortement motivé mes travaux de thèse qui se sont donc centrés, en partie, sur des matériaux fonctionnels construits sur des squelettes d'anneaux moléculaires de carbazole afin d'étudier pour la première fois le transport de charges de ce type de structures.

## 5 Références

1. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., *Nature* **1985**, *318* (6042), 162-163.
2. Kroto, H. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31* (2), 111-129.
3. Iijima, S., *Nature* **1991**, *354* (6348), 56-58.
4. Stępień, M.; Majewski, M. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 86-116.
5. Lu, D.; Huang, Q.; Wang, S.; Wang, J.; Huang, P.; Du, P., *Front. Chem.* **2019**, *7*, 668-677.
6. Wu, D.; Cheng, W.; Ban, X.; Xia, J., *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7* (11), 2161-2181.
7. Scott, L. T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (35), 4133-4135.
8. Kawase, T.; Kurata, H., *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5250-5273.
9. Jagadeesh, M. N.; Makur, A.; Chandrasekhar, J., *Mol. Model. Ann.* **2000**, *6* (2), 226-233.
10. Omachi, H.; Nakayama, T.; Takahashi, E.; Segawa, Y.; Itami, K., *Nat. Chem* **2013**, *5* (7), 572-576.
11. Avouris, P.; Chen, Z.; Perebeinos, V., *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (10), 605-615.
12. Avouris, P.; Freitag, M.; Perebeinos, V., *Nat. Photonics* **2008**, *2* (6), 341-350.
13. Sgobba, V.; Guldi, D. M., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 165-184.
14. Grimsdale, A. C.; Müllen, K., *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28* (17), 1676-1702.
15. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J., *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (17), 1910040-1910075.
16. Sicard, L. Linear and cyclic assemblies of fluorene units for organic electronics : structure-property relationships. Université Rennes 1, 2018.
17. Morin, J.-F.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A., *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, *26* (10), 761-778.
18. Sicard, L.; Quinton, C.; Peltier, J.-D.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Biapo, U.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (32), 7719-7727.
19. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J., *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (16), 3869-3897.
20. Poriel, C.; Sicard, L.; Rault-Berthelot, J., *Chem. Commun.* **2019**, 55 (95), 14238-14254.
21. Romain, M.; Tondelier, D.; Vanel, J. C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (52), 14147-14151.
22. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J. I., *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (8), 1818-1830.
23. Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M.; Vignau, L., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (36), 11328-11342.
24. Cocherel, N.; Poriel, C.; Vignau, L.; Bergamini, J.-F.; Rault-Berthelot, J., *Org. Lett.* **2010**, *12* (3), 452-455.
25. Thirion, D.; Romain, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (15), 7149-7157.

26. Sicard, L. J.; Li, H.-C.; Wang, Q.; Liu, X.-Y.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Liao, L.-S.; Jiang, Z.-Q.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (12), 3848-3853.
27. Wang, Q.; Lucas, F.; Quinton, C.; Qu, Y.-K.; Rault-Berthelot, J.; Jeannin, O.; Yang, S.-Y.; Kong, F.-C.; Kumar, S.; Liao, L.-S.; Poriel, C.; Jiang, Z.-Q., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4887-4894.
28. Thiery, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacques, E.; Robin, M.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Org. Lett.* **2015**, *17* (19), 4682-4685.
29. Quinton, C.; Thiery, S.; Jeannin, O.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacques, E.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, *9* (7), 6194-6206.
30. Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5790-5805.
31. Bebiche, S.; Cisneros-Perez, P.; Mohammed-Brahim, T.; Harnois, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C.; Jacques, E., *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2* (9), 1631-1641.
32. Bebiche, S.; Bouhadda, I.; Mohammed-Brahim, T.; Coulon, N.; Bergamini, J.-F.; Poriel, C.; Jacques, E., *Solid State Electron.* **2017**, *130*, 49-56.
33. Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (52), 17646-17647.
34. Tahara, K.; Tobe, Y., *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5274-5290.
35. Bachrach, S. M.; Stück, D., *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (19), 6595-6604.
36. Pitzer, K. S., *J. Chem. Phys.* **1937**, *5* (6), 469-472.
37. Zefirov, Y. V.; Zorkii, P. M., *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58* (5), 421-440.
38. Nelander, B.; Sunner, S., *J. Chem. Phys.* **1966**, *44* (6), 2476-2480.
39. Dudev, T.; Lim, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (18), 4450-4458.
40. Segawa, Y.; Omachi, H.; Itami, K., *Org. Lett.* **2010**, *12* (10), 2262-2265.
41. Friederich, R.; Nieger, M.; Vögtle, F., *Chem. Ber.* **1993**, *126* (7), 1723-1732.
42. Lewis, S. E., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2221-2304.
43. Liu, H.-J.; Yip, J.; Shia, K.-S., *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38* (13), 2253-2256.
44. Golder, M. R.; Jasti, R., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (3), 557-566.
45. Takaba, H.; Omachi, H.; Yamamoto, Y.; Bouffard, J.; Itami, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (33), 6112-6116.
46. Kuwabara, T.; Orii, J.; Segawa, Y.; Itami, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (33), 9646-9649.
47. Matsui, K.; Segawa, Y.; Itami, K., *Org. Lett.* **2012**, *14* (7), 1888-1891.
48. Omachi, H.; Segawa, Y.; Itami, K., *Org. Lett.* **2011**, *13* (9), 2480-2483.
49. Darzi, E. R.; Hirst, E. S.; Weber, C. D.; Zakharov, L. N.; Lonergan, M. C.; Jasti, R., *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1* (6), 335-342.
50. Lovell, T. C.; Garrison, Z. R.; Jasti, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14363-14367.

51. Van Raden, J. M.; Darzi, E. R.; Zakharov, L. N.; Jasti, R., *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (24), 5721-5727.
52. Li, P.; Wong, B. M.; Zakharov, L. N.; Jasti, R., *Org. Lett.* **2016**, *18* (7), 1574-1577.
53. Golder, M. R.; Colwell, C. E.; Wong, B. M.; Zakharov, L. N.; Zhen, J.; Jasti, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (20), 6577-6582.
54. Parekh, V.; Guha, P., *J. Indian Chem. Soc.* **1934**, *11*, 95-100.
55. Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (4), 757-759.
56. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (21), 8354-8361.
57. Milstein, D.; Stille, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (11), 3636-3638.
58. Eaborn, C.; Odell, K. J.; Pidcock, A., *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1978**, (4), 357-368.
59. Hartwig, J. F., *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (6), 1936-1947.
60. Yahav-Levi, A.; Goldberg, I.; Vigalok, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (27), 8710-8711.
61. Sun, Z.; Sarkar, P.; Suenaga, T.; Sato, S.; Isobe, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (43), 12800-12804.
62. Jia, H.; Gao, Y.; Huang, Q.; Cui, S.; Du, P., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 988-991.
63. Chen, Q.; Trinh, M. T.; Paley, D. W.; Preefer, M. B.; Zhu, H.; Fowler, B. S.; Zhu, X. Y.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (38), 12282-12288.
64. Wang, J.; Zhuang, G.; Chen, M.; Lu, D.; Li, Z.; Huang, Q.; Jia, H.; Cui, S.; Shao, X.; Yang, S.; Du, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (4), 1619-1626.
65. Hitosugi, S.; Nakanishi, W.; Yamasaki, T.; Isobe, H., *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492-497.
66. Jiang, H.-W.; Tanaka, T.; Mori, H.; Park, K. H.; Kim, D.; Osuka, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (6), 2219-2222.
67. Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yasuda, N.; Suzuki, T.; Yamago, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (25), 6430-6434.
68. Matsuno, T.; Kamata, S.; Hitosugi, S.; Isobe, H., *Chem. Sci.* **2013**, *4* (8), 3179-3183.
69. Kayahara, E.; Qu, R.; Kojima, M.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (52), 18939-18943.
70. Liu, Y.-Y.; Lin, J.-Y.; Bo, Y.-F.; Xie, L.-H.; Yi, M.-D.; Zhang, X.-W.; Zhang, H.-M.; Loh, T.-P.; Huang, W., *Org. Lett.* **2016**, *18* (2), 172-175.
71. Sicard, L.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Quinton, C.; Poriel, C., *ChemPlusChem* **2018**, *83* (9), 874-880.
72. Sicard, L.; Lucas, F.; Jeannin, O.; Bouit, P. A.; Rault-Berthelot, J.; Quinton, C.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11066-11072.
73. Kayahara, E.; Zhai, X.; Yamago, S., *Can. J. Chem.* **2017**, *95* (4), 351-356.
74. Kuroda, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kayahara, E.; Yamago, S., *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (8), 3356-3363.

75. Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S., *Chem. Lett.* **2013**, 42 (6), 621-623.
76. Yamamoto, T.; Wakabayashi, S.; Osakada, K., *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428 (1), 223-237.
77. Kayahara, E.; Sun, L.; Onishi, H.; Suzuki, K.; Fukushima, T.; Sawada, A.; Kaji, H.; Yamago, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (51), 18480-18483.
78. Yamago, S.; Kayahara, E., *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2019**, 77 (11), 1147-1158.
79. Kawanishi, T.; Ishida, K.; Kayahara, E.; Yamago, S., *J. Org. Chem.* **2020**, 85 (4), 2082-2091.
80. Kayahara, E.; Patel, V. K.; Xia, J.; Jasti, R.; Yamago, S., *Synlett* **2015**, 26 (11), 1615-1619.
81. Newman, M. S.; Kanakarajan, K., *J. Org. Chem.* **1980**, 45 (12), 2301-2304.
82. Patel, V. K.; Kayahara, E.; Yamago, S., *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (15), 5742-5749.
83. Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (14), 5645-5647.
84. Makoto, F.; Jun, Y.; Katsuyuki, O., *Chem. Lett.* **1991**, 20 (6), 1031-1032.
85. Fujita, M.; Tominaga, M.; Hori, A.; Therrien, B., *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38 (4), 369-378.
86. Stang, P. J.; Cao, D. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (11), 4981-4982.
87. Caskey, D. C.; Shoemaker, R. K.; Michl, J., *Org. Lett.* **2004**, 6 (13), 2093-2096.
88. Jean, Y., Editions Ecole Polytechnique: 2003.
89. Alzieu, C., *Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER* **1989**, 17.
90. Bonin-Dubarle, H. Variations autour de la réaction de Suzuki-Miyaura: nouveaux partenaires et nouveaux ligands. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
91. Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A., *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20 (36), 3437-3440.
92. Du, P., *Angew Chem Int Ed Engl* **2019**, 668-677.
93. Ben-David, Y.; Portnoy, M.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (23), 8742-8744.
94. Xia, J.; Bacon, J. W.; Jasti, R., *Chem. Sci.* **2012**, 3 (10), 3018-3021.
95. Kayahara, E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S., *Org. Lett.* **2012**, 14 (13), 3284-3287.
96. Darzi, E. R.; Jasti, R., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (18), 6401-6410.
97. Segawa, Y.; Fukazawa, A.; Matsuura, S.; Omachi, H.; Yamaguchi, S.; Irle, S.; Itami, K., *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10 (30), 5979-5984.
98. Sundholm, D.; Taubert, S.; Pichierri, F., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (11), 2751-2757.
99. Xia, J.; Jasti, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (10), 2474-2476.
100. Li, P.; Sisto, T. J.; Darzi, E. R.; Jasti, R., *Org. Lett.* **2014**, 16 (1), 182-185.
101. Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A., *Chem. Mater.* **2004**, 16 (23), 4556-4573.
102. Evans, P. J.; Darzi, E. R.; Jasti, R., *Nat. Chem* **2014**, 6 (5), 404-408.

103. Fujitsuka, M.; Lu, C.; Zhuang, B.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T., *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (22), 4737-4742.
104. Fujitsuka, M.; Cho, D. W.; Iwamoto, T.; Yamago, S.; Majima, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (42), 14585.
105. Adamska, L.; Nayyar, I.; Chen, H.; Swan, A. K.; Oldani, N.; Fernandez-Alberti, S.; Golder, M. R.; Jasti, R.; Doorn, S. K.; Tretiak, S., *Nano Lett.* **2014**, *14* (11), 6539-6546.
106. Reddy, V. S.; Camacho, C.; Xia, J.; Jasti, R.; Irle, S., *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (9), 4025-4036.
107. Nishihara, T.; Segawa, Y.; Itami, K.; Kanemitsu, Y., *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (21), 3125-3128.
108. Kasha, M., *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9* (0), 14-19.
109. Shimizu, M.; Hiyama, T., *Chem. Asian J.* **2010**, *5* (7), 1516-1531.
110. Poriel, C.; Cocherel, N.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Jeannin, O., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (45), 12631-12645.
111. Lin, J. B.; Darzi, E. R.; Jasti, R.; Yavuz, I.; Houk, K. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (2), 952-960.
112. Campbell, J. E.; Yang, J.; Day, G. M., *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (30), 7574-7584.
113. Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D., *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2208-2267.
114. Kayahara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Yamago, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (1), 338-344.
115. Toriumi, N.; Muranaka, A.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Uchiyama, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (1), 82-85.
116. Sancho-García, J. C.; Moral, M.; Pérez-Jiménez, A. J., *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (17), 9104-9111.
117. Ostroverkhova, O., *Chem. Rev.* **2016**, *116* (22), 13279-13412.



# Chapitre 4 : Étude d'anneaux moléculaires possédant des unités carbazole

---

1 Synthèse des anneaux de carbazole et de diphénylcarbazole .....	194
1.1 Le fragment carbazole .....	194
1.2 Application de la stratégie 2 à la synthèse de [4]cyclo- <i>N</i> -éthyl-2,7-carbazole .....	195
1.2.1 Rappel de la stratégie .....	195
1.2.2 Essai préliminaire de synthèse .....	196
1.3 Optimisation de la synthèse d'anneaux moléculaires présentant des unités carbazole : anneaux de carbazole diversement substitués et anneaux de diphénylcarbazole .....	198
1.3.1 Optimisation de l'étape d'éliminations réductrices .....	199
1.3.2 Optimisation de l'étape de transmétallations .....	201
1.3.3 Optimisation de l'étape de purification finale .....	207
1.4 Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	210
1.4.1 Cas des CPPs .....	211
1.4.2 Cas des anneaux de carbazole .....	211
1.4.3 Cas des anneaux de diphénylcarbazole .....	216
2 Étude des propriétés des anneaux de carbazole .....	218
2.1 Propriétés structurales : évolutions des paramètres structuraux par l'effet de pontage par des atomes d'azote et sa substitution .....	218
2.1.1 Diamètre moyen $\varnothing$ .....	220
2.1.2 Angle de torsion moyen $\theta$ .....	221
2.1.3 Angle de déplacement moyen $\omega$ .....	223
2.1.4 Angle de pliage moyen $\gamma$ .....	224
2.2 Propriétés électrochimiques : évolution de l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO .....	225
2.2.1 Oxydation .....	226
2.2.2 Réduction .....	229
2.2.3 Bilan .....	230

2.3	Propriétés photophysiques .....	231
2.3.1	Propriétés spectroscopiques en solution .....	231
2.3.1.1	Absorption .....	232
	e) Effet de la présence de ponts et de sa nature sur des anneaux à huit unités phényles .....	232
	f) Influence de la substitution des atomes d'azote .....	235
2.3.1.2	Émission .....	236
2.3.2	Propriétés spectroscopiques à l'état solide.....	240
2.3.2.1	Absorption .....	241
2.3.2.2	Émission .....	243
2.4	Propriétés de transport .....	245
2.4.1	Architecture et valeurs caractéristiques des OFETs .....	246
2.4.2	Performances des anneaux de carbazole .....	248
2.5	Conclusion .....	252
3	Étude préliminaire des propriétés d'anneaux de diphenylcarbazole .....	254
3.1	Propriétés électrochimiques : évolution de l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO .....	255
3.1.1	Oxydation.....	256
3.1.2	Réduction.....	258
3.1.3	Bilan .....	260
3.2	Propriétés photophysiques .....	260
3.2.1	Propriétés spectroscopiques en solution .....	261
3.2.1.1	Absorption .....	261
3.2.1.2	Émission .....	263
3.2.2	Propriétés spectroscopiques à l'état solide.....	266
3.2.2.1	Absorption .....	267

3.2.2.2 Émission .....	268
3.3 Conclusion .....	271
a) Effet de la taille au sein de la famille des anneaux de diphénylcarbazole : <b>[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz</b> vs <b>[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz</b> .....	271
b) Effet de la taille par l'ajout d'unités biphényles : <b>[4]CEtHexCbz</b> vs <b>[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz</b> .....	271
c) Effet de pontage : [12]CPP vs [3]C-2,7-Ph <sub>2</sub> EtHexCbz et [16]CPP vs [4]C-2,7-Ph <sub>2</sub> EtHexCbz .....	272
4 Références .....	274

Dans le domaine des anneaux moléculaires, les premiers travaux de recherche réalisés dans l'équipe par Lambert Sicard ont porté sur la synthèse et l'étude des propriétés structurales, électrochimiques et photophysiques d'anneaux de fluorènes à quatre et cinq unités : les cycloparafluorènes CPFs.<sup>1-2</sup> Mes travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité de ces derniers. Nous nous sommes intéressés au développement d'une nouvelle famille de BCPP : les cycloparacarbazoles CPCbz, pour lesquels l'unité de construction est un carbazole (biphényle ponté par un atome d'azote). Le choix d'étudier des CPCbz nous est apparu comme judicieux. En effet, au commencement de cette thèse, deux exemples d'anneaux à quatre unités carbazole, dont les atomes d'azote sont substitués par des chaînes méthyles (**[4]CMeCbz**) ou par des phényles (**[4]CPhCbz**), avaient été rapportés par l'équipe de Yamago, Figure 84.<sup>3</sup> Toutefois, aucune discussion autour des propriétés structurales et électroniques n'était rapportée. Au vu de l'importance du carbazole en électronique organique, il nous a semblé important de combler ce manque. C'est ce qui a motivé ces travaux.

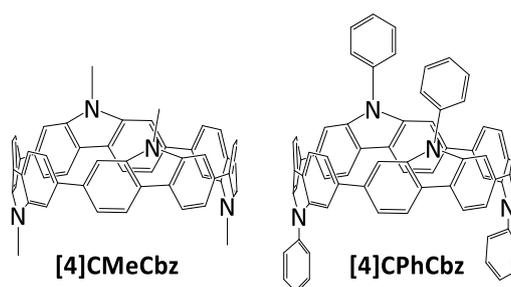


Figure 84 Premiers anneaux moléculaires de carbazoles rapportés dans la littérature.<sup>3</sup>

En effet, nous savons que l'incorporation d'atomes d'azote plutôt que d'atomes de carbone (carbazole vs fluorène) enrichit plus fortement la densité électronique d'un biphényle et conduit à des molécules plus riches en électron, s'oxydant à plus bas potentiel. En outre, l'unité carbazole est très intéressante pour plusieurs raisons. Premièrement, le carbazole est un composé aromatique qui possède une bonne stabilité chimique. Les carbazoles sont également d'excellents transporteurs de trous (caractère électrodonneur) et forment des radicaux cations stables. Ils sont d'ailleurs largement utilisés pour cette propriété en électronique organique.<sup>4-8</sup> Ainsi, l'incorporation et l'étude de CPCbz dans des transistors organiques à effet de champ (OFETs) représenteraient une première étude dans le domaine. Deuxièmement, l'atome d'azote des carbazoles peut être facilement substitué ce qui pourrait permettre d'ajuster ses propriétés structurales et électroniques. Comme pour le fluorène, le pontage d'un biphényle par un atome d'azote pourrait modifier les niveaux HOMO/LUMO et

et ainsi modifier drastiquement les propriétés électroniques par rapport des CPPs et BCPPs.<sup>6</sup>

8-9

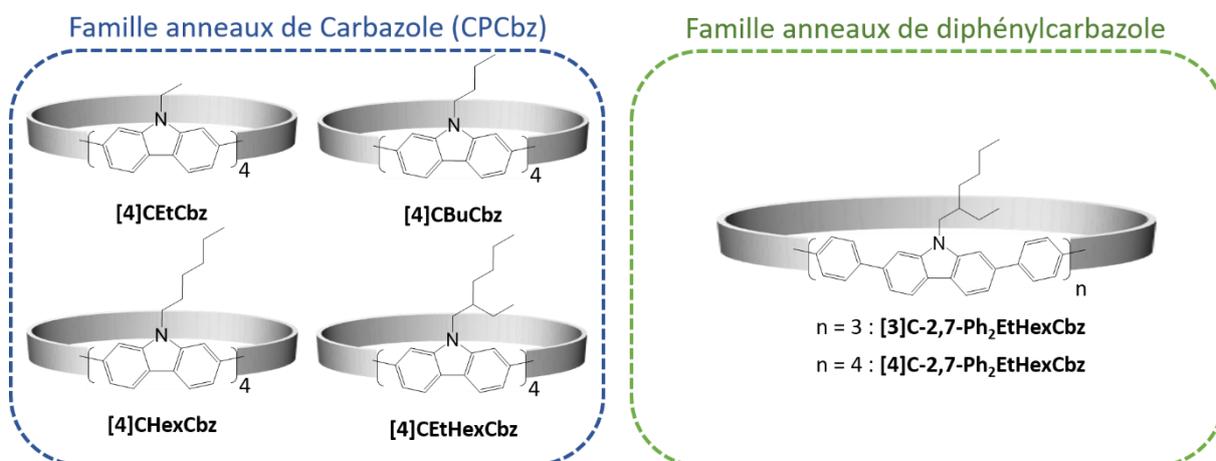


Figure 85 Représentations schématiques des structures des anneaux moléculaires possédant des unités carbazoles synthétisées au cours de cette thèse.

De fait, les objectifs de ces travaux de thèse sont multiples :

- Optimisation de la synthèse d'anneaux moléculaires possédant des unités carbazole. Deux familles seront étudiées :
  - Les anneaux de carbazole dans lesquels les carbazoles sont directement liés les uns aux autres. Quatre anneaux ont été synthétisés **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz**, Figure 5 (gauche),
  - Les anneaux de diphenylcarbazole dans lesquels les carbazoles sont liés à des unités biphenyles. Dans cette famille, chaque carbazole est séparé par une unité biphenyle, deux anneaux ont été synthétisés **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, Figure 5 (droite),
- Études des propriétés structurales, électrochimiques et photophysiques de ces deux familles de BCPP,
- Incorporation des anneaux de carbazole dans des OFETs et étude de leurs propriétés de transport.

La suite de ce chapitre sera séparée en trois grandes parties :

1. Nous commencerons par détailler la voie de synthèse employée. À partir de l'étude bibliographique du chapitre précédent, nous présenterons les optimisations apportées. Ces optimisations nous ont d'ailleurs permis d'obtenir **[4]CBuCbz** avec un

rendement global de 42 %. Ce rendement représente, à ce jour, le plus haut rendement global de synthèse d'un BCPP par l'approche au  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ .

2. La seconde partie sera consacrée à l'étude des propriétés structurales, électrochimiques et photophysiques de la famille d'anneaux de carbazole. Nous nous intéresserons à trois effets : (i) l'effet du pontage d'unités biphényles par des atomes d'azote (CPP vs CPCbz), (ii) l'effet de la nature des ponts dans les BCPPs (CPCbz vs CPF) et (iii) l'effet de la longueur et de la ramification de la chaîne alkyle substituant les atomes d'azote des carbazole. Quatre chaînes alkyles seront étudiées : les chaînes éthyle (Et), butyle (Bu), hexyle (Hex) et 2-éthylhexyle (EtHex). Nous présenterons également nos premiers résultats concernant l'incorporation de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** dans des OFETs afin d'en étudier leurs propriétés de transport de trous.

3. La troisième partie traitera de l'étude des propriétés électrochimiques et photophysiques de la famille d'anneaux de diphenylcarbazole, **[3] C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**. Nous nous intéresserons à trois effets : (i) effet de la taille au sein de la famille des diphenylcarbazole par ajout d'une unité diphenylcarbazole (**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**), (ii) effet de la taille par ajout d'unités biphényles (**[4]CEtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) et (iii) effet de pontage (**[12]CPP** vs **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[16]CPP** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**).

# 1 Synthèse des anneaux de carbazole et de diphénylcarbazole

## 1.1 Le fragment carbazole

La structure moléculaire du carbazole est représentée sur la Figure 86. Le carbazole est un biphenyle ponté par un atome d'azote. Il est composé de huit protons aromatiques numérotés de 1 à 8.

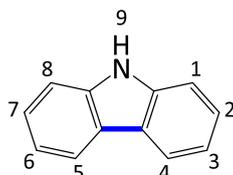


Figure 86 Structure moléculaire du carbazole.

La différence d'électronégativité, suivant l'échelle de Pauling, entre l'azote (3,0) et l'hydrogène (2,1) rend l'hydrogène 9 relativement labile ( $pK_a = 17$ ).<sup>10</sup> Ainsi, afin de s'affranchir de réaction parasite pour la synthèse des anneaux de carbazole et diphénylcarbazole, nous protégerons l'azote en le substituant par une chaîne alkyle. Les positions les plus réactives du carbazole sont les positions 3,6 en *para* de l'azote. Puis ce sont les positions *ortho* 1,8 en raison du caractère électro-donneur de l'azote. Les positions 2,7 sont quant à elle les moins réactives. Cependant, pour obtenir des anneaux de carbazole et diphénylcarbazole, ce sont ces positions 2 et 7 qui sont d'intérêt puisqu'elles se situent en position *para* du lien biphenyle (coloré en bleu sur la Figure 86), les positions 3 et 6 conduisant à un cycle plan.<sup>11</sup> Nous avons donc fait le choix de démarrer nos synthèses à partir du produit commercial 2,7-dibromocarbazole.

## 1.2 Application de la stratégie 2 à la synthèse de [4]cyclo-*N*-éthyl-2,7-carbazole

### 1.2.1 Rappel de la stratégie

La stratégie 2, publiée pour la première fois en 2010 pour la synthèse de **[8]CPP**,<sup>12</sup> repose sur l'utilisation du  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  comme coude (bleu) pour fixer la géométrie rectangulaire de l'intermédiaire clé, Figure 87.

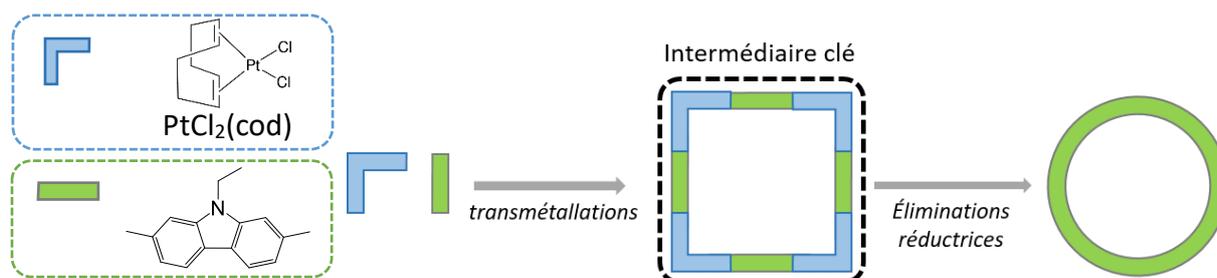


Figure 87 Représentation schématique de la stratégie 2 pour la synthèse d'anneaux de carbazole.

La voie de synthèse se déroule en trois étapes. La première étape est une réaction de transmétallation entre un dérivé diboré ou distannique et  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  menant à la formation de l'intermédiaire rectangulaire. La seconde étape est l'échange des quatre ligands cod par les ligands dppf en vue de faciliter l'étape suivante. Enfin, la dernière étape est l'élimination réductrice des quatre complexes de platine pour former l'anneau moléculaire voulu.

Suite à notre discussion autour des différentes conditions de synthèse de cette stratégie (cf. chapitre 1 partie 3), nous avons pu tirer les enseignements suivants :

- pour l'étape de transmétallation, nous démarrerons d'un dérivé boré (moins toxique qu'un dérivé stannique) et synthétiserons l'intermédiaire clé par une réaction 'one pot' qui offre les meilleurs résultats en termes de rendement de synthèse. De plus, les travaux de notre équipe<sup>2, 13-14</sup> et ceux publiés par celle de Huang pour la synthèse de **[4]CdiPrF**<sup>15</sup> justifient l'utilisation du THF comme solvant de réaction,
- nous ne réaliserons pas l'étape d'échange de ligands préalable et utiliserons donc la triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) comme agent réducteur,
- nous utiliserons le toluène comme solvant pour l'étape d'éliminations réductrices.

Finalement, l'idée générale est dans un premier temps d'appliquer les conditions de synthèse établies par notre équipe pour la synthèse de CPFs à la synthèse de CPCbz, le but

étant de savoir si ces conditions peuvent être applicables quel que soit le synthon de départ.

### 1.2.2 Essai préliminaire de synthèse

La voie synthèse de **[4]CEtCbz** est présentée dans le Schéma 21.

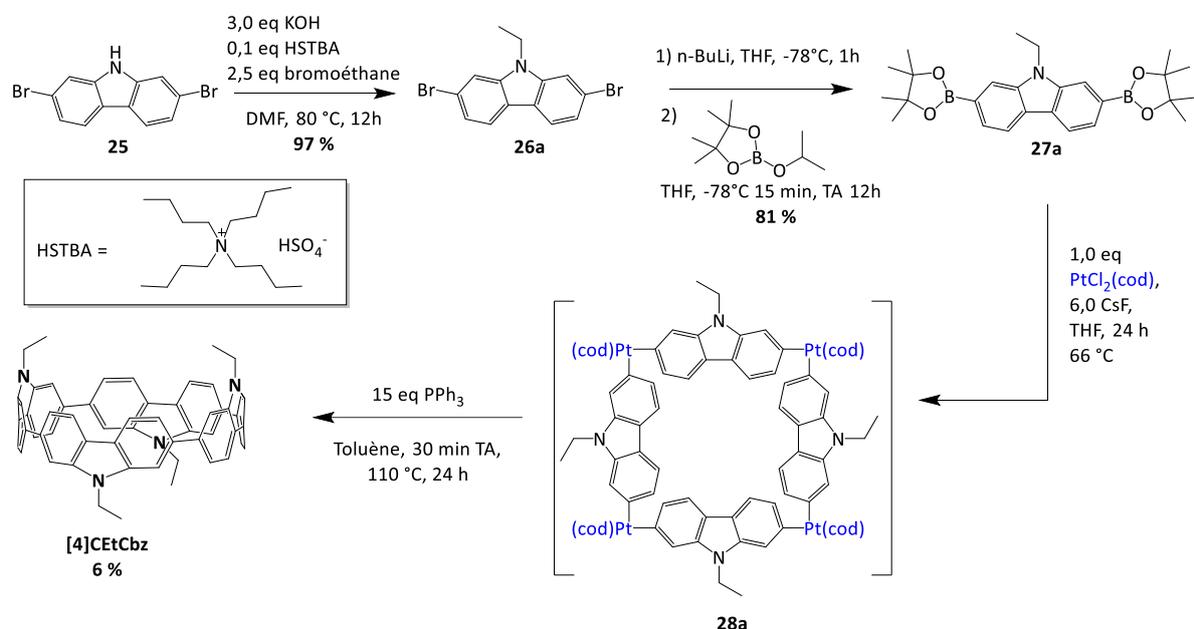


Schéma 21 Voie de synthèse de **[4]CEtCbz**.

D'abord, l'alkylation de **25** est une substitution nucléophile sur le bromoéthane en présence de potasse (KOH) et d'un catalyseur de transfert de phase, l'hydrogénosulfate de tetrabutylammonium (HSTBA), qui forme **26a** avec un rendement de 97 %. **26a** subit ensuite un double échange halogène-lithium au *n*-butyllithium suivi d'un piégeage par le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane pour former le dérivé diboré **27a** désiré avec un rendement de 81 %.

Avec **27a** en notre possession, nous pouvons à présent réaliser la macrocyclisation menant à **[4]CEtCbz**. L'augmentation d'échelle conduisant à de faibles rendements, la cyclisation est conduite sur de petites quantités (250 mg) de **27a**. L'étape de transmétalements réalisée dans des conditions stœchiométriques entre **27a** et PtCl<sub>2</sub>(cod) en présence d'un excès de fluorure de césium (CsF) à reflux dans le THF a permis de former l'intermédiaire rectangulaire **28a**. Cet intermédiaire est insoluble et n'a donc pas pu être ni isolé ni caractérisé. Le solvant de réaction est évaporé sous pression réduite et le brut de réaction est séché sous vide à 60 °C pendant 12 h avant d'être mis en présence d'un large excès de PPh<sub>3</sub> à reflux du toluène. Après 24 h, le toluène est finalement évaporé sous pression réduite, puis un lavage à

l'eau et une extraction au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont effectués. Le brut réactionnel est ensuite purifié une première fois par chromatographie flash sur gel de silice (20 %  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans l'éther de pétrole) pour retirer l'excès de  $\text{PPh}_3$ . Le résidu obtenu est alors purifié une seconde fois par chromatographie flash sur gel de silice (5 % d'éther diéthylique dans l'éther de pétrole). Le produit d'intérêt est très facilement détectable grâce à sa fluorescence verte remarquable si bien qu'afin d'optimiser au mieux la récolte de l'anneau désiré un suivi sous irradiation UV est effectué. **[4]CEtCbz** est finalement obtenu avec un rendement de 6 % (soit 6,5 mg) à partir de 250 mg de **27a**. Ce rendement de réaction est environ deux fois inférieur à celui publié pour les synthèses de **[4]CMeCbz** et **[4]CPhCbz** (10 %), Schéma 22.<sup>3</sup>

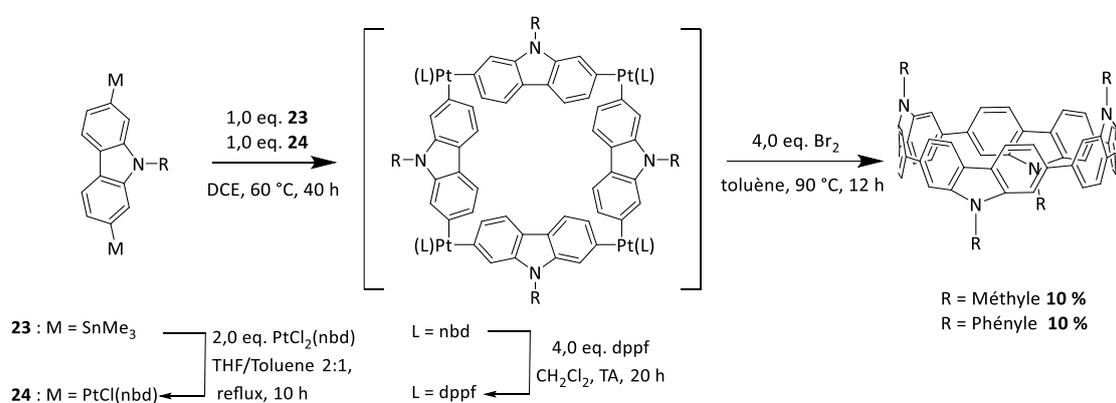


Schéma 22 Voie de synthèse de **[4]CMeCbz** et **[4]CPhCbz**.<sup>3</sup>

Cependant, comme nous pouvons le constater sur le Schéma 22, l'approche employée pour ces synthèses est différente de celle que nous avons choisie. L'utilisation du  $\text{PtCl}_2(\text{nbd})$  plutôt que le  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ , les transmétalements en 2 étapes, l'échange des quatre ligands par le dppf et la mise en jeu du dibrome plutôt que la  $\text{PPh}_3$  sont autant de raisons qui font qu'il nous paraît difficile de comparer nos résultats à ceux de Yamago. De plus, la quantité de produit final obtenue reste très faible si bien que le moindre écart de quelques milligrammes engendre une différence nette dans le rendement calculé. Enfin, le calcul du rendement de réaction publié par cette équipe apparaît très précis.

**[4]CdiEtF** synthétisé dans notre équipe suivant des conditions strictement identiques à celle du Schéma 21 a été obtenu avec un rendement de 12 %.<sup>2</sup> Ce rendement est deux fois supérieur à celui obtenu pour **[4]CEtCbz**. Cette différence de rendement peut être liée à plusieurs raisons. Premièrement, nous avons vu avec la synthèse de **[12]CPP** dans le chapitre précédent (*cf.* chapitre 3 partie 3.1.5) que la solubilité des intermédiaires complexés *in situ* nécessaire à la formation de l'intermédiaire rectangulaire pouvait affecter le rendement de

formation de celui-ci. Alors, la présence d'une seule chaîne éthyle dans le cas du carbazole plutôt que deux dans le cas du fluorène pourrait limiter la solubilité de ces intermédiaires. Aussi, le carbazole en tant que tel pourrait être moins soluble que le fluorène une fois complexé. Deuxièmement, il se pourrait que dans le cas du carbazole l'étape d'éliminations réductrices nécessite un temps plus long que 24 h. Enfin, nous avons vu avec l'étude de la stratégie 2 dans le chapitre précédent que le choix des solvants de transmétaillations et d'éliminations réductrices a un rôle prépondérant sur le rendement de réaction. Ainsi, il se pourrait que les solvants utilisés ici ne soient pas les plus adaptés.

Pour conclure, la synthèse de **[4]CtCbz** avec un rendement de 6 %, certes modéré et plus faible que celui de **[4]CdiEtF**, est un résultat encourageant puisqu'il montre que le travail synthétique réalisé dans l'équipe pour les CPFs est applicable à la synthèse d'une autre famille de BCPP. Ce premier résultat obtenu est le point de départ pour maintenant s'intéresser au cœur de ce travail de thèse. Nous allons présenter dans la partie suivante le travail d'optimisation synthétique réalisé. De plus, nous avons évoqué la nécessité de réaliser deux purifications successives par chromatographie flash. Pour cette étape aussi un travail d'optimisation a été nécessaire, nous le présenterons dans un dernier temps.

### 1.3 Optimisation de la synthèse d'anneaux moléculaires présentant des unités carbazole : anneaux de carbazole diversement substitués et anneaux de diphenylcarbazole

Le travail d'optimisation a porté sur plusieurs aspects : (i) l'étude de l'influence du solvant et du temps de réaction pour les étapes de transmétaillations et d'éliminations réductrices et (ii) l'étude de l'influence des conditions de chauffage (thermique ou par micro-onde) lors de l'étape d'éliminations réductrices.

D'autre part, nous précisons que ces synthèses sont très sensibles et demandent des réactifs (y compris les dérivés diborés synthétisés) de très haute pureté (> 98 %). Ces prérequis rendent le travail d'optimisation et surtout de purification long. De plus, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, le moindre changement dans la procédure a un impact déterminant sur le rendement. Ainsi, afin de s'assurer du rendement final obtenu, il est absolument nécessaire d'être capable de reproduire les résultats avant de pouvoir affirmer de l'amélioration ou non apportée par les changements. Ainsi, tous les résultats présentés dans cette partie ont été reproduits au minimum trois fois. Cependant, la reproduction des résultats

allonge encore un peu plus le temps d'optimisation car chaque synthèse d'anneaux dure dix jours (purification comprise). Comme nous le verrons, seul un résultat en particulier n'a pas pu être reproduit.

### 1.3.1 Optimisation de l'étape d'éliminations réductrices

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à deux paramètres en particulier : (i) l'effet du solvant et (ii) l'effet du temps de réaction. Le Tableau 15 reprend les différentes conditions réactionnelles utilisées pour la synthèse de **[4]CEtCbz**.

Tableau 15 Conditions réactionnelles pour la synthèse de **[4]CEtCbz**.

Transmétallations (T °C)		Éliminations réductrices (T °C)		Rendement de réaction (%)
Solvant	Temps (h)	Solvant	Temps (h)	
THF (66)	24	Toluène (110)	24	6
THF (66)	24	<i>o</i> -DCB (180)	24	16
THF (66)	24	<i>o</i> -DCB (180)	48	25

#### (i) Effet du solvant

Afin de s'affranchir de l'influence de l'étape de transmétallations, aucune modification n'est réalisée pour celle-ci par rapport aux conditions initiales (reflux du THF pendant 24 h).

Nous avons vu dans le chapitre précédent (*cf.* chapitre 3 partie 3.3.2) que principalement deux solvants sont utilisés pour l'étape de transmétallations : le toluène et l'*ortho*-dichlorobenzène (*o*-DCB). Pour la synthèse de **[4]CEtCbz**, on constate dans le Tableau 15 que le passage du toluène (110 °C) à l'*o*-DCB (180 °C) permet d'augmenter le rendement de réaction de pratiquement un facteur 3 passant de 6 à 16 % (soit de 6,5 à 17 mg à partir de 250 mg de **27a**). Pour rappel, nous avons montré dans certains cas (notamment avec la synthèse de **[4]CdiBuF**) que l'utilisation de l'*o*-DCB est nécessaire pour favoriser l'étape d'éliminations réductrices. En effet, nous avons émis l'hypothèse que les atomes de chlore pourraient avoir un effet chélate sur les atomes de Pt (comme pour le Pd)<sup>16</sup> favorisant ainsi l'élimination des complexes de Pt. Il semblerait donc que l'augmentation du rendement de réaction pour la synthèse de **[4]CEtCbz**, lorsque l'*o*-DCB est utilisé, corrobore notre hypothèse.

(ii) Effet du temps de réaction

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence du temps de réaction. Nous avons choisi de réaliser l'étape d'éliminations réductrices pendant 48 h à 180 °C dans l'*o*-DCB uniquement menant à un rendement de réaction plus élevé que dans le toluène pour un temps de réaction de 24 h (6 % vs 16 %). Un rendement de 25 % a ainsi été obtenu pour **[4]CEtCbz** (au lieu de 16 %). Nous observons une augmentation d'un peu plus de 50 % du rendement en doublant le temps de réaction (soit un passage de 17 mg à 27 mg). Ainsi, il semblerait que la cinétique de réaction soit lente. C'est pourquoi nous avons envisagé par la suite de réaliser cette étape d'éliminations réductrices sous irradiation micro-ondes. En effet, au début des années 2000, l'utilisation des micro-ondes pour des réactions de couplage de type Suzuki a montré qu'il est possible d'accélérer les cinétiques de réaction.<sup>17-19</sup> En effet, l'irradiation par micro-ondes stimule la rotation des dipôles moléculaires si bien que les frictions causées par ces mouvements augmentent très rapidement la température du milieu et favorisent l'élimination des complexes organométalliques.

En collaboration avec le Dr Ludovic Paquin et Mme Emmanuelle Limanton de la plateforme S2Wave à l'ISCR, nous avons réalisé l'étape d'éliminations réductrices sous irradiation micro-ondes pendant 1 h à 200 MW (température limite de contrôle 180 °C). Nous avons ainsi obtenu un rendement de réaction 38 % pour la synthèse de **[4]CEtCbz**. Cependant, après plusieurs tentatives de reproduction et d'optimisations (modification de la puissance d'irradiation et du temps de réaction), nous n'avons pas été en mesure de reproduire ce résultat. Cela met en évidence la difficulté de mise en place de ces synthèses.

En conclusion, à ce stade, et parmi les conditions utilisées, il semble qu'une approche thermique à 180 °C dans l'*o*-DCB pendant 48 h en présence de PPh<sub>3</sub> soit les conditions optimales pour l'étape d'éliminations réductrices en termes de rendement de réaction et de reproductibilité. Toutefois, il pourrait être intéressant de comprendre les raisons de non reproductibilité de l'approche micro-ondes qui pourrait permettre d'obtenir à l'avenir de meilleurs rendements en un temps plus court.

### 1.3.2 Optimisation de l'étape de transmétaillations

Trois paramètres sont discutés ici : (i) la substitution de l'atome pontant (dans ces travaux l'azote), (ii) la taille du synthon de départ, et, (iii) le solvant de réaction.

#### (i) influence de la substitution de l'atome d'azote

Nous avons vu qu'il est possible de moduler la taille des CPFs par ingénierie des chaînes alkyles : plus la chaîne alkyle est longue plus l'anneau à cinq unités fluorènes est favorisé vis-à-vis de l'anneau à quatre unités (*cf.* chapitre 3 partie 3.1.6). Nous nous sommes donc intéressés, dans le cadre des anneaux de carbazole, à l'influence de la longueur et de la ramification de la chaîne alkyle substituant l'atome d'azote afin de déterminer si, comme dans le cas des CPFs, il est possible d'exercer un contrôle sur la (les) taille(s) de l'anneau (d'anneaux) obtenue(s).

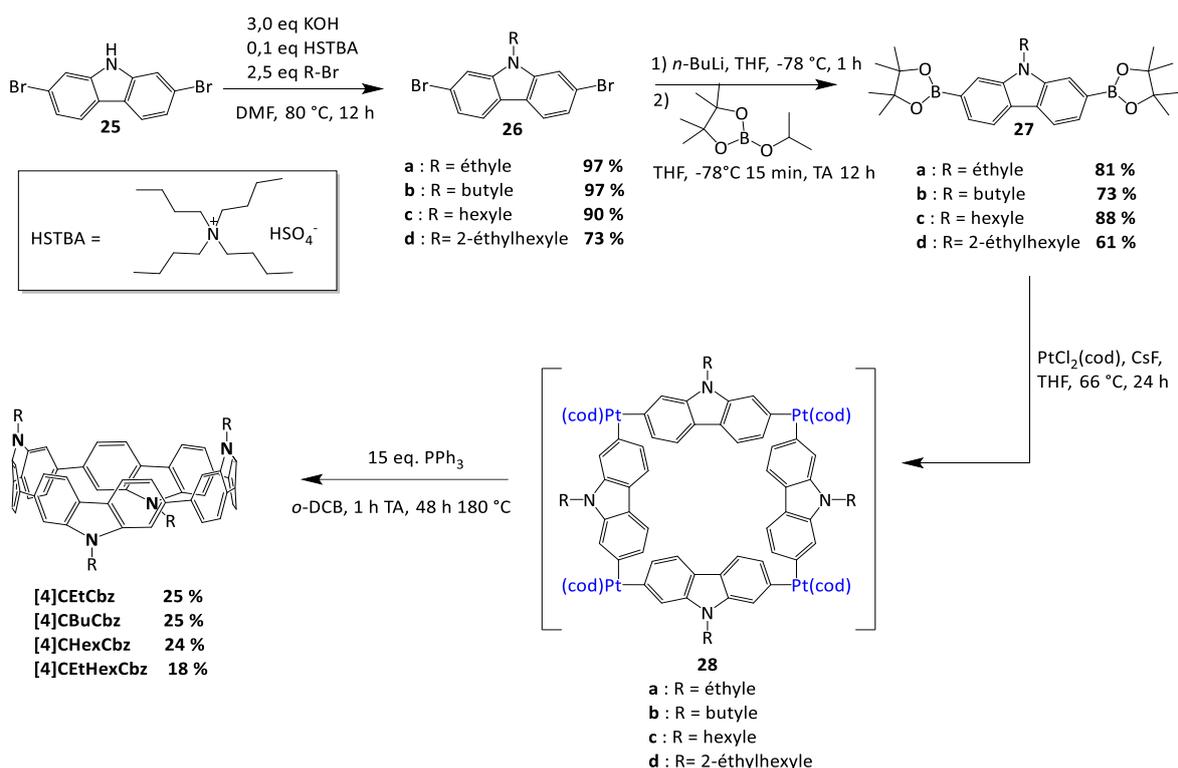


Schéma 23 Voie de synthèse de [4]CETCbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz et [4]CEtHexCbz.

[4]CBuCbz, [4]CHexCbz et [4]CEtHexCbz ont été synthétisés suivant les mêmes conditions que celles optimisées pour la synthèse de [4]CETCbz ((1) THF 66 °C, 24 h et (2) *o*-DCB 180 °C, 48 h). À partir de 250 mg de dérivés diborés correspondants, **27b-d**, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz et [4]CEtHexCbz ont été obtenus avec des rendements de réactions de 25 % (soit 29 mg), 24 % (soit 30 mg) et 18 % (soit 23 mg) respectivement, Schéma 23. Nous constatons

que l'allongement de la chaîne alkyle, Et → Bu → Hex, n'induit pas de modification du rendement de réaction. Par contre, la ramification du carbone 2 de la chaîne hexyle par une chaîne éthyle (*cf.* Figure 5 pour la structure de la chaîne alkyle), Hex → EtHex, induit une diminution du rendement de réaction. De plus, nous n'avons jamais observé la formation d'anneaux à cinq unités carbazoles. Ainsi, nous déduisons de ces résultats que, pour le cas de ces anneaux de carbazole, la stabilité de l'intermédiaire rectangulaire n'est pas impactée par l'allongement de la chaîne alkyle mais semble l'être par sa ramification. D'autre part, il ne semble pas possible d'exercer un contrôle sur la taille des anneaux de carbazoles par ingénierie de la chaîne alkyle comme cela a pu être constaté pour les CPFs (*cf.* chapitre 1 partie 3.1.6).<sup>2</sup> Dans les CPFs, le pont carbone est substitué par deux chaînes alkyles alors que, pour les anneaux de carbazole, le pont azoté ne l'est que par une. Ainsi, pour les CPFs, le contrôle de la taille des anneaux pourrait être dû à la combinaison de deux effets : (i) allongement et (ii) présence de deux chaînes alkyles (une dirigée vers l'intérieur de l'anneau et l'autre vers l'extérieur comme illustré par la structure cristallographique de **[4]CdiEtF** dans la Figure 88).

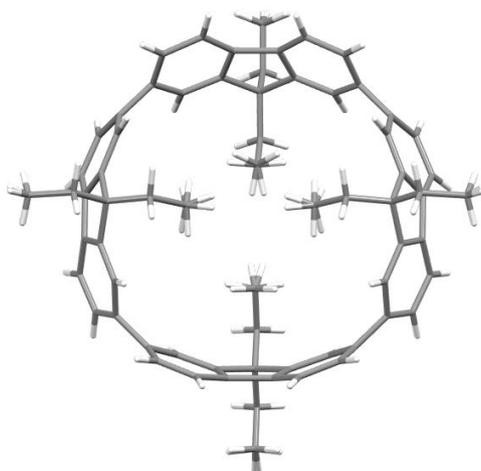


Figure 88 Structure cristallographique de **[4]CdiEtF**.<sup>2</sup>

Par conséquent, nous aurions pu imaginer que, pour les anneaux carbazole, la ramification de la chaîne alkyle substituant l'atome d'azote aurait pu nous permettre d'exercer ce contrôle. Cependant, malgré une diminution du rendement de formation de **[4]CEtHexCbz** par rapport à **[4]CHexCbz**, aucun anneau à cinq unités carbazole n'a pu être isolé. La diminution du rendement de réaction est probablement due à une formation plus difficile de l'intermédiaire **4d** par rapport à l'intermédiaire **4c**, du fait de l'encombrement stérique des chaînes ramifiées.

(ii) Influence de la taille du synthon de départ

Nous avons souhaité nous intéresser, dans ce travail, à l'influence d'un synthon plus grand sur la synthèse de l'intermédiaire clé. Pour cela, nous avons incorporé aux positions 2 et 7 du composé **27d** des unités phényles (composé **28**) afin de synthétiser un anneau de diphenylcarbazole à quatre unités carbazoles et huit unités phényles, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, Schéma 24.

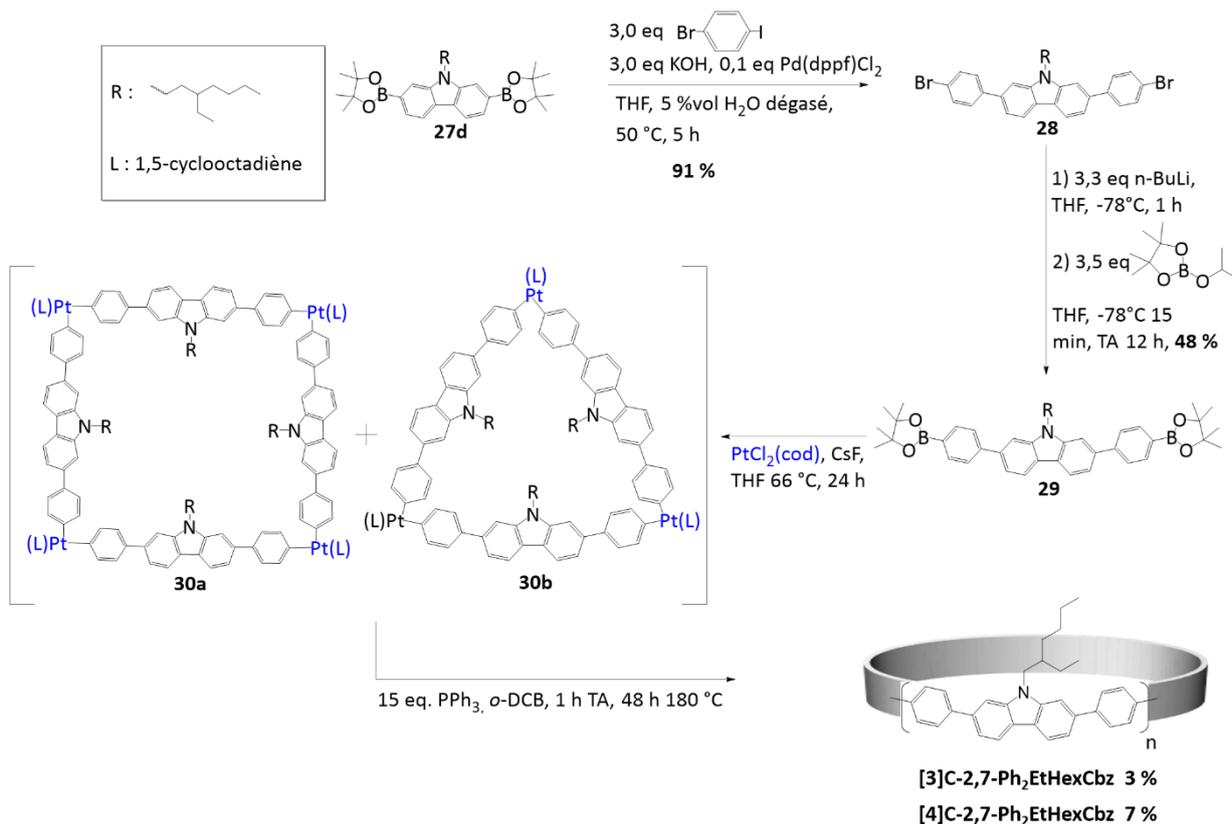


Schéma 24 Voie de synthèse de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

Nous avons appliqué les conditions optimales jusqu'ici mises en place et obtenu **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** (Schéma 24) avec un rendement de 7 % (soit 14 mg). D'autre part, nous avons pu observer et isoler un second anneau de taille différente, **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** avec un rendement de réaction de 3 % (soit environ 5 mg). Tout d'abord, nous notons que le rendement de réaction de **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** est plus faible que celui obtenu pour **[4]CEtHexCbz**. Le rendement de formation total d'anneaux moléculaires (toutes tailles comprises) est de 10 % (contre 18 % pour **[4]CEtHexCbz**). On observe donc qu'à partir d'un synthon plus grand le rendement de réaction est plus faible. Nous avons déjà pu le noter avec la synthèse de **[12]CPP** par rapport à **[8]CPP** (cf. chapitre 1 partie 3.1.5). D'autre part, nous

avons également envisagé de synthétiser un anneau de diphénylcarbazole avec les atomes d'azote substitué par des chaînes butyles. Malheureusement, nous ne sommes jamais parvenus à isoler d'anneaux. Il est possible que cela soit dû à un manque de solubilité des intermédiaires formés en solution mettant ainsi en avant que le choix de la chaîne alkyle est important vis-à-vis de la faisabilité de la réaction.

De manière plus surprenante, l'obtention de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** suppose la formation de l'intermédiaire triangle **30b**, Schéma 24. La formation d'un intermédiaire triangle a déjà pu être observée dans le cas de **[3]CdiMeF**.<sup>20</sup> À l'époque, il avait été montré qu'il était possible d'exercer une sélectivité sur la taille de l'anneau en modifiant le ligand chélatant le complexe de platine (*cf.* Chapitre 1 partie 3.1.2). L'utilisation de PtCl<sub>2</sub>(cod) (ligand plus encombrant) plutôt que PtCl<sub>2</sub>(nbd) (ligand moins encombrant) favorise la formation d'un intermédiaire triangle au détriment d'un intermédiaire carré. Néanmoins, dans notre cas, nous observons la formation d'anneau à trois et quatre unités de départ avec l'utilisation du PtCl<sub>2</sub>(cod) montrant que la réaction est moins sélective avec le composé de départ **29**. La synthèse présentée de **[3]CdiMeF** est réalisée en milieu très dilué (3 M) tandis que nos conditions sont dix fois plus concentrées (30 M). Or, Fujita et son équipe ont montré en 1996, avec l'utilisation du palladium plan carré Pd(en)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que la diminution de la concentration favorisait la formation d'un complexe *ter*-nucléaire triangle au détriment d'un complexe *tetra*-nucléaire carré, Schéma 25.<sup>21</sup> Ainsi, le ratio de formation des deux tailles est contrôlé par la concentration initiale en monomère. Par conséquent, nous pouvons supposer que la formation de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** est due à la fois à une concentration plus élevée (30 M vs 3 M) et au ligand plus encombrant (cod vs nbd).

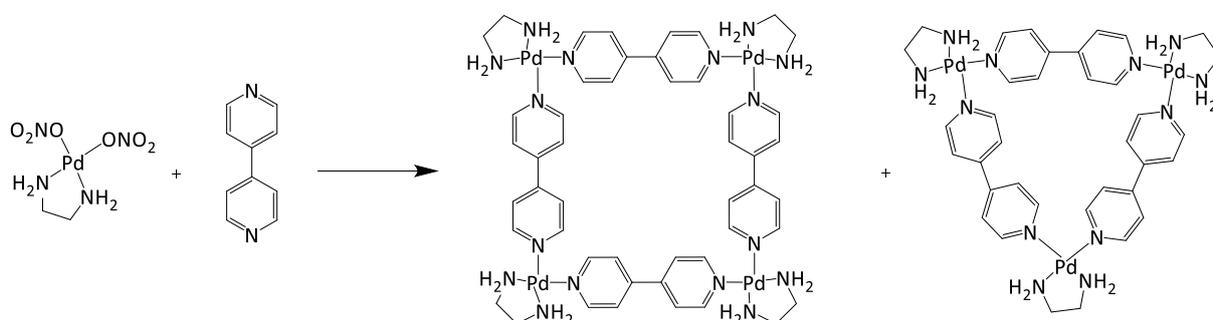


Schéma 25 Formation de complexe de palladium *ter* et *tetra*-nucléaire par Fujita et al, reproduit depuis Ref.<sup>21</sup>

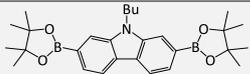
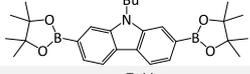
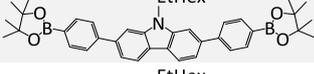
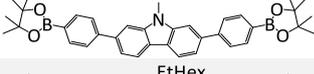
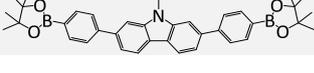
Dans le cadre de cette thèse, les synthèses d'anneaux à partir des composés **27d** (*cf.* Schéma 23) et **29** (*cf.* Schéma 24) présentant tous deux des chaînes 2-éthylhexyle ont été

réalisées avec le même complexe (PtCl<sub>2</sub>(cod)). Or, nous n'avons pas observé de formation de **[3]CEtHexCbz** à partir de **27d**. Cela pourrait être lié à un manque de flexibilité des unités de construction et à un encombrement stérique plus important des chaînes 2-éthylhexyle pour **27d** que pour **29**. Ainsi, le fragment lui-même, '2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz' (plus flexible et chaîne éloignée du Pt) par rapport à EtHexCbz (moins flexible et chaîne plus proche de Pt), permet de comprendre la plus grande stabilité de l'intermédiaire *ter*-nucléaire triangle par rapport à celle du *tetra*-nucléaire carré dans le cas du synthon **29** par rapport à **27d**.

(iv) Influence du solvant de réaction

Une étude de l'influence du solvant pour l'étape de transmétaillations a également été effectuée. Nous avons relevé dans la littérature que le THF est le solvant le plus largement utilisé pour cette étape malgré quelques exemples employant le 1,2-dichloroéthane (*cf.* chapitre 1 partie 3.1.5).<sup>2-3, 15, 20, 22</sup> Cependant, il existe un vide bibliographique quant à l'impact du solvant sur l'étape de transmétaillations. Nous avons ainsi réalisé une étude de solvants en comparant le THF, le 1,2-dichloroéthane (DCE) et le 1,4-dioxane (Diox). Tout comme le THF, ces deux solvants sont polaires aprotiques. D'autre part, le Diox est un solvant communément utilisé pour des réactions de couplage organométallique.<sup>23-25</sup> Nous avons choisi de réaliser cette étude pour la synthèse de **[4]CBuCbz**, **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

Tableau 16 Influence du solvant pour l'étape de transmétaillations sur la synthèse de **[4]CBuCbz**, **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

Monomère	Transmétaillations (T °C, 24 h))	Éliminations réductrices (180 °C, 48 h)	Produits et rendements de réaction (%)
	THF (66)	<i>o</i> -DCB	<b>[4]CBuCbz (25)</b>
	DCE (70)	<i>o</i> -DCB	<b>[4]CBuCbz (60)</b> <b>[5]CBuCbz (13)</b>
	THF (66)	<i>o</i> -DCB	<b>[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz (3)</b> <b>[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz (7)</b>
	DCE (70)	<i>o</i> -DCB	<b>[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz (3)</b> <b>[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz (15)</b>
	Diox (70)	<i>o</i> -DCB	<b>[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz (3)</b> <b>[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz (1)</b>

Avec l'utilisation du DCE pour l'étape de transmétaillations, nous avons pu isoler **[4]CBuCbz** avec un rendement de réaction très élevé de 60 % (soit 70 mg), Tableau 16. De plus,

lors de cette même synthèse nous avons pu isoler un second anneau, **[5]CBuCbz** avec un rendement de 13 % (soit 15 mg). D'autre part, l'utilisation du DCE, pour les synthèses de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, nous a permis de les isoler avec un rendement de 3 et 15 % respectivement, Tableau 16. Enfin, lorsque le Diox a été utilisé **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** ont été obtenus avec des rendements de 3 et 1 %, Tableau 16. Ainsi, on constate que l'utilisation du DCE plutôt que du THF permet de multiplier le rendement de formation de **[4]CBuCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** par un peu plus de 2. En revanche, l'utilisation du Diox fait largement chuter le rendement de **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** passant de 7 % dans le THF à 1 % dans le Diox. Ainsi, parmi les trois solvants utilisés, il semblerait que ce soit le DCE qui mène à de meilleurs résultats pour la synthèse d'anneau comportant une répétition de quatre unités de construction (**[4]CBuCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**).

À ce jour, il nous paraît encore compliqué de rationaliser ce résultat. Notre hypothèse principale est pour l'instant liée à la solubilité des intermédiaires. En effet, une différence de solubilité des intermédiaires complexés *in situ* (favorisant leur réactivité) et des intermédiaires *tetra*-nucléaire pourraient expliquer la différence de rendement selon le solvant. Une seconde hypothèse est liée à la solubilité de la base (CsF). En effet, nous avons pu remarquer que lorsque le THF et le Diox sont mis en jeu toute la base n'est pas entièrement solubilisée contrairement à ce qui est observé dans le DCE. Or, la base est essentielle pour former un complexe boronate en solution qui est l'espèce active pour la complexation.<sup>26</sup>

D'autre part, à notre grande surprise, l'utilisation du DCE nous a permis d'obtenir **[5]CBuCbz**. À notre connaissance, c'est la première fois dans le domaine des anneaux moléculaires que par le simple changement de solvant il est possible d'avoir accès à une seconde taille d'anneau. En fait, nous supposons, dans notre cas, que même lorsque le THF est utilisé comme solvant nous formons **[5]CBuCbz** mais dans une proportion infime. Le DCE permet donc d'augmenter les rendements de formation de **[4]CBuCbz** et de **[5]CBuCbz** rendant possible l'isolation de ce dernier.

En conclusion, nous avons vu que l'allongement de la chaîne alkyle substituant l'atome d'azote n'impactait pas le rendement de formation des anneaux de carbazole. Par contre, la ramification de la chaîne hexyle (Hex → EtHex) induit une diminution d'environ 30 % du rendement de réaction (25 % → 18 %). Cette diminution est probablement due à une déstabilisation de l'intermédiaire *tetra*-nucléaire. D'autre part, nous avons pu adapter notre

voie de synthèse à la famille des anneaux de diphénylcarbazole et ainsi obtenu avec succès **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**. Toutefois, nous avons noté que le rendement total de formation d'anneaux de diphénylcarbazole (toutes tailles confondues) est moins élevé qu'à partir d'un synthon plus petit (**29** vs **27d**). Nous avons supposé que cela pourrait être dû à des différences de solubilité des intermédiaires. Dans le temps imparti, nous avons été en mesure d'étudier l'influence de seulement trois solvants : THF, DCE et Diox. Les intermédiaires rectangulaires n'étant pas solubles, il est nécessaire de réaliser l'étape de d'éliminations réductrices pour obtenir une information. Nous avons donc bien conscience que cela n'est pas suffisant et une étude plus approfondie avec un plus grand nombre de solvants étudiés est nécessaire. Toutefois, nous avons montré que le DCE est un meilleur solvant que le THF ou le Diox pour la synthèse d'anneaux moléculaires possédant des unités carbazoles.

Pour terminer, nous voudrions faire la liste des différents paramètres sur lesquels il serait important de se pencher dans les études à venir. Les points de questionnement concernent principalement l'étape de transmétaillations :

1. il serait intéressant de réaliser une étude en concentration afin de savoir (i) s'il existe une influence sur le rendement de réaction (solubilité des intermédiaires) et (ii) s'il est possible d'avoir accès à d'autres tailles d'anneaux de carbazole comme par exemple **[3]CBuCbz**,

2. une étude de l'influence du temps de réaction sur l'étape de transmétaillations pourrait être aussi intéressante. En effet, en réalité nous ne connaissons ni la cinétique de formation ni la stabilité des macrocycles intermédiaires formés,

3. bien que notre étude sur l'influence du solvant nous ait permis d'augmenter nos rendements de réaction, il serait instructif de continuer à étudier différents solvants,

4. un dernier paramètre concerne le ligand chélatant le complexe de Pt. Nous avons vu que, en fonction de l'encombrement stérique qu'il provoque, il est possible de sélectivement former des anneaux de différentes tailles. Ainsi, il serait intéressant d'étudier l'impact de ligands différents du cod sur la synthèse d'anneaux moléculaires possédant des unités carbazoles.

### 1.3.3 Optimisation de l'étape de purification finale

Une autre difficulté à laquelle nous avons dû faire face concerne la purification. En

effet, les quantités de produit sont faibles (quelques dizaines de milligrammes). De plus, la géométrie cylindrique des anneaux moléculaires les rend moins polaires en comparaison à leurs homologues linéaires si bien que tous les composés présentent peu d'affinité avec la silice et migrent très rapidement, mêmes avec des solvants apolaires. De plus, avec l'allongement et la ramification de la chaîne alkyle, il a été de plus en plus difficile de purifier les anneaux synthétisés.

Notre équipe est équipée d'une chromatographie flash. Cet appareil nous permet, grâce à une lampe UV, de détecter et collecter automatiquement les fractions contenant les produits de réaction. Cependant, les quantités de produit sont très faibles et le détecteur UV manque de sensibilité si bien qu'une utilisation automatique de l'instrument n'est pas possible. Alors un suivi par fluorescence est nécessaire pour collecter convenablement les différentes fractions. Cette méthode est très efficace pour une première purification car elle permet de retirer la majeure partie des sous-produits de réaction. En revanche, elle ne nous permet pas d'obtenir l'anneau moléculaire pur.

Notre attention s'est donc tournée vers une autre technique de purification : la chromatographie d'exclusion stérique à recyclage. Il s'agit d'une chromatographie en phase liquide équipée d'une colonne de résine poreuse qui permet de séparer les composés qui la traversent en fonction de leur rayon hydrodynamique. Plus le rayon est petit plus les pores de la colonne retiennent les composés ce qui augmente leur temps d'élution tandis que les composés plus gros sont moins retenus et éluent plus vite. Un détecteur UV-vis en sortie de colonne permet de nous aiguiller sur les fractions à récolter. De plus, il s'agit d'une chromatographie à recyclage : le mélange injecté évolue dans un circuit fermé ce qui permet de réaliser plusieurs passages successifs d'un mélange impur. Ainsi, pour des composés présentant des rayons hydrodynamiques relativement proches, il est possible par passages successifs de les séparer. Cette technique est donc idéale pour la purification d'anneaux moléculaires et d'autant plus lorsqu'il y a des anneaux de différentes tailles à séparer après une même synthèse. Cette méthode est d'ailleurs largement utilisée dans le domaine des CPPs.<sup>22</sup> Nous avons pu avoir accès à cette méthode purification grâce à l'aide du Dr Pierre-Antoine Bouit de l'équipe OMC à l'ISCR, sans qui cet aspect du projet n'aurait pas pu être mené à son terme.

La méthode de purification (identique pour tous les anneaux) après le traditionnel

traitement est la suivante : (i) purification du brut réactionnel par chromatographie flash avec un gradient d'élution de 5 % à 60 % de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans l'éther de pétrole puis (ii) purification des fractions contenant le (les) anneau(x) moléculaire(s) par chromatographie d'exclusion stérique à recyclage. La première purification par chromatographie flash permet de retirer l'excès de  $\text{PPh}_3$  et les résidus dérivés du Pt. Cette étape est absolument nécessaire car sans elle nous risquerions (i) d'endommager la colonne à exclusion stérique et (ii) de ne pas voir l'absorption des anneaux moléculaires. Le résidu issu de cette première purification est ensuite dissous dans un minimum de  $\text{CHCl}_3$  et purifié par chromatographie d'exclusion stérique à recyclage (Figure 89, exemple de séparation de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**). Sur les quatre longueurs d'onde qui peuvent être utilisées, deux sont typiquement utilisées pour détecter les composés aromatiques (254 nm et 280 nm) et deux autres sont choisies spécifiquement pour cibler les anneaux (*cf.* chapitre 1 partie 4.4.1) : 350 nm (en vert sur le chromatogramme) et 415 nm (en orange sur le chromatogramme). Afin d'optimiser la séparation et la récolte des produits souhaités il est important de bien se référer à l'absorption à 415 nm car elle est spécifique des anneaux moléculaires (*cf.* chapitre 1 partie 4.4).

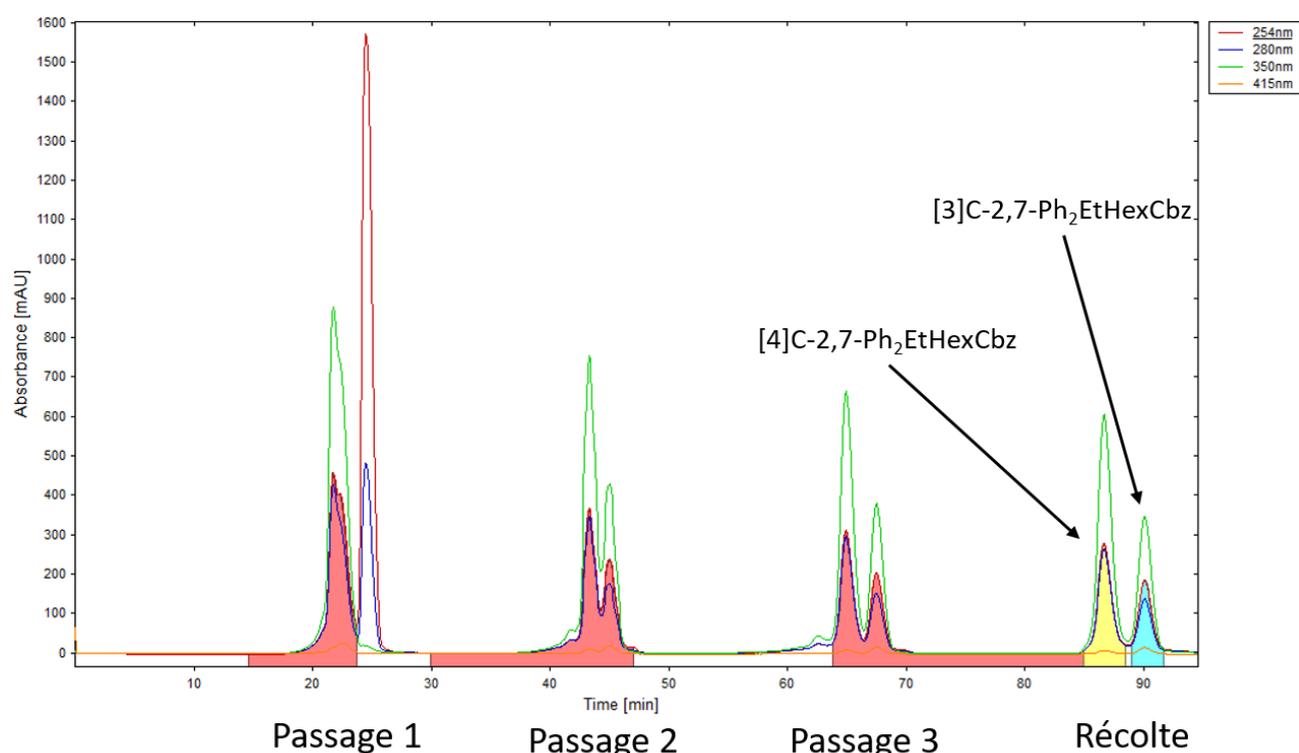


Figure 89 Chromatographie d'exclusion stérique à recyclage du résidu purifié par chromatographie flash issu de la synthèse de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

Sur le chromatogramme, les surfaces colorées en rouge correspondent à ce qui est

recyclé. Le reste est sorti de la boucle vers les déchets. Au premier passage (au bout de 20 min) seul le mélange absorbant à 350 nm et 415 nm est recyclé. Ainsi, une première impureté absorbant fortement à 254 nm peut être éliminée, il s'agit d'un reliquat de PPh<sub>3</sub>. On observe ensuite la séparation progressive des deux anneaux. Ils sont ainsi récoltés sous forme de deux fractions à leur quatrième passage. **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** est récolté en premier (surface colorée en jaune) car il possède un rayon hydrodynamique plus grand que **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** (surface colorée en bleue).

Pour conclure, la première grande de ces travaux s'est concentré autour de l'optimisation de la synthèse d'anneaux moléculaires. Ces travaux ont portés leur fruit car des rendements élevés ont pu être obtenus nous permettant ainsi de mieux appréhender les paramètres qui régissent ces synthèses. Ils restent cependant et malheureusement difficilement adaptables à d'autres systèmes. C'est là que réside toute la difficulté de cette thématique.

#### 1.4 Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil puissant pour l'étude des structures moléculaires des anneaux en solution. La résolution des spectres 1D, 2D COSY (*CORrelated SpectroscopY*) et 2D NOESY (*Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY*) des anneaux de carbazole nous permet d'avoir une première idée de leur conformation. Il existe quatre rotamères possibles. Ce sont les rotamères  $\alpha\alpha\alpha$ ,  $\alpha\alpha\beta$ ,  $\alpha\alpha\beta\beta$  et  $\alpha\beta\alpha\beta$  relatifs à l'orientation haut ( $\alpha$ ) ou bas ( $\beta$ ) des ponts azotés les uns par rapport aux autres, Figure 90. Ainsi, la combinaison de ces trois expériences RMN nous permet d'attribuer tous les protons à chacun des signaux et de discriminer chacun des rotamères.

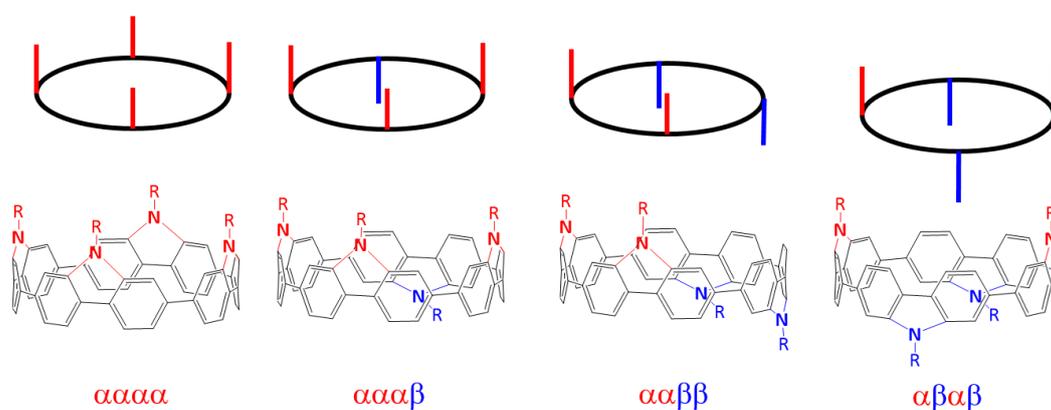


Figure 90 Rotamères  $\alpha\alpha\alpha$ ,  $\alpha\alpha\beta$ ,  $\alpha\alpha\beta\beta$  et  $\alpha\beta\alpha\beta$  d'un anneau de carbazole.

### 1.4.1 Cas des CPPs

Les [8]-[12]CPPs ne présentent en RMN  $^1\text{H}$  qu'un seul signal (singulet) signifiant que chaque proton a le même environnement chimique. Cet effet est attribué aux forts mouvements des unités phényles (tremblements, basculements).<sup>27</sup> De plus, on note un blindage de ce signal lorsque  $n$  diminue (pour  $8 < n < 12$ ). Cette tendance est attribuée aux courants de cycles locaux diatropiques des phényles (en rouge sur la Figure 91) qui créent une zone de blindage à l'intérieur de l'anneau et selon son plan, le blindage étant maximal au centre de l'anneau, Figure 91 (gauche). Ainsi, quand  $n$  diminue les protons se rapprochent du centre de l'anneau et donc le blindage est de plus en plus fort : plus  $n$  diminue plus le signal  $^1\text{H}$  des protons est blindé, Figure 91 (droite). En revanche, la tendance inverse est observée pour les [5]-[7]CPPs : le signal  $^1\text{H}$  est déblindé avec la diminution de  $n$ . Cela s'explique par l'apparition d'un courant macrocycle paratropique (en vert sur la Figure 91) à partir de [7]CPP, de moins en moins fort à mesure que  $n$  diminue.

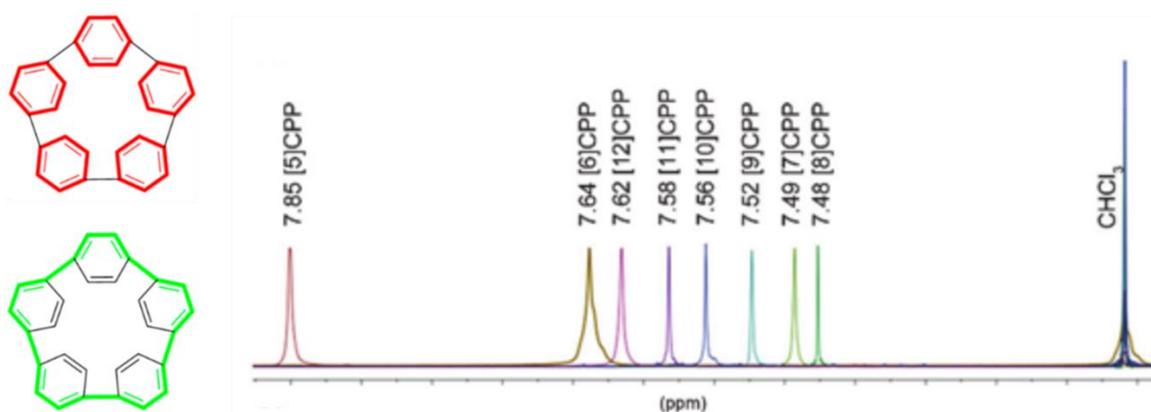


Figure 91 (gauche) Représentation du courant de cycle local diatropique (rouge) et du courant macrocyclique paratropique (vert), reproduit depuis ref.<sup>3</sup> et (droite) spectres RMN liquide des [5]-[12]CPP, reproduit depuis ref.<sup>27</sup>

### 1.4.2 Cas des anneaux de carbazole

L'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  1D et 2D COSY nous a permis d'attribuer les signaux des protons de [4]CEtCbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz et [4]CEtHexCbz, Figure 93.

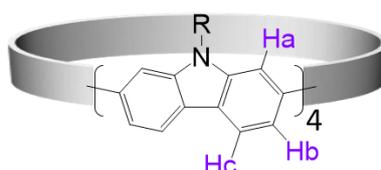


Figure 92 Représentation schématique d'un anneau de carbazole avec  $R = \text{Et}, \text{Bu}, \text{Hex}, \text{EtHex}$ .

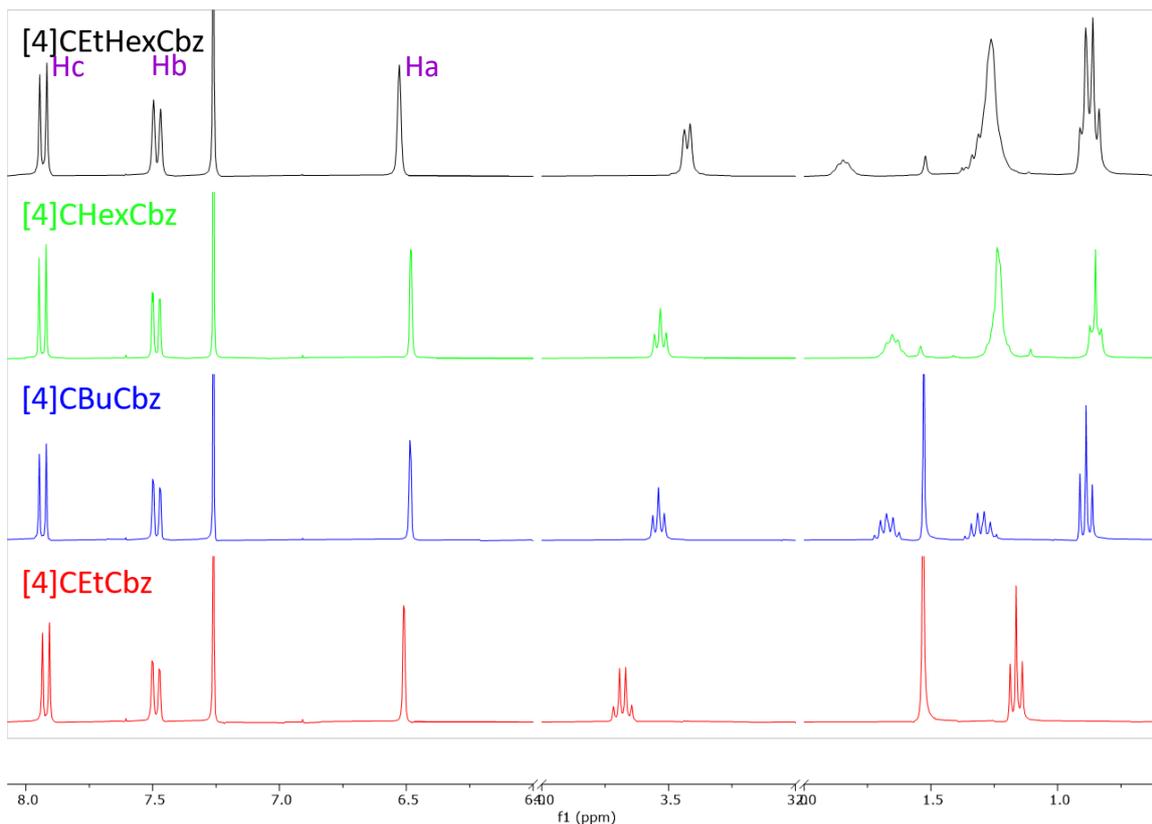


Figure 93 Spectres RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$  des anneaux de carbazole.

Dans la zone aromatique, les quatre anneaux de carbazole présentent trois signaux. On observe un singlet Ha blindé aux alentours de 6,5 ppm, puis deux doublets Hb et Hc vers 7,5 ppm et 7,9 ppm. La présence de seulement trois signaux montre que les quatre unités carbazoles sont équivalentes témoignant donc d'un haut niveau de symétrie de l'anneau. Ainsi, les spectres RMN correspondent à un anneau possédant une topologie  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  ou  $\alpha\beta\alpha\beta$ . Afin de discriminer les deux possibilités, nous avons réalisé, dans un premier temps, une expérience 2D COSY pour attribuer chacun des signaux aromatiques. Le doublet à 6,5 ppm correspond aux protons en position *ortho* de l'azote (Ha). Le doublet vers 7,5 ppm correspond aux protons en position *para* de l'azote (Hb) et enfin le second doublet vers 7,9 ppm aux protons en position *meta* de l'azote (Hc). Nous avons ensuite réalisé une expérience 2D NOESY. Cette technique 2D homonucléaire permet d'observer des tâches de corrélations entre protons à travers l'espace (jusqu'à 5 Å). On observe ainsi une tâche de corrélation entre les signaux des protons Ha et Hb (en rouge, Figure 94) indiquant la conformation  $\alpha\beta\alpha\beta$  dans laquelle ils se retrouvent très proches (2,5 Å d'après la structure cristallographique de **[4]CEtCbz**). La même conformation  $\alpha\beta\alpha\beta$  a pu être déterminée pour les trois autres exemples d'anneaux de carbazole. Comme nous le verrons (*cf.* partie 2.1) cette conformation est

également confirmée par l'étude des structures cristallographiques. On déduit de ces études RMN que la nature de la chaîne alkyle n'a aucun impact sur la structure de ces quatre anneaux.

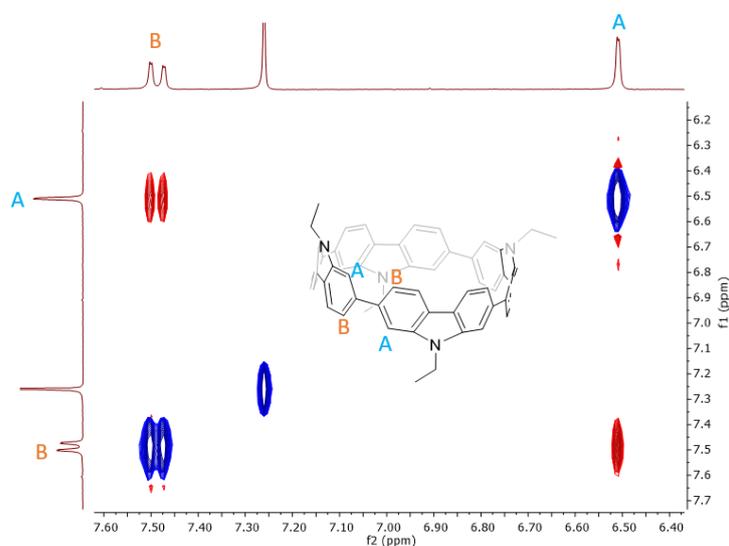


Figure 94 Spectre 2D NOESY dans le  $CDCl_3$  de **[4]CEtCbz**.

D'autre part, nous n'observons pas de blindage/déblindage des signaux aromatiques en fonction de la taille de la chaîne ce qui est un comportement différent de la famille des CPFs.<sup>2, 14</sup> L'étude des spectres RMN  $^1H$  des homologues fluorènes nous avait révélé un déblindage des signaux des protons aromatiques témoignant d'une diminution de  $\theta_{ext}$  lorsque la chaîne grandit (déformation de l'anneau).<sup>13</sup> Cette évolution avait été supportée par l'étude des paramètres structuraux tirés de l'analyse des structures cristallographiques de ces anneaux. Ainsi, pour la famille des anneaux de carbazole, le déplacement chimique des protons aromatiques semble être indépendant de la substitution du pont. Ceci indique que les chaînes alkyles des anneaux de carbazole ne pointent pas vers le centre de l'anneau contrairement aux CPFs pour lesquels une chaîne sur deux par pont pointe vers le centre (raison de la déformation des CPFs en fonction de la taille des chaînes).

En résumé, la substitution des atomes d'azote des anneaux de carbazole par une seule chaîne alkyle (contre deux pour les fluorènes) n'impacte pas leur structure moléculaire en solution. Nous y reviendrons lorsque que nous discuterons des structures cristallographiques de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz**.

La dynamique moléculaire en solution a ensuite été étudiée. Pour cela, nous avons mesuré des spectres  $^1H$  en fonction de la température par pas de 10 K dans le  $CD_2Cl_2$  de 223 à 293 K (Figure 95) et dans le toluène- $d_8$  de 303 à 373 K de **[4]CEtCbz**.

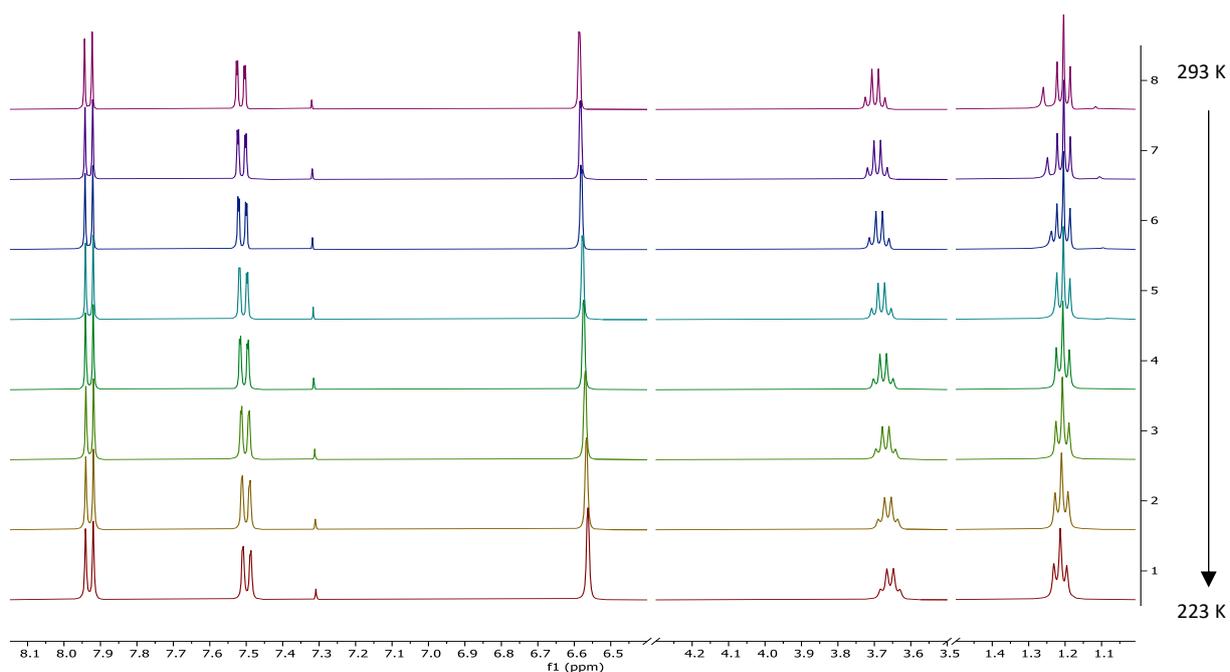


Figure 95 Spectres RMN  $^1\text{H}$  de **[4]CEtCbz** en fonction de la température de 223 K à 293 K par pas de 10 K dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Le refroidissement par rapport à la température ambiante (293 K  $\rightarrow$  223 K, Figure 95) dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ne montre aucune modification significative des signaux. Ainsi, nous confirmons qu'en solution nous ne sommes pas en présence d'une structure dynamique (passage d'un rotamère à l'autre) à température ambiante. En solution à température ambiante, nous sommes en présence d'un rotamère stable ( $\alpha\beta\alpha\beta$ ) et unique. Le même résultat avait été obtenu avec les anneaux de fluorènes.<sup>2</sup>

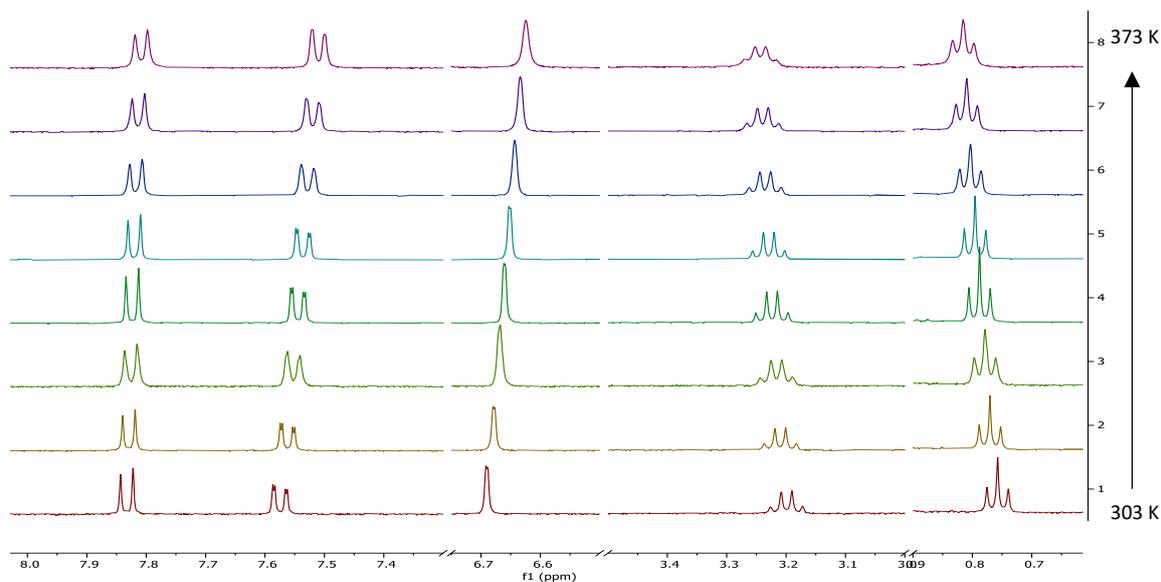


Figure 96 Spectres RMN  $^1\text{H}$  de **[4]CEtCbz** en fonction de la température de 303 K à 373 K par pas de 10 K dans le toluène- $d_8$ .

Le chauffage par rapport à la température ambiante (303 K  $\rightarrow$  373 K) ne montre qu'un élargissement des pics dans la zone aromatique du fait de l'augmentation de l'agitation de la molécule. Cela signifie que dans cette gamme de température, il n'est pas possible d'obtenir un autre rotamère par basculement de l'une des unités carbazoles.

En résumé de l'étude des spectres RMN  $^1\text{H}$  en fonction de la température de **[4]CEtCbz**, nous avons pu démontrer que seule la conformation  $\alpha\beta\alpha\beta$  existe en solution et qu'il n'est pas possible de faire basculer une ou plusieurs unités carbazole pour passer d'un conformère à l'autre jusqu'à 373 K. Nous n'avons pas encore réalisé une étude similaire pour les autres anneaux de carbazole mais nous supposons qu'un comportement similaire sera observé. Nous verrons, dans la partie suivante dédié à l'étude des propriétés des anneaux de carbazole, que cette supposition est confirmée par l'étude de la structure cristallographique.

### 1.4.3 Cas des anneaux de diphénylcarbazole

L'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  nous a permis d'attribuer les signaux des protons de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, Figure 98.

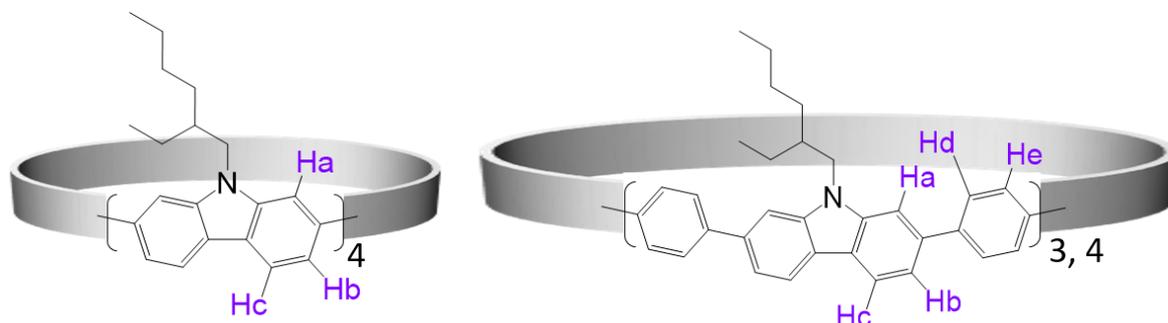


Figure 97 Représentation schématique de **[4]CEtHexCbz**, **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

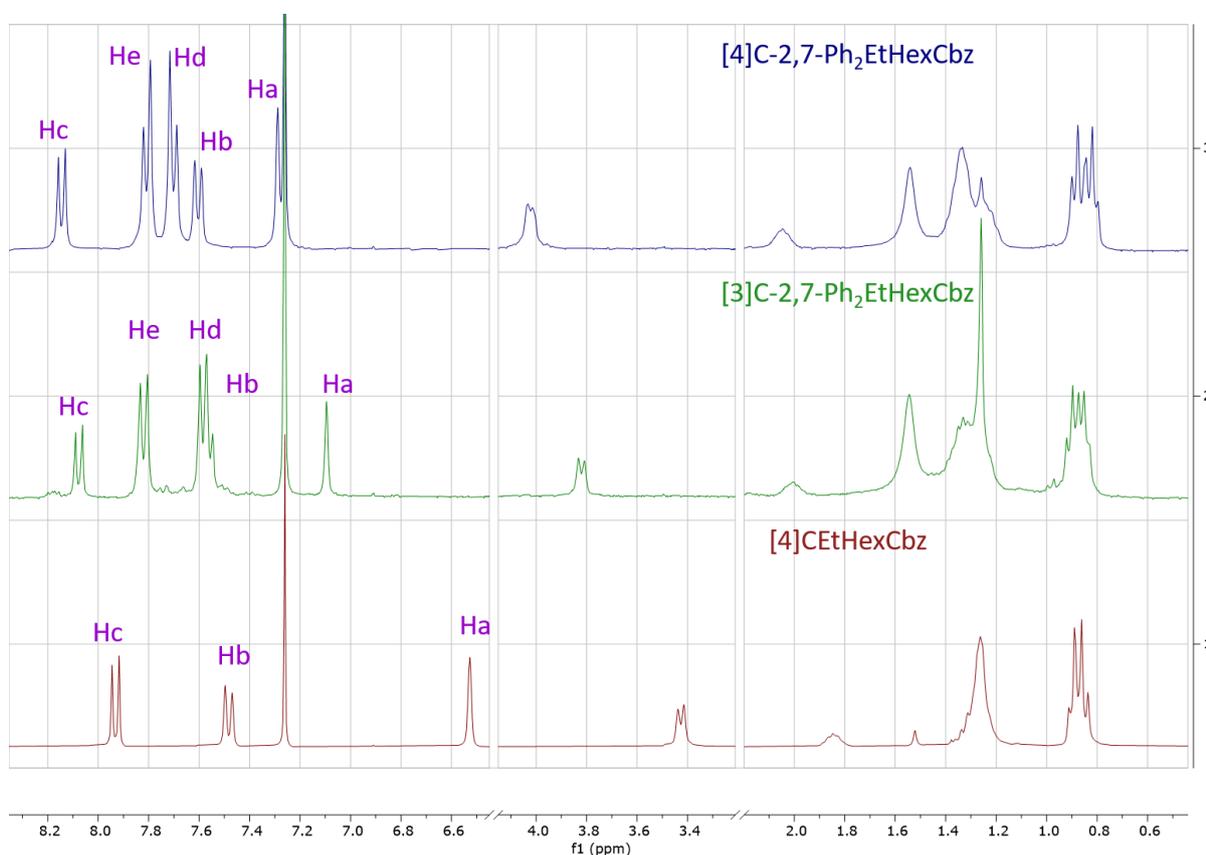


Figure 98 Spectres RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$  de **[4]CEtHexCbz**, **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

Dans la zone aromatique, on observe cinq massifs pour **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** tandis que pour **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** on en distingue quatre. Nous retrouvons dans le spectre  $^1\text{H}$  de **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** deux doublets correspondant aux protons Hb et Hc à 7,60 ppm et 8,15 ppm respectivement et un singulet attribué aux protons Ha à 7,30 ppm. Deux doublets

supplémentaires sont observées à 7,70 ppm et 7,80 ppm correspondants aux protons Hd et He des phényles. Dans le spectre  $^1\text{H}$  de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** on observe également les trois massifs correspondant aux protons des carbazoles : un doublet à 8,08 ppm pour les protons Hc, un singulet à 7,10 ppm pour les protons Ha et on distingue un second doublet à 7,56 ppm pour les protons Hb. En fait, les protons Hb ont pratiquement le même déplacement chimique que les protons Hd qui résonnent en un doublet centré à 7,59 ppm. Enfin, les protons He résonnent sous forme d'un doublet à 7,82 ppm. Nous notons un blindage des protons Ha, Hb et Hc à mesure que l'anneau rétrécit (**[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**  $\rightarrow$  **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**  $\rightarrow$  **[4]CEtHexCbz**). Cette évolution est en accord avec ce qu'il a pu être observé pour les [8]-[12]CPP. À mesure que n diminue, les protons se rapprochant du centre de l'anneau ils subissent de plus en plus le courant de cycle diatropique, leur signal se blinde. En revanche, on note que pour les protons Hd et He que seul le doublet correspond au doublet Hd se blinde indiquant que seuls ces protons se rapprochent du centre de l'anneau. A ce jour, nous ne pouvons pas proposer d'explication claire à cette observation. Une étude de la structure cristallographique de ces deux anneaux de diphénylcarbazole pourrait nous apporter des éléments de réponse.

La topologie de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** ne peut pas être déterminée par une expérience 2D NEOSY à température ambiante comme précédemment pour les anneaux de carbazole. En effet, les protons des phényles étant équivalents deux à deux, il n'est pas possible de discriminer les deux protons Hd afin de savoir lequel des deux couple à travers l'espace avec Ha. Néanmoins, nous supposons que **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** pourrait adopter une conformation  $\alpha\beta\alpha\beta$  qui semble être la plus stable thermodynamiquement comme observé et/ou calculé pour d'autres anneaux de carbazole, CPFs ou anneaux de dibenzothiophène (cf. chapitre 3 partie 4.1).<sup>3, 20, 28</sup> En ce qui concerne **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, seulement deux topologies sont possibles :  $\alpha\alpha\alpha$  ou  $\alpha\alpha\beta$ . La topologie  $\alpha\alpha\beta$  nous semble être la conformation la plus probable. En effet, nous avons relevé que **[3]CdiMeF** adopte cette conformation.<sup>20</sup>

## 2 Étude des propriétés des anneaux de carbazole

Nous allons pouvoir maintenant étudier les propriétés structurales et électroniques de ces quatre nouveaux anneaux de carbazole : **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz**.

Comme pour le chapitre bibliographique précédent, nous commencerons par étudier les structures cristallographiques afin de déterminer les paramètres structuraux ( $\varnothing$ ,  $\omega$ ,  $\theta$  et  $\gamma$ ) des anneaux de carbazole. Nous étudierons ensuite l'impact de ces propriétés structurales sur les propriétés électrochimiques et photophysiques. Nous étudierons trois effets sur l'ensemble de ces propriétés :

1. Effet de pontage par des atomes d'azote, **[8]CPP** vs **[4]CEtCbz**
2. Effet de la nature du pont, azote (**[4]CEtCbz**) vs carbone (**[4]CdiEtF**)
3. Effet de la longueur et de la ramification de la chaîne alkyle substituant l'atome d'azote dans la famille des anneaux de carbazole, éthyle (**[4]CEtCbz**) vs butyle (**[4]CBuCbz**) vs hexyle (**[4]CHexCbz**) vs 2-éthylhexyle (**[4]CEtHexCbz**)

Toutefois, nous avons été en mesure d'obtenir des cristaux exploitables seulement de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz**. Des cristaux du dérivé avec les chaînes 2-éthylhexyle (**[4]CEtHexCbz**) n'ont pas pu être obtenus. Enfin, nous finirons par présenter les propriétés de transports en trous expérimentales de ces quatre anneaux de carbazole grâce à leur incorporation dans des dispositifs OFETs.

### 2.1 Propriétés structurales : évolutions des paramètres structuraux par l'effet de pontage par des atomes d'azote et sa substitution

Les paramètres structuraux définis dans le chapitre précédent seront étudiés dans cette partie (*cf.* chapitre 1 partie 4.1 pour les définitions). Ce sont : le diamètre moyen  $\varnothing$ , l'angle de torsion moyen  $\theta$ , l'angle de déplacement moyen  $\omega$  et l'angle de pliage moyen  $\gamma$ .

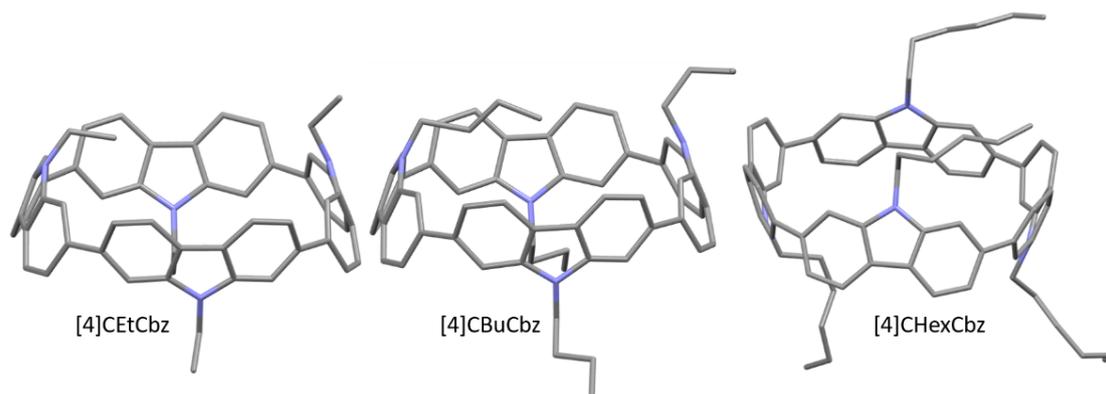


Figure 99 Structures cristallographiques de [4]CETcbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz.

Les structures cristallographiques de [4]CETcbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz sont présentées dans la Figure 99. Comme nous pouvons le constater, ils adoptent tous les trois une topologie  $\alpha\beta\alpha\beta$ . Ainsi, les conclusions de l'étude RMN sont confirmées à l'état solide par l'étude des cristaux. D'autre part, cette même topologie a pu être observée en solution et à l'état solide pour les analogues fluorènes : [4]CdiEtF, [4]CdiPrF, [4]CdiBuF et [4]CdiHexF.<sup>2, 13-14</sup> On en déduit ainsi que la nature du pont (carbone ou azote) ne semble pas influencer la topologie des BCPPs. Cela est confirmé par des calculs de DFT sur [4]CDBT, [4]CDBTO, [4]CMeCbz et [4]CPhCbz qui ont montré que la topologie  $\alpha\beta\alpha\beta$  correspondait au rotamère le plus stable thermodynamiquement.<sup>3, 28</sup>

Tableau 17 Groupes d'espaces et paramètres structuraux moyens mesurés à partir des structures cristallographiques de [4]CETcbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz, [4]CdiEtF<sup>2</sup> et [8]CPP.<sup>29</sup>

Anneau moléculaire (groupe d'espace)	[4]CMeCbz (Pbca)	[4]CETcbz (C2/c)	[4]CBuCbz (P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> )	[4]CHexCbz (Cm)	[8]CPP (P2 <sub>1</sub> /n)	[4]CdiEtF (P4 <sub>2</sub> /nmc)
$\varnothing$ (Å)	10,8	10,8	10,9	11,1	11,1	11,0
[min-max]	[10,7-11,0]	[10,5-11,1]	[10,7-11,1]	[10,9-11,1]	[10,4-11,7]	[11,0-11,0]
$\gamma$ (°)	128	130	129	133	-	127
[min-max]	[121-131]	[125-133]	[126-131]	[128-136]	-	[127-127]
$\theta_{int}$ (°)	1,56	0,77	0,30	0,54	-	0
[min-max]	[0,19-3,79]	[0,01-2,87]	[0,02-0,85]	[0-1,76]	-	[0,0-0,0]
$\theta_{ext}$ (°)	41,4	40,6	37,7	40,1	-	41,5
[min-max]	[37,3-43,3]	[38,7-41,2]	[34,6-41,3]	[39,7-43,2]	-	[41,5-41,5]
$\theta$ (°)	21,5	20,7	19,0	20,3	24,3	20,8
[min-max]	[18,7-23,5]	[19,4-22,0]	[17,3-21,1]	[19,9-22,5]	[1,46-42,5]	[0,0-41,5]
$\omega_{int}$ (°)	6,1	6,6	6,3	6,4	-	7,4
[min-max]	[3,3-7,7]	[6,1-7,8]	[5,1-7,6]	[5,2-7,2]	-	[7,4-7,4]
$\omega_{ext}$ (°)	6,8	7,9	7,8	7,6	-	6,4
[min-max]	[5,5-9,4]	[6,9-8,5]	[7,2-8,9]	[6,9-8,3]	-	[6,4-6,4]
$\omega$ (°)	6,5	7,2	7,1	7,0	9,6	6,9
[min-max]	[4,4-8,6]	[6,5-8,2]	[6,2-8,3]	[6,1-7,8]	[7,2-11,4]	[6,4-7,4]

L'ensemble des valeurs moyennes des différents paramètres énumérés ci-dessus est rassemblé dans le Tableau 17 pour **[4]CMeCbz**,<sup>3</sup> **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz**, **[4]CdiEtF**<sup>2</sup> et **[8]CPP**.<sup>29</sup> Notons que **[4]CBuCbz** et **[4]CMeCbz**<sup>3</sup> co-cristallisent avec une molécule de toluène s'insérant dans la cavité de l'anneau. Il semblerait que le toluène puisse interagir avec **[4]CMeCbz** et **[4]CBuCbz** et donc impacter les paramètres structuraux. Par conséquent, pour cette discussion, nous nous efforcerons de comparer, d'une part, **[4]CMeCbz** à **[4]CBuCbz** et, d'autre part, **[4]CEtCbz**, **[4]CHexCbz**, **[4]CdiEtF** et **[8]CPP**.

### 2.1.1 Diamètre moyen $\emptyset$

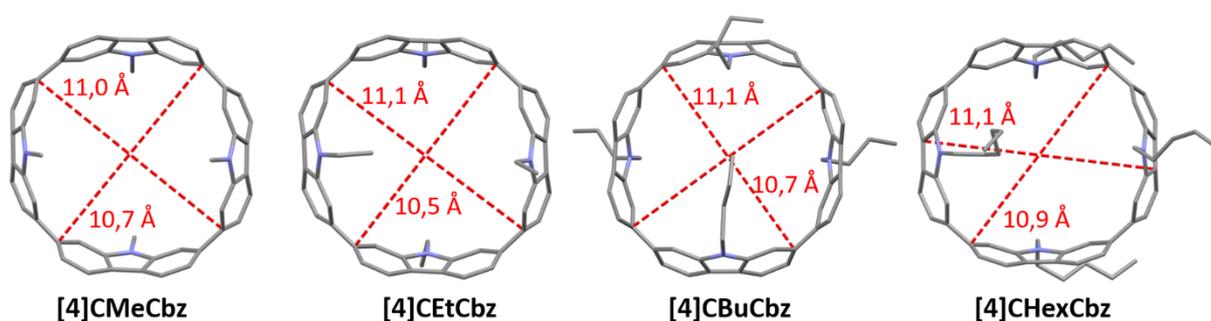


Figure 100 Distances C-C minimales et maximales de **[4]CMeCbz**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz**.

**[4]CMeCbz**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz** possèdent une forme ellipsoïdale avec des distances C-C minimales de 10,7, 10,5, 10,7 et 10,9 Å respectivement, et, une distance C-C maximale proche entre 11,0 et 11,1 Å, Figure 100. **[8]CPP** possède une distance C-C minimale de 10,6 Å et une distance C-C maximale de 11,5 Å et **[4]CdiEtF** est un anneau parfaitement symétrique avec un diamètre de 11,0 Å.

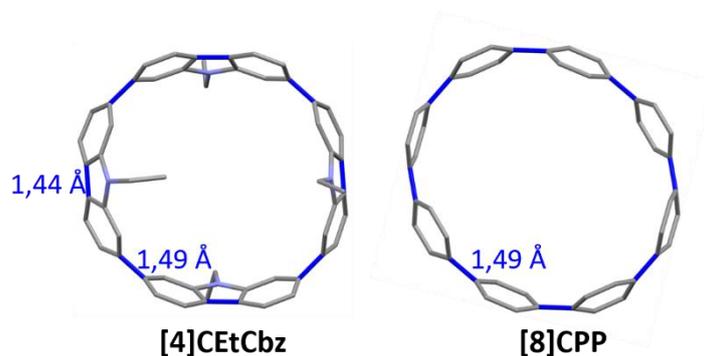


Figure 101 Mesures des liens biphényles (en bleu) de **[4]CEtCbz** et **[8]CPP**.

En comparant **[4]CEtCbz** à **[8]CPP**, on voit que le pontage par un atome d'azote substitué par une chaîne éthyle impacte peu la valeur de la distance C-C minimale. Par contre on note une diminution de 0,6 Å de la distance C-C maximale. Cette diminution est liée à des

liens biphényles plus courts dans **[4]CEtCbz** (1,457 Å) par rapport à **[8]CPP** (1,485 Å), en bleu sur la Figure 101. En fait, elle est principalement liée à un lien biphényle *intra*-unité plus court dans les carbazoles (1,438 Å). D'autre part, en comparant **[4]CEtCbz** à **[4]CdiEtF**, on voit que l'azote ne permet pas d'obtenir un anneau parfaitement symétrique. Ainsi, il semblerait que la nature du pont influence la forme générale de l'anneau. Cette différence pourrait être due au nombre de chaînes alkyles substituant le pont (deux pour **[4]CdiEtF** contre une pour **[4]CEtCbz**).

Regardons à présent l'impact de la longueur de la chaîne alkyle sur **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz**. On remarque que la distance C-C maximale n'est pas impactée par l'agrandissement de la chaîne alkyle. En revanche, on note une augmentation de la distance C-C minimale à mesure que la chaîne grandit diminuant ainsi l'écart entre les distances C-C minimale et maximale. Il semblerait donc, dans le cas des anneaux de carbazole, que l'obtention d'un anneau parfaitement symétrique nécessite de grandes chaînes alkyles. Ainsi, contrairement à la famille des CPFs (qui possèdent deux chaînes alkyles par pont), l'agrandissement de la chaîne pourrait nous permettre de symétriser un CPP en le rigidifiant à l'aide d'atomes d'azote à condition que la chaîne alkyle soit suffisamment longue. Notons que les distances C-C évoluent peu si l'on compare **[4]CMeCbz** à **[4]CBuCbz**. Ceci pourrait être dû à la présence d'une molécule de toluène dans la cavité de l'anneau qui en fixe la forme.

En conclusion, nous venons de voir que ponter **[8]CPP** permet de symétriser l'anneau (diminution de l'écart entre les distances C-C minimale et maximale) et que cette symétrisation est moins importante : (i) avec un atome d'azote pontant par rapport à un atome de carbone et (ii) au sein de la famille des anneaux de carbazole, avec des chaînes courtes (contrairement aux CPFs).

### 2.1.2 Angle de torsion moyen $\theta$

**[4]CMeCbz**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz** ont un angle de torsion moyen  $\theta$  de 21,5 °, 20,7 °, 19,0 ° et 20,3 ° respectivement (Tableau 17, Figure 102) tandis que **[8]CPP** et **[4]CdiEtF** possèdent un angle de torsion moyen de 24,3 ° et 20,8 °. Ainsi, nous constatons que ponter **[8]CPP** par des atomes d'azote (**[4]CEtCbz**) ou de carbone (**[4]CdiEtF**) diminue l'angle de torsion moyen, et ce, de manière similaire. On en déduit donc que l'angle de torsion est plus impacté par la présence du pont plutôt que par sa nature.

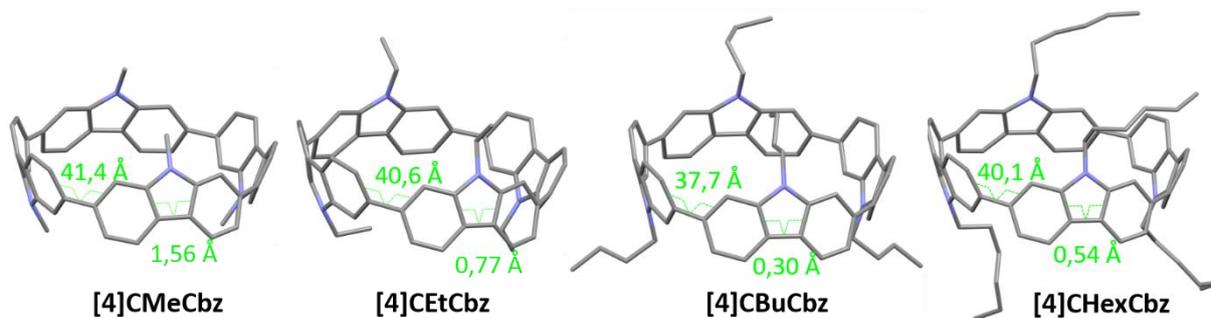


Figure 102 Angles de torsion  $\theta$  de [4]CMeCbz, [4]CEtCbz, [4]CBuCbz et [4]CHexCbz.

D'autre part, la longueur de la chaîne alkyle semble avoir une influence sur l'angle de torsion  $\theta$ . Le passage de [4]CMeCbz à [4]CBuCbz (Me  $\rightarrow$  Bu), d'une part, et le passage de [4]CEtCbz à [4]CHexCbz (Et  $\rightarrow$  Hex), d'autre part, induit une diminution de  $\theta$  de 2,5 ° et 0,4 ° respectivement. Ainsi, comme pour la famille des CPFs (cf. chapitre 1 partie 4.1.2),  $\theta$  diminue à mesure que la chaîne alkyle grandit. Cette diminution pourrait être due à l'augmentation des répulsions stériques des chaînes alkyles entre elles (ou avec le solvant pour les chaînes Me et Bu, d'où une diminution plus importante dans le cas de ces derniers). En effet, nous pouvons voir que [4]CEtCbz et [4]CBuCbz ont une de leurs chaînes alkyles dirigée vers le centre de l'anneau (malgré la présence de toluène pour [4]CBuCbz). Le [4]CHexCbz n'en possède pas, probablement à cause de la trop petite taille de la cavité par rapport à la longueur de la chaîne.

Intéressons-nous à présent à l'évolution de  $\theta_{\text{int}}$  et  $\theta_{\text{ext}}$ . [4]CMeCbz, [4]CEtCbz, [4]CBuCbz et [4]CHexCbz possèdent un  $\theta_{\text{int}}$  et un  $\theta_{\text{ext}}$  de 1,56 °, 0,77 °, 0,30 °, 0,54 ° et 41,4 °, 40,6 °, 37,7 °, 41,1 ° respectivement, Tableau 17 et Figure 102. On observe une diminution de  $\theta_{\text{int}}$  de 1,26 ° et de 0,23 ° lors du passage de Me  $\rightarrow$  Bu et de Et  $\rightarrow$  Hex respectivement. D'autre part, on observe une diminution de  $\theta_{\text{ext}}$  de 3,7 ° lors du passage de Me  $\rightarrow$  Bu alors que le passage de Et  $\rightarrow$  Hex induit une augmentation de 0,5 °. En fait, la diminution dans un cas ou l'augmentation dans l'autre de  $\theta_{\text{ext}}$  pourraient être dues à l'orientation des chaînes alkyles. La présence d'une longue chaîne butyle dans la cavité de l'anneau comparée à une petite chaîne méthyle induit de plus grandes répulsions stériques (entre les chaînes et/ou avec le solvant) qui forcent les unités carbazoles à s'aplanir les unes par rapport aux autres. Tandis que dans le cas de [4]CHexCbz la sortie de la chaîne alkyle de la cavité de l'anneau par rapport à [4]CEtCbz permet de réduire les répulsions stériques des chaînes alkyles relâchant ainsi la tension de cycle ( $\theta_{\text{ext}}$  augmente).

Nous avons vu dans le chapitre précédent (cf. partie 4.1.2), pour la famille des CPFs,

que l'augmentation de la taille des chaînes alkyles forçait les unités fluorènes à s'aligner ( $\theta_{\text{ext}}$  diminue) et afin de relâcher la tension de cycle résultante les unités fluorènes se tordent ( $\theta_{\text{int}}$  augmente). Ici, dans le cas des anneaux de carbazole, on observe une diminution de  $\theta_{\text{int}}$ . Cette évolution est donc opposée et pourrait être due au nombre de chaînes alkyles. En effet, dans le cas d'un fluorène, deux chaînes sont substituées (une à l'extérieur de la cavité et l'autre à l'intérieur) sur le pont carbone contre une seule dans le cas des anneaux de carbazole sur le pont azoté. Ainsi, pour les anneaux de Cbz, les chaînes alkyles sont plus libres et peuvent s'orienter soit vers l'intérieur soit vers l'extérieur de la cavité. Par conséquent  $\theta_{\text{int}}$  ne subit pas l'influence de la chaîne alkyle.

En conclusion, nous avons vu que l'angle de torsion moyen  $\theta$  est principalement impacté par la présence ou non de ponts plutôt que de leur nature. Nous avons pu également noter que  $\theta$  diminue à mesure que la chaîne alkyle substituant les ponts azotés grandit. Cette évolution est identique à celle observée pour les CPFs. D'autre part, nous avons noté une diminution dans un cas (Me  $\rightarrow$  Bu) ou une augmentation dans un autre (Et  $\rightarrow$  Hex) de  $\theta_{\text{ext}}$ . Cette évolution est due à la présence ou non d'une chaîne alkyle dans la cavité de l'anneau. Enfin, nous avons constaté que  $\theta_{\text{int}}$  diminue à mesure que la chaîne alkyle grandit. Cette évolution est opposée à celle des CPFs et est probablement due au nombre de chaînes alkyles sur les ponts. Ainsi, même si la présence de ponts (carbone ou azote) dans **[8]CPP** semble impacter de manière similaire en moyenne  $\theta$ , la nature du pont et le nombre de chaînes alkyles par pont influencent de manière différente  $\theta_{\text{int}}$  et  $\theta_{\text{ext}}$ .

### 2.1.3 Angle de déplacement moyen $\omega$

**[4]CMeCbz**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz** présentent un angle de déplacement moyen  $\omega$  de 6,5°, 7,2°, 7,1° et 7,0° respectivement. **[8]CPP** et **[4]CdiEtF** présentent eux un  $\omega$  de 9,6° et 6,9° respectivement. Ainsi, nous observons que le pontage d'un **[8]CPP** par des atomes d'azote ou de carbone induit une diminution de  $\omega$  liée à une planarisation des quatre unités biphényles. De plus, la nature du pont semble avoir peu d'influence.

La longueur de la chaîne alkyle semble également avoir peu d'influence sur  $\omega$ , excepté peut-être pour la petite chaîne méthyle qui conduit à la valeur de  $\omega$  la moins élevée. Cela pourrait être mis en regard avec le fait que **[4]CMeCbz** est l'anneau de carbazole présentant  $\theta$

le plus élevé. En effet, nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent (cf. partie 4.1.3), les paramètres  $\theta$  et  $\omega$  sont intimement liés. La diminution de  $\theta$ , correspondant à l'alignement des unités de construction, est liée à la courbure de celles-ci ( $\omega$  augmente).

Pour conclure, nous avons vu que la présence de ponts azotés dans les anneaux de carbazole induit une diminution de  $\omega$  par rapport à **[8]CPP** lié à la planarisation des unités biphényles. De plus, la nature du pont semble aussi avoir un faible impact.

#### 2.1.4 Angle de pliage moyen $\gamma$

Les angles de pliage moyen  $\gamma$  de **[4]CMeCbz**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz** sont de 128 °, 130 °, 129 ° et 133 °. **[4]CdiEtF** possède un  $\gamma$  moyen de 127 °. Ainsi, nous constatons que  $\gamma$  diminue lorsque la chaîne alkyle substituant les ponts azotés des anneaux de carbazole grandit. Notons que la différence de  $\gamma$  entre **[4]CMeCbz** et **[4]CBuCbz** (1 °) est plus faible que celle entre **[4]CEtCbz** et **[4]CHexCbz** (3 °). Ceci est probablement dû à la présence d'une molécule de toluène dans les cavités de **[4]CMeCbz** et **[4]CBuCbz** qui limite l'effet de la longueur de la chaîne alkyle par rapport à **[4]CEtCbz** et **[4]CHexCbz**. D'autre part, on constate que  $\gamma$  de **[4]CEtCbz** est plus faible que celui de **[4]CdiEtF**. Ceci met en avant que la nature du pont et le nombre de chaînes alkyles par pont influence  $\gamma$ .

## 2.2 Propriétés électrochimiques : évolution de l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** calculées à partir des données électrochimiques en oxydation (HOMO) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et en réduction (LUMO) dans le DMF par voltampérométrie cyclique. Afin de comparer les molécules entre elles, nous avons synthétisé **[8]CPP** (les conditions de synthèse sont détaillées dans la partie expérimentale) et réalisé l'étude électrochimique complète au cours de cette thèse dans des conditions expérimentales strictement identiques. Pour **[4]CdiEtF**, nous nous baserons sur les résultats déjà obtenus dans l'équipe.<sup>2</sup>

Tableau 18 Propriétés électrochimiques, énergie des orbitales frontières et paramètres structuraux  $\omega$  et  $\theta$  de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz**. Les potentiels électrochimiques sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) ; HOMO =  $- [4,4 + E_{onset}^{ox} (V \text{ vs ECS})]$  et LUMO =  $-[4,4 + E_{onset}^{red} (V \text{ vs ECS})]$ .

Anneau moléculaire	<b>[8]CPP</b>	<b>[4]CdiEtF</b>	<b>[4]CEtCbz</b>	<b>[4]CBuCbz</b>	<b>[4]CHexCbz</b>	<b>[4]CEtHexCbz</b>
$E^{ox} (V)$	1,07 1,22	0,99 1,60	0,87 1,40 2,03*	0,89 1,3* 1,47 > 1,80	0,89 1,36* 1,53	0,90 1,44 1,60 > 2,2
$E_{onset}^{ox} (V)$	0,88	0,83	0,77	0,78	0,79	0,80
HOMO (eV)	- 5,28	- 5,23	- 5,17	- 5,18	- 5,19	- 5,20
$\omega$ (°)	9,6	6,9	7,2	7,1	7,0	-
$E^{red} (V)$	- 1,94*	- 2,00* - 2,23	- 2,30* - 2,52	- 2,23 - 2,70*	- 2,30 - 2,83	- 2,30* - 2,90*
$E_{onset}^{red}$	- 1,80	- 2,06	- 2,18	- 2,00	- 2,19	- 2,15
LUMO (eV)	- 2,60	- 2,34	- 2,22	- 2,40	- 2,21	- 2,25
$\theta$ (°)	24,3	20,8	20,7	19,0	20,3	-

\* épaulement

## 2.2.1 Oxydation

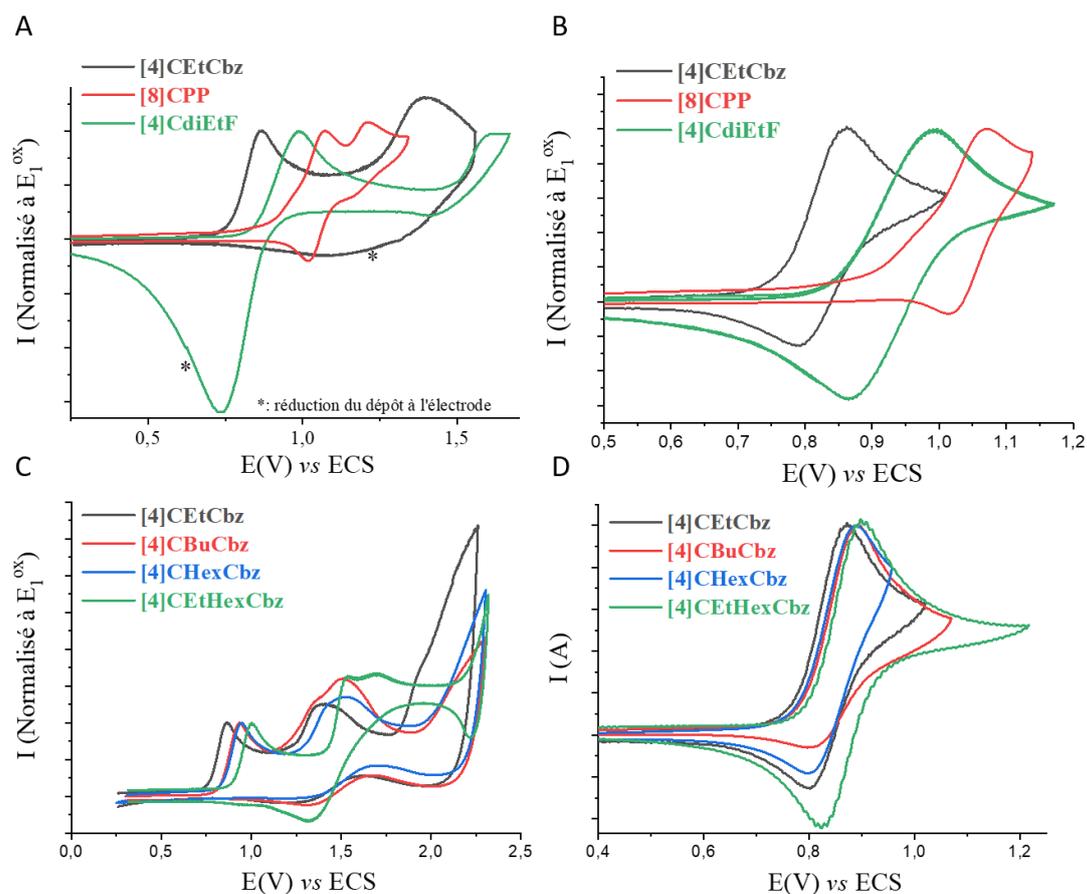


Figure 103 Cyclovoltammogrammes en oxydation dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF** **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** à  $2 \times 10^{-3}$  M. A et C présentent l'ensemble des processus d'oxydation, et, B et D seulement le premier processus d'oxydation. Le sel de fond est  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  à 0,2 M dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'électrode de travail est un disque de platine de 1 mm de diamètre. Vitesse de balayage :  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**[8]CPP**, **[4]CdiEtF** et **[4]CEtCbz** présentent des voltammétries très différentes (Figure 103 A et B). **[4]CEtCbz** montre, entre 0 et 1,5 V, deux processus d'oxydation successifs irréversibles dont les maxima sont notés à 0,86 et 1,40 V, Figure 103 et Tableau 18. **[8]CPP** présente également deux processus successifs à 1,07 et 1,22 V, tous les deux quasi-réversibles. Enfin, **[4]CdiEtF** affiche deux vagues irréversibles à 0,99 et 1,60 V. La réversibilité de la première vague d'oxydation de **[4]CdiEtF** est observée à  $100 \text{ mV/s}$  en limitant l'étude en oxydation à 1,2 V, Figure 103 B.

Parmi ces trois anneaux, **[4]CEtCbz** est celui possédant le potentiel d'oxydation le plus bas ( $E_{\text{ox}}([\text{4]CEtCbz}) < E_{\text{ox}}([\text{4]CdiEtF}) < E_{\text{ox}}([\text{8]CPP})$ ). Les niveaux HOMO de ces trois anneaux, calculés à partir des potentiels de seuil d'oxydation ( $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ , Tableau 18) sont de -5,17, -5,23

et - 5,28 eV pour **[4]CEtCbz**, **[4]CdiEtF** et **[8]CPP** respectivement. Le passage de **[8]CPP** à **[4]CEtCbz** induit donc une augmentation de la HOMO de 0,11 eV montrant que la présence de ponts a une influence sur les propriétés d'oxydation de **[8]CPP**. D'autre part, la nature du pont influence aussi les propriétés d'oxydation. En effet, **[4]CEtCbz** possède un niveau HOMO plus élevé que **[4]CdiEtF**. En résumé, **[4]CEtCbz** est plus facile à oxyder que **[4]CdiEtF** qui lui-même est plus facile à oxyder que **[8]CPP**. Ces observations traduisent le plus fort caractère électro-donneur de **[4]CEtCbz** par rapport à **[8]CPP** et **[4]CdiEtF**. On peut noter que la tendance observée pour les anneaux est la même que celle observée pour les unités de construction : le *N*-éthylcarbazole (HOMO = -5,52 V)<sup>30</sup> a un niveau HOMO supérieur à 9,9'-diéthylfluorène (HOMO = - 5,71)<sup>31</sup> qui lui-même a un niveau supérieur au biphényle (HOMO = - 6,15 eV).<sup>32</sup> Finalement, on voit que les niveaux HOMO de ces trois anneaux sont contrôlés par la richesse électronique des unités de construction.

Intéressons-nous maintenant à l'effet de la longueur et de la ramification de la chaîne alkyle substituant l'atome d'azote. **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** présentent à première vue un comportement très similaire à **[4]CEtCbz**. Ils possèdent une première oxydation vers 0,9 V, suivie de deux autres oxydations autour de 1,2 – 1,8 V et une dernière oxydation au-delà de 1,8 V. La forte proximité de la première oxydation dont le maximum se situe autour de 0,9 V montre que la longueur et la ramification de la chaîne alkyle n'a que peu d'influence sur l'oxydation de l'anneau de carbazole, Figure 103 C. Notons que la réversibilité de la première oxydation varie en fonction de la chaîne alkyle, elle est quasi-réversible pour **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtCbz** tandis qu'elle est réversible pour **[4]CEtHexCbz** (Figure 103 D). La quasi-réversibilité de la première vague d'oxydation pour les trois premiers composés signe la forte réactivité des espèces chargées générées. Il est donc très intéressant de noter que la chaîne EtHex exerce un effet de stabilisation des radicaux cations. Dans cette famille d'anneaux, il semble donc possible de modifier la réversibilité de la première vague (sans changer son potentiel) mettant en évidence l'effet lié à l'allongement de la chaîne alkyle. Pour **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz**, un processus d'électrodéposition anodique est observé au cours de cycles successifs incluant la première oxydation (dans le cas de **[4]CEtHexCbz**, il faut atteindre un potentiel un peu plus anodique pour observer l'électrodéposition). Les positions 3 et 6 des carbazoles étant les plus réactives et libres pour ces systèmes, c'est par ces positions que peuvent se faire les couplages C-C qui conduisent à

des espèces de masses molaires plus importantes (dimères, trimères, oligomères...) précipitant à la surface de l'électrode. Un comportement similaire a été rapporté par Leclerc et al.<sup>33</sup> En effet, ils montrent que l'oxydation d'un poly(2,7-carbazole) conduit à des réactions de couplage des positions 3 et 6. La chaîne ramifiée de **[4]CEtHexCbz** pourrait limiter cette réaction en empêchant le rapprochement de deux anneaux par gêne stérique, plus importante que dans le cas des chaînes linéaires éthyles, butyles et hexyles. Ceci met encore une fois en évidence un effet surprenant des chaînes alkyles sur les propriétés des anneaux de carbazole (effet stérique).

Le potentiel de pic de la première oxydation est à 0,89 V pour **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz** et à 0,90 V pour **[4]CEtHexCbz**. Celui de **[4]CEtCbz** est à 0,87 V. Plus l'azote est encombré par des chaînes alkyles plus longues ou ramifiées, plus l'anneau est difficile à oxyder, cet effet restant toutefois modeste. Cela semble être lié en partie au caractère inductif donneur des chaînes alkyles, effet +I de moins en moins fort à mesure que la chaîne s'allonge. Il a déjà été mis en avant que la nature de la substitution de l'atome d'azote influence le premier processus d'oxydation des carbazole.<sup>34-35</sup> Cet effet est aussi visible par la variation des niveaux HOMO. Les niveaux HOMO sont de - 5,17 eV pour **[4]CEtCbz**, - 5,18 eV pour **[4]CBuCbz**, - 5,19 eV pour **[4]CHexCbz** et - 5,20 eV pour **[4]CEtHexCbz**. Le niveau HOMO est donc stabilisé par l'allongement et la ramification de la chaîne alkyle. Par ailleurs, on note une légère diminution de  $\omega$  à mesure que la chaîne alkyle s'allonge. Ainsi, il semblerait que l'évolution du niveau de la HOMO avec  $\omega$  déjà observée pour les CPPs et les CPFs (cf. chapitre 1 partie 4.3), reste vraie pour les anneaux de carbazole (même si, ici, les variations sont très faibles) : quand  $\omega$  diminue, HOMO diminue.

## 2.2.2 Réduction

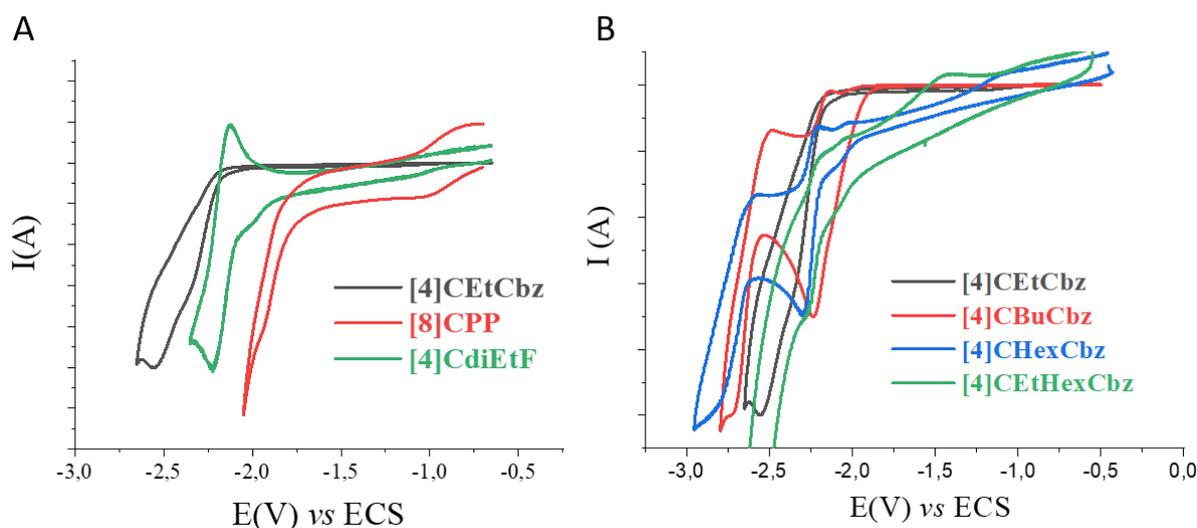


Figure 104 Cyclovoltammogrammes en réduction dans le DMF de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** à  $2 \times 10^{-3}$  M. (A) effet de la présence et de la nature du pont et (B) effet de la longueur et de la ramification de la chaîne alkyle substituant les atomes d'azote. Le sel de fond est  $Bu_4NPF_6$  à 0,1 M dans le DMF. L'électrode de travail est un disque de platine de 1 mm de diamètre. Vitesse de balayage :  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

En réduction, **[4]CEtCbz** présente deux processus irréversibles à - 2,30 (épaulement) et -2,52 V tandis que **[8]CPP** n'en présente qu'un seul irréversible à - 1,94 V (épaulement), Figure 104 A. Ainsi, on constate que, comme en oxydation, la présence de ponts azotés dans **[8]CPP** a une influence sur la réduction de l'anneau qui devient plus difficile à réduire. D'autre part, on observe pour son homologue fluorène, **[4]CdiEtF**, une vague de réduction réversible centrée à - 2,23 V. On constate donc que la nature du pont influence également le potentiel de réduction. Les niveaux LUMO de **[4]CEtCbz**, **[8]CPP** et **[4]CdiEtF** calculés à partir des potentiels de seuil ( $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ ) sont de - 2,22, - 2,60 et - 2,34 eV respectivement, Tableau 18. Ainsi, on observe la même évolution du niveau LUMO que du niveau HOMO :  $\text{LUMO}([\mathbf{4}]\text{CEtCbz}) > \text{LUMO}([\mathbf{4}]\text{CdiEtF}) > \text{LUMO}([\mathbf{8}]\text{CPP})$ .

**[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** présentent deux vagues de réduction de part et d'autre de - 2,5 V (comme pour **[4]CEtCbz**), Figure 104 B. La légère variation des potentiels de pic de ces réductions signe l'influence des chaînes alkyles sur la réduction des anneaux de carbazole. L'anneau le plus facile à réduire est **[4]CBuCbz** ( $E_{1\text{red}} = - 2,23$  V), puis **[4]CEtCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** se réduisent au même potentiel ( $E_{1\text{red}} = - 2,30$  V). **[4]CBuCbz** possède donc la LUMO la plus basse (- 2,40 eV), qui augmente ensuite à -2,25 eV pour

**[4]CEtHexCbz**, et, - 2,22 et - 2,21 eV pour **[4]CEtCbz** et **[4]CHexCbz** respectivement, Tableau 18. Par ailleurs, on note que **[4]CBuCbz** présente à la fois la LUMO la plus basse et le  $\theta$  le plus petit. Il semblerait ainsi que le phénomène observé pour les CPPs (cf. chapitre 3 partie 4.2 pour l'étude théorique) soit également vrai pour les anneaux de carbazole : la LUMO diminue quand  $\theta$  diminue. Notons que ce phénomène n'est pas observé lors de la comparaison de **[4]CEtCbz** à **[4]CHexCbz** (qui présentent des LUMOs dont l'écart de 0,01 eV n'est pas significatif) ne permettant donc pas de tirer de tendance générale.

### 2.2.3 Bilan

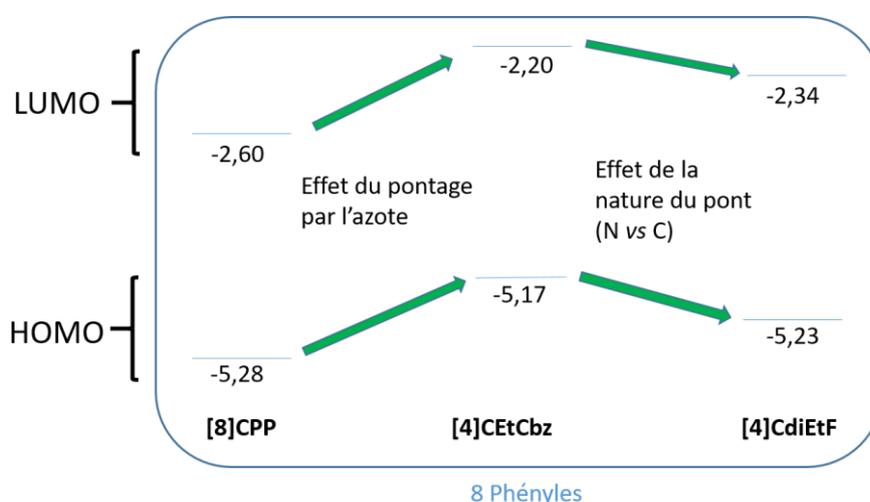


Figure 105 Bilan de l'effet du pontage d'un **[8]CPP** par des atomes d'azote (**[4]CEtCbz**) et de la nature du pont (**[4]CEtCbz** vs **[4]CdiEtF**) sur les orbitales frontières HOMO et LUMO.

Nous venons de voir que ponter **[8]CPP** par des atomes d'azote induit une augmentation des niveaux HOMO et LUMO et que passer des ponts azotés aux ponts carbonés provoque une diminution de ces niveaux, Figure 105. Ces évolutions sont directement liées au caractère donneur des unités de construction. Le carbazole est plus donneur que le fluorène lui-même plus donneur que le biphényle. La géométrie cylindrique de ces molécules n'est pas le paramètre prépondérant dans ce cas.

Les niveaux HOMO et LUMO de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** sont très similaires montrant que la longueur et la ramification de la chaînes alkyle substituant les atomes d'azote n'a qu'un effet limité sur les énergies des orbitales frontières. Toutefois, cet effet existe t apparaît très intéressant. Leurs faibles variations suivent les mêmes tendances que les CPPs et CPFs. Aussi, le formalisme établi par l'équipe d'Itami en 2012 nous permet de

comprendre l'évolution des orbitales frontières de ces quatre anneaux de carbazole sur la base de l'évolution des paramètres structuraux. **[4]CEtCbz** possède le niveau HOMO et l'angle de déplacement moyen  $\omega$  les plus élevés tandis que **[4]CBuCbz** possède la LUMO et l'angle de torsion moyen  $\theta$  les moins élevés.

Pour conclure, nous avons vu que le caractère donneur de l'unité de construction est prépondérant sur l'évolution de l'énergie des orbitales frontières (logiquement) et que la modulation de l'énergie des niveaux HOMO et LUMO par changement de la longueur de la chaîne alkyle nous semble plus difficile pour les anneaux de carbazole que cela ne l'est pour les CPFs (cf. chapitre 3 partie 4.3).

## 2.3 Propriétés photophysiques

Les propriétés d'absorption et d'émission de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** ont été étudiées en solution dans le cyclohexane et à l'état solide (films préparés par évaporation sous vide et par spin-coating à partir de solution dans le THF à une concentration de 1 mg.mL<sup>-1</sup>).

Comme pour les propriétés électrochimiques, les données présentées ici pour **[8]CPP** ont été mesurées au cours de ce travail de thèse dans des conditions expérimentales strictement identiques à celles utilisées pour les études des anneaux de carbazole et **[4]CdiEtF**.

### 2.3.1 Propriétés spectroscopiques en solution

Tableau 19 Données photophysiques de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** dans le cyclohexane.

Anneau moléculaire	<b>[8]CPP</b>	<b>[4]CdiEtF</b>	<b>[4]CEtCbz</b>	<b>[4]CBuCbz</b>	<b>[4]CHexCbz</b>	<b>[4]CEtHexCbz</b>
$\lambda_{max,abs}$ [nm]			337 (8,3)	337 (7,7)	337 (10,3)	339 (9,4)
$[\epsilon \times 10^4$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )]	333 (1,9)	347 (9,1)	292 (5,7)	293 (5,3)	293 (7,2)	294 (6,7)
			256 (8,5)	257 (7,9)	257 (10,7)	258 (9,7)
$\lambda_{em,max}$ [nm]						
( $\lambda_{exc} = 340$ nm)	528	487	487	483	482	485
$RQ_f$	0,25	0,24	0,19	0,20	0,20	0,20
$\tau_f$ [ns]	10,6	7,9	6,2	6,2	6,3	6,5
$k_r$ ( $\times 10^7$ ) [s <sup>-1</sup> ]	2,4	3,0	3,1	3,1	3,2	3,1
$k_{nr}$ ( $\times 10^8$ ) [s <sup>-1</sup> ]	0,70	0,96	1,3	1,3	1,3	1,2

Dans cette partie portant sur les propriétés spectroscopiques en solution, nous discuterons dans un premier temps des propriétés d'absorption puis, dans un second temps,

nous aborderons les propriétés d'émission.

### 2.3.1.1 Absorption

e) Effet de la présence de ponts et de sa nature sur des anneaux à huit unités phényles

Les spectres d'absorption de **[4]CEtCbz**, **[8]CPP** et **[4]CdiEtF** dans le cyclohexane sont présentés dans la Figure 106.

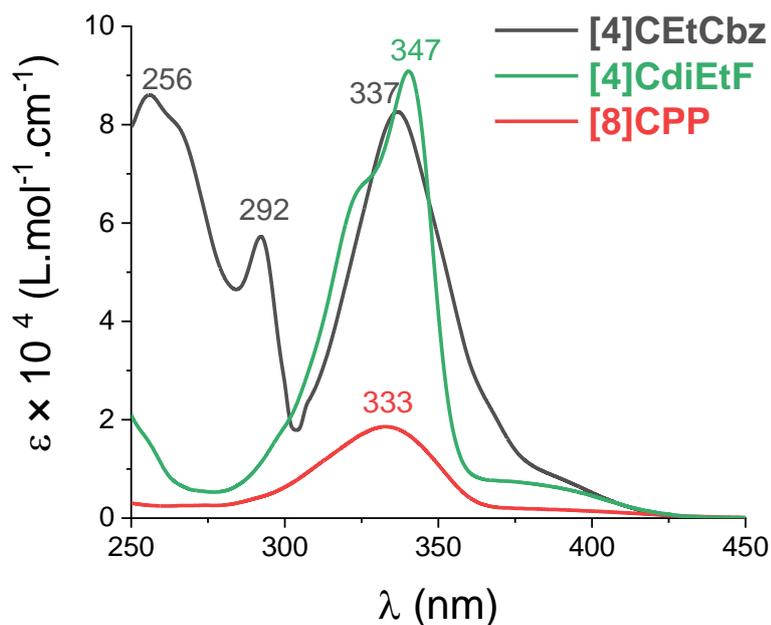


Figure 106 Spectres d'absorption de **[8]CPP**, **[4]CEtCbz** et **[4]CdiEtF** dans le cyclohexane.

Nous allons dans la suite de ce paragraphe nous intéresser aux caractéristiques suivantes : (i) la queue de bande vers 400 nm, (ii) la position de la bande d'absorption à plus basse énergie ( $\lambda_{\text{abs max}}$ ), (iii) le coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) de  $\lambda_{\text{abs max}}$  et (iv) les deux nouvelles bandes d'absorption à 292 et 256 nm observées uniquement pour **[4]CEtCbz**. Reprenons, une à une, ces différentes caractéristiques.

(i) queue de bande à 400 nm

**[4]CEtCbz**, **[8]CPP** et **[4]CdiEtF** possèdent une queue de bande aux alentours de 400 nm. Cette queue de bande correspond, d'après les calculs de TD-DFT, à la transition HOMO → LUMO qui est interdite par symétrie ( $f = 0$ ) d'après la règle de Laporte (orbitales moléculaires présentées en Figure 107). Néanmoins, comme pour les CPPs et BCPPs étudiés dans le chapitre précédent (*cf.* partie 4.4.1.1), on observe cette transition en solution sous la forme d'une queue de bande, ceci à cause de l'agitation thermique provoquant de légères vibrations

asymétriques qui induisent alors des transitions vibroniques.<sup>22</sup>

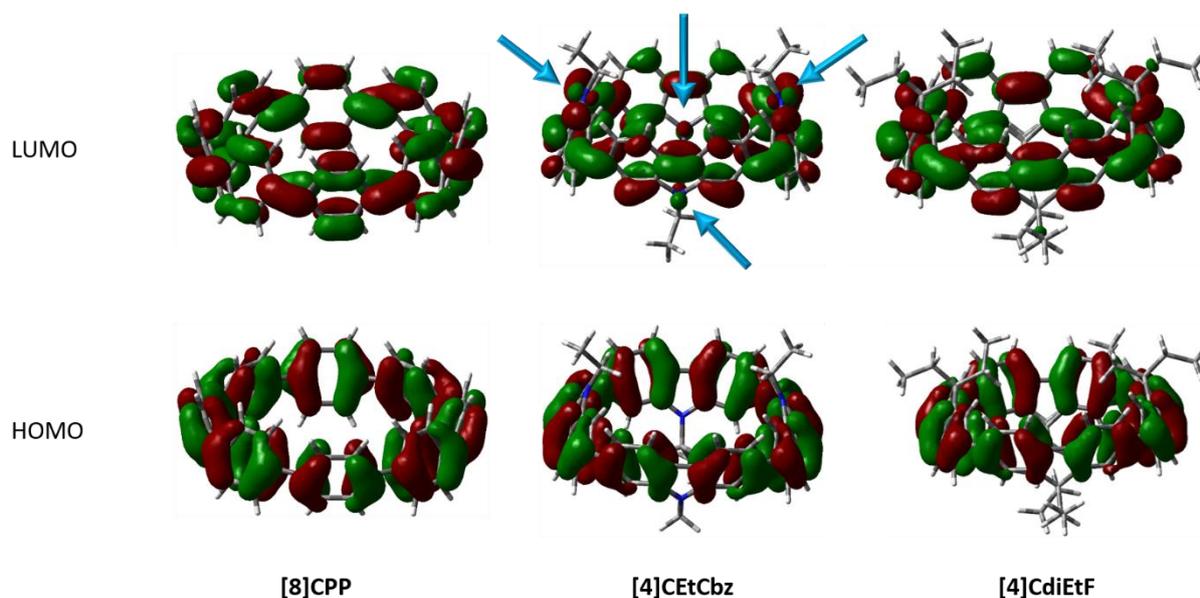


Figure 107 Représentation des orbitales HOMO et LUMO de **[8]CPP**, **[4]CEtCbz** et **[4]CdiEtF** (isovaleur = 0,02).

En revanche, on note que la queue de bande du spectre d'absorption de **[4]CEtCbz** semble être différente de celle de **[8]CPP** et **[4]CdiEtF**. En fait, quand on regarde les images des orbitales frontières de **[4]CEtCbz** par rapport à celle de **[8]CPP** et **[4]CdiEtF**, on constate que les atomes d'azote pontant de **[4]CEtCbz** participent dans la LUMO (marquée par des flèches bleues sur la Figure 107) contrairement aux atomes de carbones pontants de **[4]CdiEtF**. Ainsi, la différence d'allure de la queue de bande de **[4]CEtCbz** pourrait être due à des transitions vibroniques différentes.

(ii) Position de la bande d'absorption à plus basse énergie ( $\lambda_{\text{abs max}}$ )

Intéressons-nous à présent à la position de la bande d'absorption à plus basse énergie ( $\lambda_{\text{abs max}}$ ). Ponter **[8]CPP** par des atomes d'azote (**[4]CEtCbz**) mène à un déplacement bathochrome de 4 nm de  $\lambda_{\text{abs max}}$  (333 vs 337 nm). Elle est attribuée, pour **[4]CEtCbz**, d'après les calculs de TD-DFT, à six transitions (quasiment dégénérées deux par deux), Figure 108 : HOMO - 1  $\rightarrow$  LUMO et HOMO - 2  $\rightarrow$  LUMO ( $\lambda_{\text{th}} = 361$  nm), HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 1 et HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 2 ( $\lambda_{\text{th}} = 354$  nm), et, HOMO - 5  $\rightarrow$  LUMO et HOMO - 6  $\rightarrow$  LUMO ( $\lambda_{\text{th}} = 340$  nm). Les orbitales HOMO - 1, HOMO - 2, HOMO - 5 et HOMO - 6 sont délocalisées sur l'ensemble du corps  $\pi$ -conjugué (atomes d'azote compris) et semblent donc spécifiques à **[4]CEtCbz**, Figure 108. Ainsi, le léger déplacement bathochrome observé pour **[4]CEtCbz** par rapport à **[8]CPP**

pourrait être dû à la participation d'orbitales moléculaires délocalisées en partie sur les atomes d'azote dans les transitions responsables de cette bande.

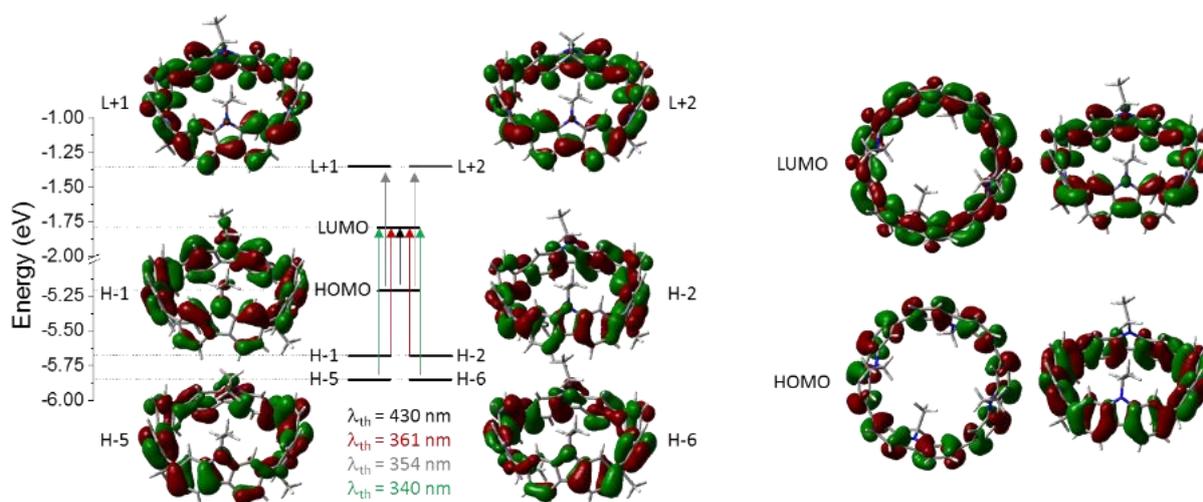


Figure 108 Représentation des niveaux d'énergie et des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de **[4]CEtCbz** obtenue par TD-DFT en B3LYP/3-311+G(d,p) (isovaleur = 0,02).

(iii) Coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ )

Les coefficients d'absorption molaire de  $\lambda_{\text{abs max}}$  de **[4]CEtCbz**, **[4]CdiEtF** et **[8]CPP** sont respectivement de  $8,3 \times 10^4$ ,  $9,1 \times 10^4$  et  $1,9 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Ainsi le coefficient d'absorption molaire de **[4]CEtCbz** est plus de quatre fois supérieur à celui de **[8]CPP** et environ égale à celui de **[4]CdiEtF**. Cela peut s'expliquer par une meilleure conjugaison dans les deux BCPPs due à un meilleur recouvrement entre les orbitales du fait d'angles de torsion  $\theta$  plus faibles (respectivement de 20,7, 20,8 et 24,3) et d'angles de déplacement  $\omega$  plus faibles (respectivement 7,2, 6,9 et 9,6). Par ailleurs, la nature du pont semble avoir peu d'impact sur  $\epsilon$ .

(iv) Bandes d'absorption à 292 nm et 256 nm

Enfin, on constate l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 292 et 256 nm sur le spectre de **[4]CEtCbz** par rapport à ceux de **[8]CPP** et **[4]CdiEtF**. En fait, comme nous pouvons le voir sur la Figure 109, ces deux bandes sont spécifiques au carbazole (**Cbz**). Ainsi, on constate que pour **[4]CEtCbz** il semble être possible de combiner les propriétés d'absorption spécifiques aux anneaux et aux unités carbazoles. Ces deux bandes seront aussi observées pour la famille d'anneaux de diphenylcarbazole (voir partie 3.2.1.1 de ce chapitre).

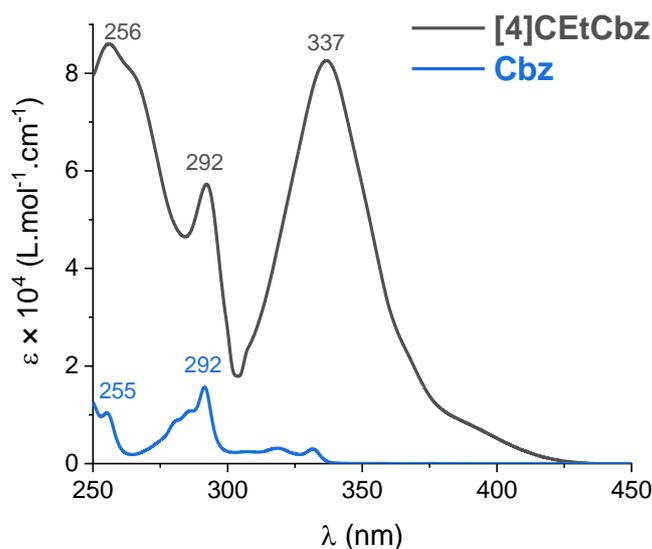


Figure 109 Spectres d'absorption de **[4]CEtCbz** et du carbazole (**Cbz**) dans le cyclohexane.

Pour conclure sur l'influence de la présence de ponts azotés dans **[8]CPP**, nous venons de voir que la queue de bande aux alentours de 400 nm de **[4]CEtCbz** présente une allure différente de celle de **[8]CPP** du fait de la contribution des atomes d'azote dans la LUMO. D'autre part, la contribution des atomes d'azote dans HOMO - 5 et HOMO - 6 permet des transitions électroniques depuis ces orbitales provoquant un léger déplacement bathochrome de la bande d'absorption à plus basse énergie ( $\lambda_{\text{abs max}}$ ). Nous avons également noté un coefficient d'absorption molaire plus élevé pour **[4]CEtCbz** par rapport à **[8]CPP** tandis qu'il est très similaire à celui de **[4]CdiEtF**. Enfin, une dernière caractéristique de **[4]CEtCbz** concerne l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 292 nm et 256 nm, spécificité de l'unité carbazole.

f) Influence de la substitution des atomes d'azote

Étudions à présent l'effet de la longueur et de la ramification de la chaîne alkyle substituant les atomes d'azote. On constate, au regard du Tableau 19 et de la Figure 110, que le changement de la chaîne alkyle n'impacte pas l'allure générale du spectre d'absorption (position et largeur des bandes).

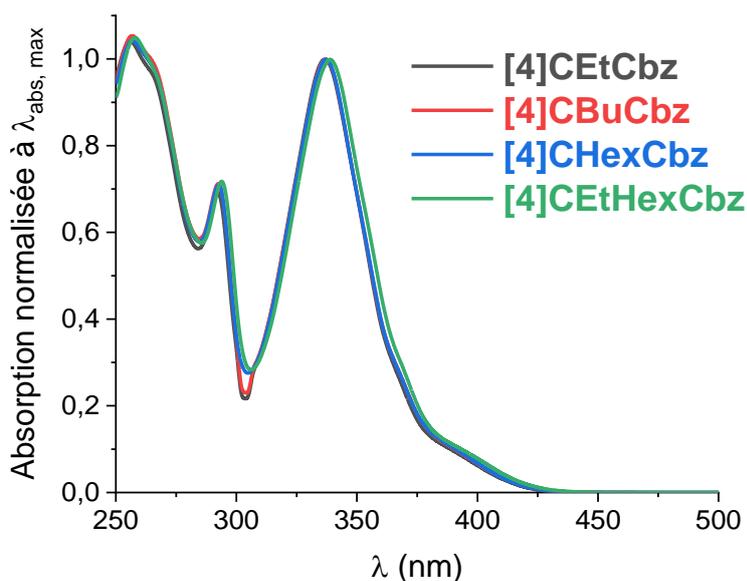


Figure 110 Spectres d'absorption des anneaux de carbazole dans le cyclohexane.

La queue de bande à 400 nm, qui correspond à la transition HOMO → LUMO, n'est pas impactée par l'allongement et la ramification de la chaîne alkyle. Ceci a été confirmé par une étude de TD-DFT qui donne des transitions HOMO → LUMO identiques en longueur d'onde et en  $\epsilon$  alors que le niveau des orbitales frontières obtenues par électrochimie varie légèrement. L'absorption UV-vis se fait en solution très diluée dans un solvant pur (cyclohexane) tandis que les études électrochimiques sont faites en solution plus concentrée en présence d'un sel de fond en concentration importante par rapport à la molécule étudiée. D'autre part, l'écart HOMO/LUMO signe une variation de la HOMO (en oxydation dans le DCM) et de la LUMO (en réduction de la DMF) menant à deux incertitudes de mesures (en oxydation et en réduction) tandis en absorption UV/vis ce sont des transitions vibroniques lié à la transition HOMO → LUMO. Ainsi, ce ne sont pas les mêmes phénomènes qui sont observés.

### 2.3.1.2 Émission

Nous allons à présent nous intéresser aux propriétés d'émission de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz**. Nous étudierons l'impact des trois effets énoncés en introduction sur les caractéristiques suivantes : (i) la position de la bande d'émission ( $\lambda_{em\ max}$ ), (ii) le rendement quantique de fluorescence ( $RQ_f$ ) et (iii) le temps de vie de fluorescence ( $\tau_f$ ).

Les spectres d'émission dans le cyclohexane de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** sont présentés dans la Figure 111. Les spectres sont larges et

présentent des maxima à 528 nm pour **[8]CPP** et compris entre 482 et 487 nm pour **[4]CdiEtF**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** (cf. Tableau 19).

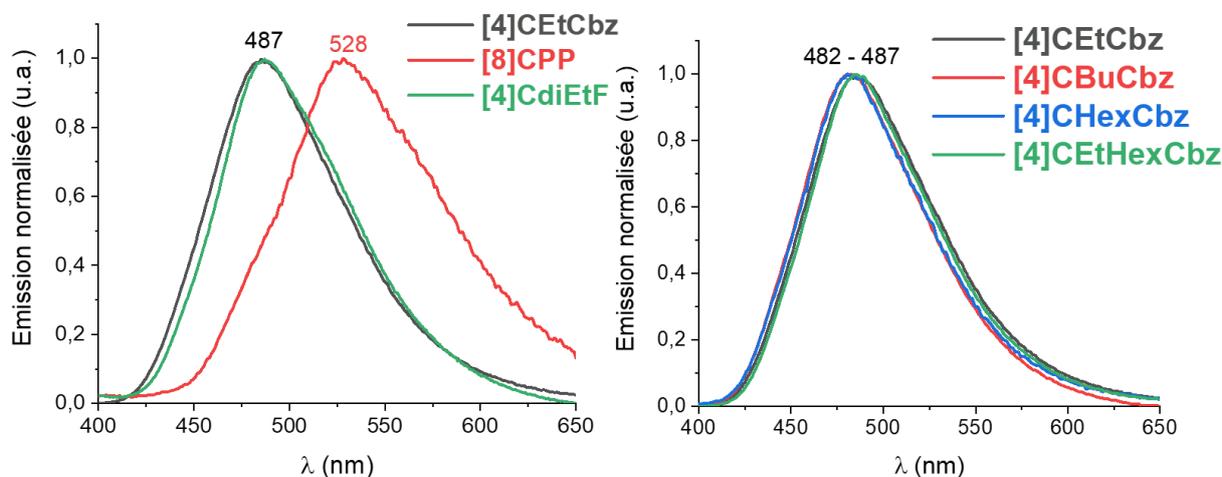


Figure 111 Spectres d'émission normalisés de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** dans le cyclohexane,  $\lambda_{exc} = 340$  nm.

Commençons par nous intéresser à l'effet de la substitution de l'atome d'azote. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 111 (droite) et dans le Tableau 19, l'allongement et la ramification des chaînes alkyles n'impactent pas  $\lambda_{em\ max}$ . De plus, on constate que la largeur à mi-hauteur (80 nm) n'est pas non plus impactée. Aussi, ni  $\tau_f$  ni  $RQ_f$  ne sont impactés par l'allongement et la ramification de la chaîne alkyle, Tableau 19. Ceci montre qu'en solution la chaîne alkyle n'a aucun effet sur les propriétés d'émission. Nous verrons qu'à l'état solide ce n'est pas le cas (voir partie 2.3.2.2 de ce chapitre).

Regardons à présent l'effet de la présence de ponts azotés dans **[4]CEtCbz** sur la position de la bande d'émission ( $\lambda_{em\ max}$ ) par rapport à celle de **[8]CPP**. **[4]CEtCbz** possède une  $\lambda_{em\ max}$  mesurée à 487 nm tandis que celle de **[8]CPP** est à 528 nm. On observe ainsi un déplacement hypsochrome de 40 nm par l'effet de pontage par des atomes d'azote des quatre unités biphényles de **[8]CPP**. Nous avons vu dans le chapitre précédent (cf. partie 4.4.1.2) que l'émission des CPPs provient d'un état  $S_{1'}$  atteint par couplage vibronique des états  $S_2$  et  $S_3$ . Nous supposons qu'il en est de même pour les BCPPs en général et **[4]CEtCbz** en particulier. Le déplacement hypsochrome de la bande d'émission indique que l'énergie de transition  $S_{1'} \rightarrow S_0$  est plus élevée dans le cas de **[4]CEtCbz**. La structure plus rigide de **[4]CEtCbz** par rapport à **[8]CPP** limite la réorganisation géométrique à l'état excité ainsi la géométrie de  $S_{1'}$  de **[4]CEtCbz** pourrait être plus proche de la géométrie de  $S_0$  que dans le cas de **[8]CPP**. De ce fait, la transition  $S_{1'} \rightarrow S_0$  est de plus grande énergie (plus petite longueur d'onde) pour **[4]CEtCbz**

que pour **[8]CPP**, Figure 112.

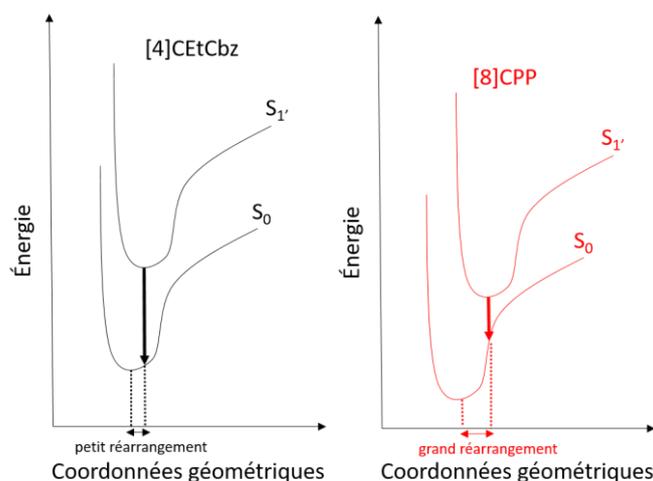


Figure 112 Représentation schématique des courbes d'énergies des états  $S_0$  et  $S_{1'}$  et de la transition  $S_{1'} \rightarrow S_0$  de **[4]CEtCbz** et **[8]CPP**.

Un second raisonnement, toujours lié à la géométrie de  $S_{1'}$ , peut aussi expliquer ce déplacement hypsochrome. Des calculs théoriques ont montré que la délocalisation de la fonction d'onde de  $S_{1'}$  se fait sur cinq unités phényles localement aplanies (cf. chapitre 3 partie 4.4.2).<sup>36</sup> À cause des ponts, l'aplanissement d'un nombre impair d'unités phényles n'est pas possible pour **[4]CEtCbz** pour qui la délocalisation pourrait alors se faire sur quatre ou six unités phényles (c'est-à-dire deux ou trois unités carbazoles). Du fait de la contrainte de cycle, il semble difficile d'imaginer une géométrie pour laquelle six des unités phényles sont aplanies, c'est pourquoi on peut supposer que la délocalisation de la fonction d'onde de  $S_{1'}$  de **[4]CEtCbz** se fait uniquement sur quatre unités phényles. En résumé, la délocalisation de la fonction d'onde de  $S_{1'}$  serait plus importante pour **[8]CPP** (cinq phényles) que pour **[4]CEtCbz** (quatre phényles) d'où une émission de plus faible énergie (soit une longueur d'onde plus élevée) pour **[8]CPP** (528 nm) que pour **[4]CEtCbz** (487 nm). **[4]CdiEtF** présente une  $\lambda_{em\ max}$  mesurée à 487 nm identique à celle de **[4]CEtCbz** suggérant une énergie de transition  $S_{1'} \rightarrow S_0$  égale. Ainsi, on constate que la nature du pont n'a pas d'impact sur la position de la bande d'émission et que seule la présence de ponts en a un. Ceci semble corroborer notre hypothèse disant que la fonction d'onde de  $S_{1'}$  est confinée sur quatre unités phényles dans un BCPP. Il semble donc se dégager une généralité : le passage d'un CPP à un BCPP (pour un même nombre d'unités phényles) induit un déplacement hypsochrome de la bande d'émission.

**[4]CEtCbz**, **[8]CPP** et **[4]CdiEtF** ont des  $\tau_f$  de 6,2 ns, 10,6 ns et 7,9 ns respectivement,

Tableau 19. Ainsi, on note que  $\tau_f$  est influencé par la présence de ponts et leur nature. **[8]CPP** présente le  $\tau_f$  le plus long tandis que **[4]CEtCbz** a le plus court. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le temps de vie peut être défini par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{\hbar^4 \times c^3}{2nE^2 f} \quad (1)$$

Ainsi, comme nous l'avons dit ci-dessus pour  $\lambda_{em\ max}$ , du point de vue des coordonnées géométriques de  $S_1'$  et  $S_0$ , l'énergie de transition de  $S_1' \rightarrow S_0$  (E) est plus grande pour **[4]CEtCbz** que pour le **[8]CPP**. Donc, puisque le temps de vie est inversement proportionnel au carré de E,  $\tau_f$  de **[4]CEtCbz** est plus court que celui de **[8]CPP**. La différence de  $\tau_f$  entre **[4]CEtCbz** et **[4]CdiEtF** s'explique par les paramètres  $k_r$  et  $k_{nr}$ .  $\tau_f$  est défini expérimentalement suivant l'équation suivante :

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2)$$

Où  $\tau_f$  est le temps de vie de fluorescence (en s),  $k_r$  la constante de désexcitation radiative (en  $s^{-1}$ ) et  $k_{nr}$  la constante de désexcitation non radiative (en  $s^{-1}$ ).

**[4]CEtCbz** et **[4]CdiEtF** ayant un  $k_r$  identique ( $3,1 \times 10^7$  et  $3,0 \times 10^7$   $s^{-1}$  respectivement), c'est  $k_{nr}$  qui nous permet de comprendre l'évolution de  $\tau_f$ . **[4]CEtCbz** possède un  $k_{nr}$  de  $1,3 \times 10^8$   $s^{-1}$  tandis que celui de **[4]CdiEtF** est de  $0,96 \times 10^8$   $s^{-1}$ . Ainsi on constate que **[4]CEtCbz** possède un  $k_{nr}$  plus élevé que **[4]CdiEtF** et par conséquent le  $\tau_f$  de **[4]CEtCbz** est plus court que celui de **[4]CdiEtF**.

Les  $RQ_f$  de **[4]CEtCbz**, **[4]CdiEtF** et **[8]CPP** sont respectivement de 0,19, 0,24 et 0,25. Ainsi, on constate que la présence de ponts et leur nature impactent peu la valeur de  $RQ_f$ .  $RQ_f$  peut être défini suivant les deux équations ci-dessous :

$$RQ_f = k_r \times \tau_f \quad (3)$$

$$RQ_f = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (4)$$

Ainsi,  $RQ_f$  dépend aussi de  $k_r$  et  $k_{nr}$ . Commençons par comparer **[4]CEtCbz** et **[8]CPP**. **[8]CPP** possède un  $k_r$  ( $2,4 \times 10^7$   $s^{-1}$ ) et un  $k_{nr}$  ( $0,70 \times 10^7$   $s^{-1}$ ) plus faible que ceux de **[4]CEtCbz** par l'anneaux de carbazole possède un  $RQ_f$  plus élevé que le **[8]CPP**. comparons à présent **[4]CEtCbz** et **[4]CdiEtF**. Comme pour le temps, ces deux anneaux possédant un  $k_r$  identique, C'est plus particulièrement  $k_{nr}$  qui nous permet de rationaliser l'évolution  $RQ_f$ .  $k_{nr}$  rend

compte de la dynamique de l'état excité : plus la molécule dans son état excité vibre, plus elle perd de l'énergie par couplage vibronique et conversion interne donc plus  $k_{nr}$  est élevé. On observe que **[4]CEtCbz** possède un  $k_{nr}$  plus élevé que celui de **[4]CdiEtF**. **[4]CEtCbz** perd donc plus d'énergie à l'état excité par relaxation non radiative que **[4]CdiEtF** expliquant ainsi le  $RQ_f$  légèrement moins élevé de **[4]CEtCbz** par rapport à **[4]CdiEtF**.

En conclusion des propriétés d'émission en solution dans le cyclohexane, nous avons vu que le passage de **[8]CPP** à **[4]CEtCbz** (pontage par des atomes d'azote) induit un déplacement hypsochrome de la bande d'émission et un temps de vie de fluorescence plus court. Cette évolution semble être liée à une énergie de transition  $S_{1'} \rightarrow S_0$  plus élevée du fait de la rigidification de la structure et la faible réorganisation de l'état excité qui en découle. Ce sont des résultats très différents de ce qui est observé pour dans les dérivés linéaires où le pontage entraîne un déplacement bathochrome en augmentant la conjugaison dû à la planéité des systèmes.<sup>37</sup> Le passage de **[4]CEtCbz** à **[4]CdiEtF** ne modifie pas la position de la bande d'émission mais augmente le temps de vie de fluorescence. Le rendement quantique de fluorescence est peu impacté par la présence de pont et leur nature. Toutefois, nous avons noté que **[4]CEtCbz** a le plus faible  $RQ_f$  car il semble subir plus de perte d'énergie par couplage vibronique ( $k_{nr}$  plus faible) que les deux autres anneaux. Enfin, nous avons vu que l'allongement et la ramification de la chaîne alkyle n'ont aucun impact sur les propriétés d'émission des anneaux de carbazole.

### 2.3.2 Propriétés spectroscopiques à l'état solide

L'absorption et l'émission de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** ont également été étudiées sur des films minces. Ils ont été préparés par *spin-coating* à partir d'une solution dans le THF de concentration 1 mg.mL<sup>-1</sup>. Des films minces de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** ont aussi été préparés par évaporation sous vide suivant le même protocole de fabrication des dispositifs OFETs dont nous discuterons dans la partie suivante. Les films évaporés ont une épaisseur comprise entre 25 et 30 nm. L'épaisseur des films déposés par *spin-coating* est inconnue. Le  $RQ_f$  de chaque molécule a également été déterminé.

Tableau 20 Données photophysiques de [8]CPP, [4]CdiEtF, [4]CEtCbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz et [4]CEtHexCbz à l'état solide (film).

Anneau moléculaire	[8]CPP	[4]CdiEtF	[4]CEtCbz	[4]CBuCbz	[4]CHexCbz	[4]CEtHexCbz
$\lambda_{abs}$ [nm]			347	347		347
	353	347	295	295	347	295
			267	267	295	267
$\lambda_{em,max}$ [nm] ( $\lambda_{exc}$ )	550	502	525	518	514	514
			498	495	491	491
$RQ_f$	0,08	0,12	0,15	0,13	0,18	0,16

Comme précédemment, nous diviserons cette partie en deux. La première traitera de la spectroscopie d'absorption et la seconde de la spectroscopie d'émission.

### 2.3.2.1 Absorption

Le spectre d'absorption de [4]CEtCbz à l'état solide présente trois bandes à 267, 295 et 347 nm. Ainsi, on constate que le passage de la solution ( $\lambda = 256, 292, 337$  nm) à l'état solide provoque un léger déplacement bathochrome du spectre d'absorption (cf. Figure 106). Ce phénomène est classique et est causé par des interactions intermoléculaires à l'état solide.

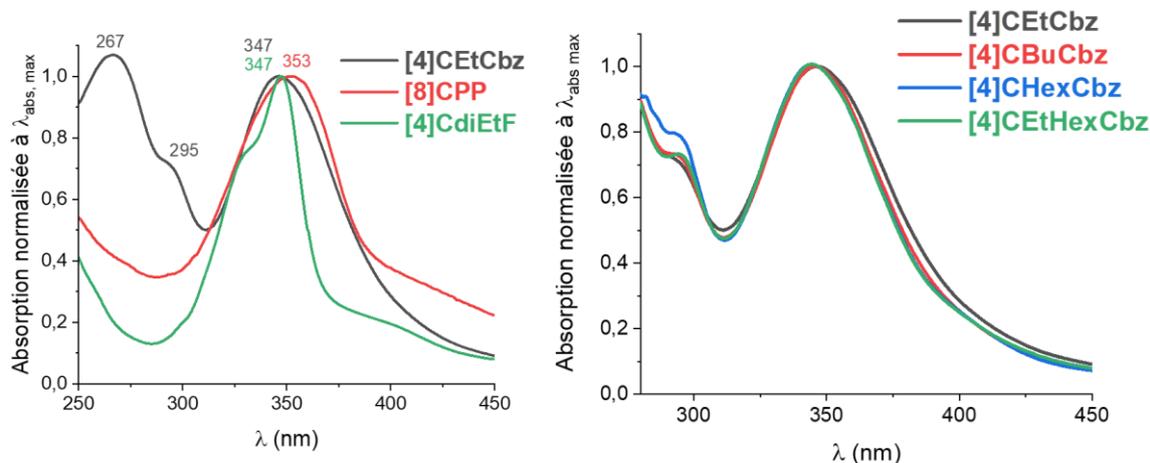


Figure 113 Spectres d'absorption des anneaux de carbazole et de [8]CPP, [4]CdiEtF, [4]CEtCbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz et [4]CEtHexCbz à l'état solide.

On note aussi un léger déplacement bathochrome des spectres d'absorption de [8]CPP et [4]CdiEtF lors du passage de la solution à l'état solide. Ces observations sont identiques à celles que nous avons pu faire dans le chapitre précédent (cf. partie 4.4.2), montrant ainsi que le comportement de [4]CEtCbz est similaire à celui des CPPs et BCPPs décrits dans la littérature.

D'autre part, on note que la bande d'absorption à plus basse énergie ( $\lambda_{abs,max}$ ) de [4]CEtCbz a une largeur à mi-hauteur (100 nm) identique à celle de [8]CPP alors que [4]CdiEtF

en possède une plus fine (43 nm). Ceci pourrait être dû à l'arrangement moléculaire de **[4]CdiEtF** à l'état solide. En effet, comme nous pouvons le voir dans la Figure 114, l'arrangement cristallographique de **[4]CdiEtF** est organisé de manière à limiter plus efficacement les interactions  $\pi$ - $\pi$  à l'état solide par rapport à celui de **[4]CEtCbz** et **[8]CPP**. En effet, ces interactions conduisent à la formation de nouveaux niveaux d'énergie qui sont ensuite investis dans de nouvelles transitions vibroniques<sup>38</sup> se traduisant par un élargissement des bandes d'absorption.

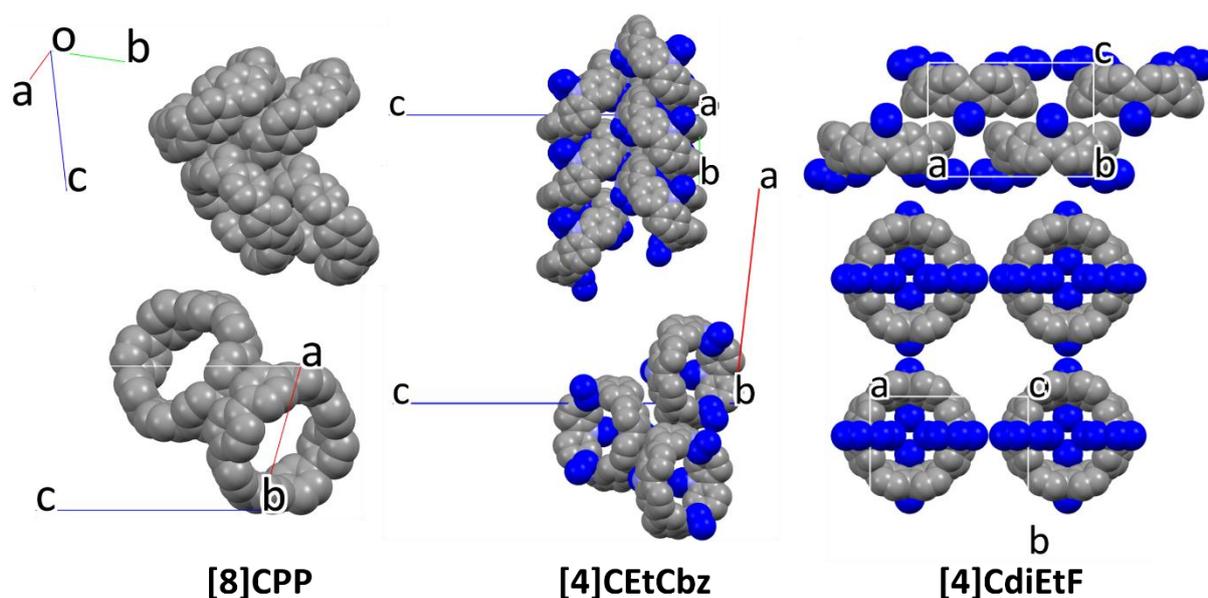


Figure 114 Arrangement cristallographique de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF** et **[4]CEtCbz**. En bleu sont les chaînes alkyles substituant les ponts azotés et carbonés de **[4]CEtCbz** et **[4]CdiEtF**.

**[4]CEtCbz** présente des distances intermoléculaires C-C courtes de l'ordre de 3,3 Å (inférieur à la somme des rayons de Van der Waals des atomes de carbone 1,7 Å, cf. Figure 119) et C-H de l'ordre de 2,8 Å (rayon de l'hydrogène 1,2 Å). **[8]CPP** présente uniquement des distances courtes C-H de l'ordre de 2,9 Å. Aucune distance courte C-C et C-H n'ont été observées pour **[4]CdiEtF**. Notons que **[4]CdiEtF** présente des courtes distances H-H de l'ordre de 2,4 Å. On en déduit donc que le pontage de **[8]CPP** par des atomes de carbone (**[4]CdiEtF**) plutôt que d'azote (**[4]CEtCbz**) permet de mieux limiter les interactions intermoléculaires à l'état solide. Cette différence de comportement pourrait être également due à la présence de deux chaînes alkyles dans le cas de **[4]CdiEtF** au lieu d'une pour **[4]CEtCbz**.

D'autre part, l'allongement et la ramification des chaînes alkyles au sein des anneaux de carbazole ne semblent pas avoir d'impact sur les propriétés d'absorption à l'état solide. En

effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 113, les spectres d'absorption de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** sont tout à fait superposables. De plus, on note que la largeur de bande n'est pas impactée non plus. Il semble donc que les interactions intermoléculaires ne puissent pas être limitées par l'allongement et la ramification de la chaîne alkyle. Les interactions ne sont en tout cas pas observables en spectroscopie d'absorption.

### 2.3.2.2 Émission

Les spectres d'émission de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** à l'état solide sont présentés dans la Figure 115.

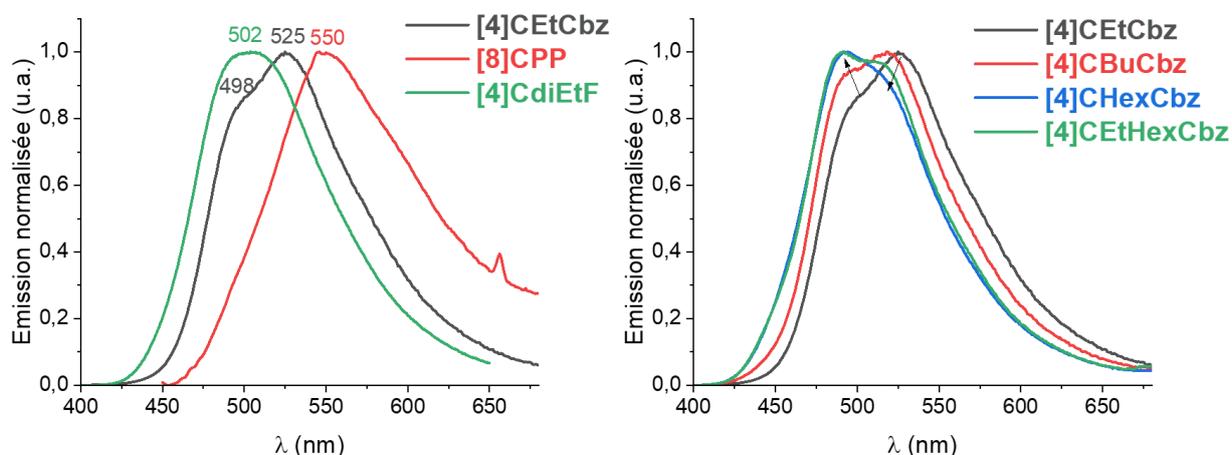


Figure 115 Spectres d'émission normalisés de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF**, **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** à l'état solide.

Le spectre d'émission de **[4]CEtCbz** présente une  $\lambda_{em\ max}$  à 525 nm et un épaulement à 498 nm. Les maxima d'émission de **[8]CPP** et **[4]CdiEtF** sont enregistrés à 550 et 502 nm respectivement.

Premièrement, pour **[4]CEtCbz**, on note un déplacement bathochrome de 38 nm de  $\lambda_{em\ max}$  lors du passage de la solution à l'état solide. Un déplacement bathochrome pour **[8]CPP** et **[4]CdiEtF** est également observé, 17 et 15 nm respectivement (cf. Figure 111). Ce déplacement bathochrome est lié à l'arrangement moléculaire à l'état solide. En effet, nous l'avons déjà mentionné pour les propriétés d'absorption, à l'état solide de nouvelles transitions sont créées à partir de nouveaux niveaux énergétiques (créées lors de l'empilement) moins élevés en énergie. De plus, le déplacement bathochrome semble être dépendant de la nature du pont. Le déplacement le plus élevé est observé pour **[4]CEtCbz** tandis que **[8]CPP** et **[4]CdiEtF** ont un déplacement similaire suggérant que le pontage par des

atomes d'azote diminue plus fortement l'énergie du niveau émissif à l'état solide par rapport à la solution.

Deuxièmement, on note une structuration de la bande d'émission de **[4]CEtCbz** avec un épaulement à 498 nm. Les spectres d'émission de **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** présentent également un maxima à 518 pour **[4]CBuCbz** et 491 nm pour **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz**, et, un épaulement à 495 nm pour **[4]CBuCbz** et 514 nm pour **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz**. Les intensités des transitions aux maxima et épaulements des anneaux de carbazole nous révèlent une évolution intéressante de la bande d'émission. En effet, nous n'observons pas de déplacement de la bande, en revanche, on constate que la transition à plus basse énergie diminue au profit de l'augmentation de la transition à plus haute énergie en fonction de l'allongement et de la ramification de la chaîne alkyle (Figure 115, droite). Cette évolution est liée à la différence d'agencement en fonction de la chaîne alkyle à l'état solide.

Le passage de **[8]CPP** à **[4]CEtCbz** induit un déplacement hypsochrome de 25 nm de  $\lambda_{em\ max}$  témoignant d'un état  $S_1'$  de plus haute énergie pour **[4]CEtCbz**. Par contre, le passage de **[4]CEtCbz** à **[4]CdiEtF** induit un déplacement bathochrome de 23 nm. Ainsi, on constate que la présence de pont et leur nature ont une influence sur la position de la bande d'émission. La différence de déplacement en fonction de la présence et de la nature des ponts pourrait être due au nombre de chaînes alkyles. La présence de huit chaînes alkyles pour **[4]CdiEtF** (deux par unité fluorène) contre quatre pour **[4]CEtCbz** (une par unité carbazole) permet de limiter plus efficacement les interactions à l'état solide, Figure 114.

Les  $RQ_f$  des films préparés par *spin-coating* de **[8]CPP**, **[4]CdiEtF** et **[4]CEtCbz** ont été mesurés à 0,08, 0,12 et 0,15 respectivement, Tableau 20. En solution, ils sont de 0,25, 0,24 et 0,19 respectivement, Tableau 19. On constate que le passage de la solution à l'état solide induit une division par trois et par deux des  $RQ_f$  de **[8]CPP** et **[4]CdiEtF** tandis que celui de **[4]CEtCbz** est moins impacté. On voit donc que ponter un **[8]CPP** par des atomes d'azote permet de maintenir plus efficacement le  $RQ_f$  à l'état solide. **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** ont des  $RQ_f$  très proches de 0,13, 0,18 et 0,16 (0,20 en solution pour les trois anneaux). On note donc qu'en fonction de la longueur et la ramification de la chaîne alkyle il est possible d'améliorer encore le maintien du  $RQ_f$  à l'état solide. C'est la chaîne hexyle qui permet le meilleur maintien du  $RQ_f$ .

Pour conclure, nous venons de voir que le passage de la solution à l'état solide provoque un déplacement bathochrome de la bande d'émission. Ce déplacement est dépendant de la présence et de la nature des ponts. Le déplacement le plus élevé est observé pour **[4]CEtCbz**. D'autre part, **[4]CEtCbz** possède le plus haut  $RQ_f$  à l'état solide par rapport à celui de **[8]CPP** et **[4]CdiEtF**. De plus, nous avons pu constater que le  $RQ_f$  n'est pratiquement pas impacté par le passage de la solution à l'état solide pour **[4]CEtCbz**. Aussi, nous avons montré que, au sein de la famille des anneaux de carbazole, le  $RQ_f$  est plus efficacement maintenu si la chaîne alkyle substituant les atomes d'azote est longue (c'est la chaîne hexyle qui permet le meilleur maintien du  $RQ_f$  à l'état solide).

Enfin, il est intéressant de mentionner que cette caractéristique de certains anneaux à maintenir les propriétés d'émission à l'état solide est très intéressante pour l'optoélectronique solide et constitue une réelle différence par rapport à leurs homologues linéaires.<sup>2</sup>

## 2.4 Propriétés de transport

Dans le chapitre précédent, nous avons vu, d'après une étude théorique publiée par l'équipe de Jasti en 2019,<sup>39</sup> que les anneaux moléculaires pourraient s'avérer être des candidats de choix en tant que transporteurs de charges et notamment de trous. Les mobilités de trous théoriques calculées par les auteurs sont très élevées ( $\mu_{h^+} = 1,83 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour **[12]CPP**). Cependant, cette étude reste théorique et un seul exemple de mesure de mobilité en SCLC a été reporté jusqu'à présent.<sup>40</sup> C'est ce qui nous a poussés à étudier les propriétés de transport de charge des anneaux de carbazole. Ainsi, nous avons incorporé **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** dans des OFETs de type p en collaboration avec le Dr Emmanuel Jacques et M. Christophe Lebreton de l'équipe micro-électronique et micro-capteurs à l'Institut d'électronique et des technologies du numérique de Rennes (IETR). En effet, en électronique organique, les carbazoles sont très largement utilisés pour leur propriété de transport de charges.<sup>4-8, 33, 41</sup> Ainsi, combiner les propriétés intrinsèques des anneaux moléculaires et des carbazoles apparaissait comme une nouvelle approche de design de semi-conducteurs organiques.

Avant de présenter nos résultats, il convient de présenter dans une rapide partie introductive l'architecture utilisée des OFETs, le principe de fonctionnement et les valeurs caractéristiques pouvant être extraites pour comparer les performances de ces quatre

anneaux de carbazole.

### 2.4.1 Architecture et valeurs caractéristiques des OFETs

Un OFET est un dispositif composé de trois éléments principaux (Figure 116) : (1) le semi-conducteur organique (SCO), ici [4]CEtCbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz et [4]CEtHexCbz, 40 nm d'épaisseur déposé par évaporation sous vide ; (2) une couche d'isolant (un diélectrique) de 400 nm d'épaisseur, ici une résine photosensible de type epoxy SU-8 2000.5 de Microchem, déposée par *spin-coating* ; (3) trois électrodes, le drain et la source en or d'épaisseur 50 nm et la grille en aluminium de 150 nm, Figure 116 (gauche). D'autre part, les quatre anneaux de carbazole sont des transporteurs de trous ainsi les OFETs étudiés ici sont de type p.

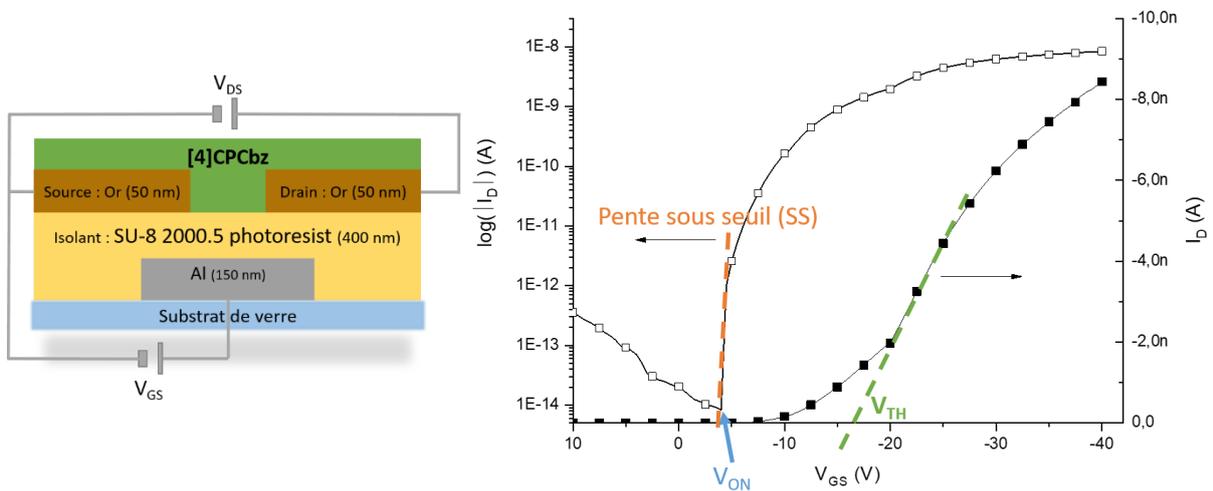


Figure 116 (gauche) Représentation schématique d'un OFET possédant une architecture grille-basse contact-bas et (droite) caractéristiques de transfert d'un OFET de type p.

L'architecture employée dans le cadre de ce travail de thèse est de type grille-basse contact-bas. Celle-ci est la plus simple à mettre en place. Elle permet de préserver le SCO car il est déposé en dernier. En effet, en étant déposé en dernier, la couche semi-conductrice n'est exposée à aucun solvant ni solution de gravure et est préservée des contaminations de type oxygène et humidité car l'évaporation est effectuée en boîte à gants. Aussi, la caractérisation électrique a lieu en boîte à gants réduisant les risques d'endommager la couche active (SCO) au minimum.

Il est possible de caractériser la performance électrique d'un OFET en mesurant l'évolution du courant de drain ( $I_D$ ) en fonction de la tension de grille  $V_{GS}$ , à  $V_{DS}$  fixée. On obtient

alors une courbe de transfert de l'OFET à partir de laquelle les valeurs caractéristiques de la performance de l'OFET peuvent être tirées, Figure 116 (droite).

Intéressons-nous au principe de fonctionnement de l'OFET. L'application de  $V_{GS}$  permet, par alignement du niveau de Fermi de l'électrode avec le niveau HOMO du SCO, l'accumulation de charges entre le SCO et l'isolant par effet de polarisation. Lorsque que  $V_{GS}$  est suffisamment grand, un canal de conduction commence à se former dans lequel l'accumulation de charges se crée uniformément entre le drain et la source. À cet instant,  $V_{GS} = V_{ON}$ . Ensuite, à partir d'une certaine tension de  $V_{GS}$  ( $V_{TH}$ , tension de seuil), l'application d'une tension entre la source et le drain ( $V_{DS}$ ) tel que  $|V_{DS}| \leq |V_{GS} - V_{TH}|$  avec  $|V_{GS}| \geq |V_{TH}|$  entraîne alors la formation d'un gradient linéaire de la concentration de charges le long du canal et la création d'un courant  $I_D$  qui augmente linéairement avec le potentiel  $V_{DS}$ . C'est le régime de fonctionnement linéaire de l'OFET. Enfin, au-delà d'une certaine valeur appelé  $V_{DS,sat}$ ,  $I_D$  ne varie plus linéairement. Il a atteint un plateau, le courant  $I_D$  sature. C'est le régime de fonctionnement saturé. Ainsi à partir des caractéristiques de transfert d'un OFET, il peut être extrait plusieurs paramètres clés : la mobilité à effet de champ en régime linéaire,  $\mu_{FE, lin}$ , et saturé,  $\mu_{FE, sat}$ , les tensions  $V_{ON}$  et  $V_{TH}$  et la pente sous seuil (SS), Figure 116 (droite).

Les mobilités à effet de champ linéaire et saturé sont extraites à partir des équations suivantes :

$$I_{D,lin} = \frac{W}{2L} \mu_{FE,lin} C_i [(V_{GS} - V_{TH}) - \frac{V_{DS}}{2}] V_{DS} \quad (5)$$

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} \mu_{FE,sat} C_i (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (6)$$

*Où  $W$  et  $L$  sont respectivement la largeur et la longueur du canal en cm,  $\mu_{FE}$  est la mobilité à effet de champ (linéaire ou saturé) en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  et  $C_i$  la capacité surfacique électrique spécifique de diélectrique, ici le SU-8 2000.5, en  $F.cm^{-2}$ .*

Mathématiquement,  $\mu_{FE, lin}$  est obtenue à partir de la dérivé issue de l'équation (5) et  $\mu_{FE, sat}$  à partir de la dérivée de la racine carré de l'équation (6). D'autre part, il est important de noter que les mobilités calculées ici sont propres au dispositif et sont nécessairement différentes des mobilités intrinsèques des SCOs. En effet, celles-ci dépendent aussi des interfaces entre les électrodes source/drain et le diélectrique pouvant présenter des défauts et pièges. En somme,  $\mu_{FE, sat}$  pourrait être attribué à la performance maximale du SCO. Dans un

cas idéal sans pièges et défauts,  $\mu_{FE, lin}$  et  $\mu_{FE, sat}$  sont égaux.

Les tensions  $V_{ON}$  et  $V_{TH}$  sont extraites directement à partir de la courbe de transfert comme illustré sur la Figure 116 (droite). Généralement, pour un semi-conducteur parfait, c'est-à-dire sans défauts,  $V_{ON}$  et  $V_{TH}$  sont égaux, cependant, un SCO est souvent un matériau désorganisé. Il présente des défauts au sein du canal et à l'interface SCO/isolant qui piègent les porteurs de charges limitant ainsi la création du canal.  $V_{TH}$  dépend de ces défauts et varie donc en fonction de la qualité et performance du SCO. Ainsi, on comprend que, dans le cadre des SCOs, plus  $V_{ON}$  et  $V_{TH}$  sont proches moins il y a de défauts.

Enfin, la dernière caractéristique est la pente sous seuil (SS), Figure 116 (droite). Elle est mesurée en V/décade et rend compte de la tension à appliquer sur la grille pour multiplier par dix la quantité de porteurs de charge dans le canal. Ainsi, plus cette valeur est faible, plus la quantité de porteurs de charge augmente rapidement, c'est-à-dire que l'OFET passe plus rapidement d'un état OFF à un état ON, ce qui est souhaité.

#### 2.4.2 Performances des anneaux de carbazole

Les quatre anneaux de carbazole ont été incorporés dans des OFETs suivant l'architecture décrite dans la partie précédente. Afin de pouvoir comparer les performances des quatre anneaux, les épaisseurs des différents composants de l'OFET sont identiques. Dans cette partie, nous allons présenter nos résultats obtenus en nous concentrant plus particulièrement sur les mobilités à effet de champ en régime linéaire et saturé afin d'étudier l'impact de l'allongement et la ramification de la chaîne alkyle.

Tableau 21 Valeurs caractéristiques des OFETs incorporant [4]CEtCbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz et [4]CEtHexCbz comme couche active.

	[4]CEtCbz	[4]CBuCbz	[4]CHexCbz	[4]CEtHexCbz
$\mu_{FE, sat} (\times 10^{-5} cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	1,03	1,04	0,881	1,14
$\mu_{FE, lin} (\times 10^{-5} cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	0,965	1,03	0,259	0,420
SS (V/dec)	1,29	0,89	1,61	1,69
$V_{TH, lin} (V)$	-13,9	-12,8	-13,2	-16,2

La première information que l'on peut tirer concerne  $\mu_{FE, sat}$ , mesurée à  $V_{DS} = 100 V$ . [4]CEtCbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz et [4]CEtHexCbz ont une  $\mu_{FE, sat}$  de  $1,03 \times 10^{-5}$ ,  $1,04 \times 10^{-5}$ ,

$8,81 \times 10^{-6}$  et  $1,14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , Tableau 21. On constate que les quatre anneaux présentent des valeurs proches de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  caractérisant la similitude des structures. Ainsi, il semblerait que l'allongement et la ramification de la chaîne alkyle n'impacte pas  $\mu_{\text{FE, sat}}$ . En fait, en régime saturé ( $V_{\text{DS}} = 100 \text{ V}$ ), tous les pièges du SCO sont remplis et donc n'impactent pas la vitesse des porteurs de charge. Par conséquent, les proches valeurs de  $\mu_{\text{FE, sat}}$  montrent que le transport de charge est plus particulièrement liée à la géométrie cylindrique du corps  $\pi$ -conjugué plutôt qu'à l'organisation de la couche active dans le film, c'est-à-dire à la chaîne alkyle.

Pour comprendre l'effet de la chaîne alkyle, il est plus intéressant de se concentrer sur la capacité du SCO à accumuler les charges à l'interface SCO/isolant (caractérisé par  $V_{\text{TH, lin}}$ , SS) et sur  $\mu_{\text{FE, lin}}$ . Pour cela, la pente sous seuil (SS) est un paramètre important car elle est directement dépendante de la densité de défauts dans le SCO. Si cette densité est élevée alors les porteurs de charge sont facilement piégés et ne participent pas à la conduction électrique dans le canal donc l'énergie nécessaire pour multiplier par dix les porteurs est plus importante, ce qui n'est pas souhaité. Il paraît alors assez évident que ce paramètre dépend de l'organisation de la couche active dans le dispositif et donc, dans notre cas, de la chaîne alkyle.

**[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** ont une SS de 1,29, 0,89, 1,61 et 1,69 V/dec. Les SS les plus élevées sont mesurées pour **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** tandis que **[4]CBuCbz** présente la moins élevée et **[4]CEtCbz** une intermédiaire. Il semble donc que la chaîne butyle permet la meilleure organisation du film pour limiter les défauts tandis que les chaînes hexyle et 2-éthylhexyle augmentent la densité de pièges. Ces résultats sont également confirmés par  $V_{\text{TH}}$ . **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** ont un  $V_{\text{TH}}$  de - 13,9 V, - 12,6 V, - 13,2 V et - 16,2 V. Ainsi, c'est la chaîne butyle qui permet d'obtenir le  $V_{\text{TH}}$  le plus bas (- 13,2 V) tandis que 2-éthylhexyle a le plus haut (- 16,2 V).

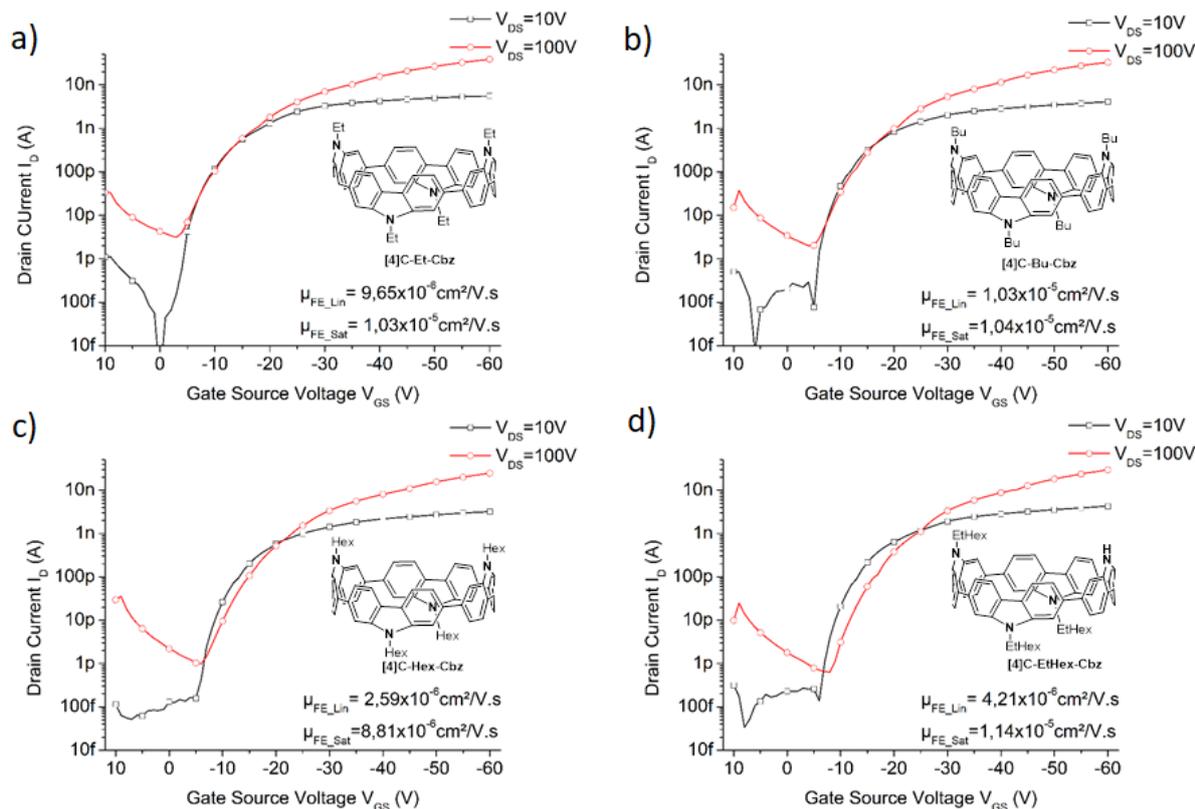


Figure 117 Caractéristiques des transferts en régime linéaire et saturé de (a) [4]CEtCbz, (b) [4]CBuCbz, (c) [4]CHexCbz et (d) [4]CEtHexCbz.

Ces observations sont en accord avec les différences de mobilité entre les régimes linéaire et saturé. [4]CEtCbz, [4]CBuCbz, [4]CHexCbz et [4]CEtHexCbz ont une  $\mu_{FE, lin}$  de  $9,65 \times 10^{-6}$ ,  $1,03 \times 10^{-5}$ ,  $2,59 \times 10^{-6}$  et  $4,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement. On constate donc, dans le cas de la chaîne butyle, que les  $\mu_{FE, sat}$  et  $\mu_{FE, lin}$  sont quasiment égaux. On note également une faible différence de mobilité entre les deux régimes pour la chaîne éthyle. En revanche pour les chaînes plus longues, les  $\mu_{FE, lin}$  sont plus faible d'un facteur 3 environ. Ceci montre que les chaînes plus courtes (Et, Bu) permettent de limiter au mieux les pièges présents dans le SCO.

Afin de rationaliser ces résultats, il est nécessaire de se pencher de nouveau sur l'étude des structures cristallographiques de [4]CEtCbz, [4]CBuCbz et [4]CHexCbz. Plus particulièrement, il est intéressant de regarder les interactions intermoléculaires au sein de la structure. Évidemment, ici, nous avons extrait des mobilités à effet de champ et non les mobilités intrinsèques des matériaux. Or, l'arrangement moléculaire dans la couche active n'est pas nécessairement celui de l'empilement cristallographique. Néanmoins, son étude nous apporte une première information nous permettant de comprendre en partie le comportement de chaque anneau.

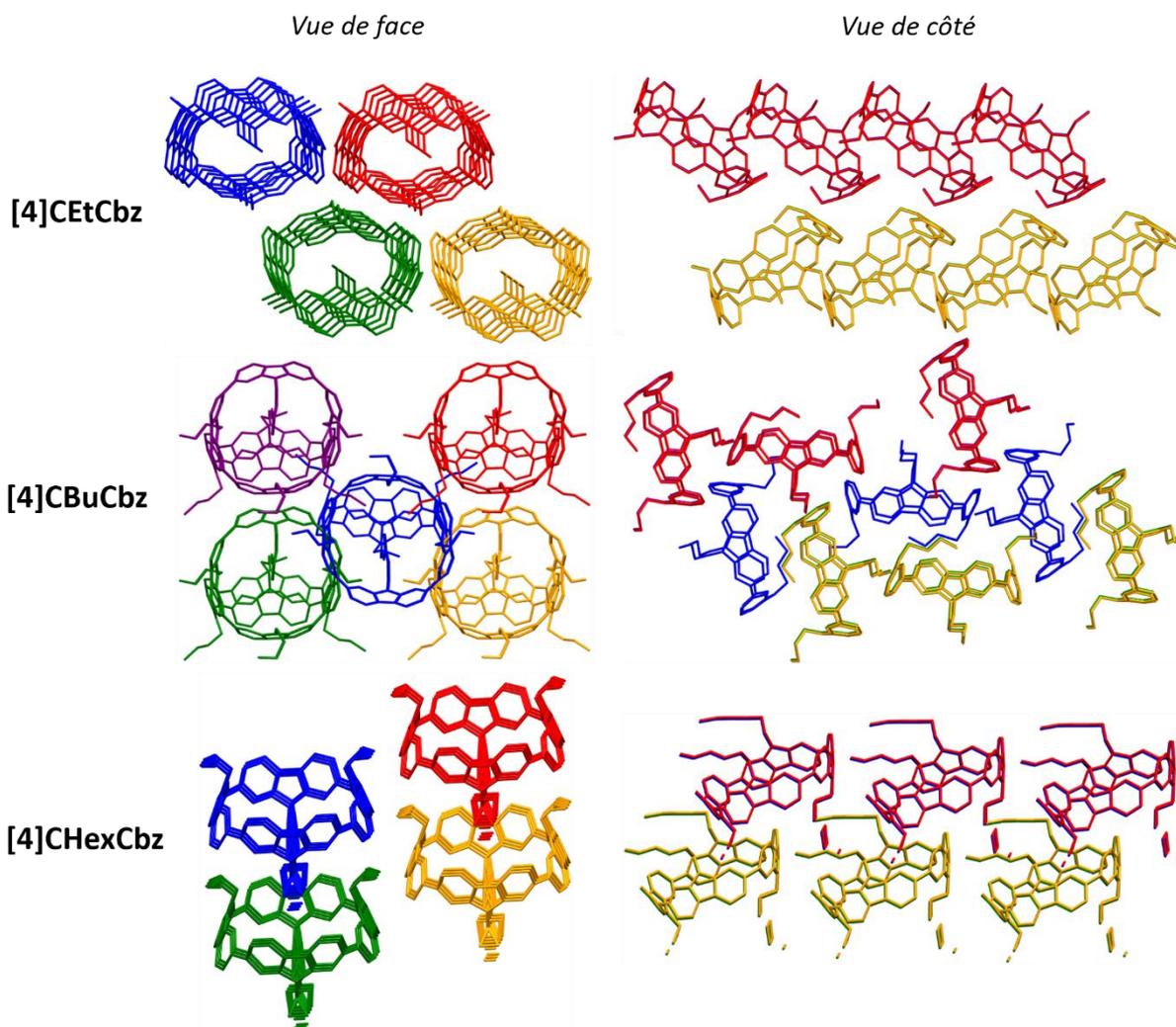


Figure 118 Empilement cristallin de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz**.

Comme nous pouvons le voir dans la Figure 118, l'empilement cristallographique de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz** et **[4]CHexCbz** est dépendant de la chaîne alkyle. La vue de face de **[4]CEtCbz** montre que l'empilement est tubulaire et on distingue deux feuillets superposés et décalés (feuille 1 composé des tubes bleu et rouge et feuille 2 des tubes vert et orange). Sur la vue de côté, on retrouve l'empilement en chevron observé de manière générale pour les  $[n]$ CPPs (cf. chapitre 3 partie 4.5).<sup>39</sup> De plus, au sein de la maille de **[4]CEtCbz**, nous avons également pu noter un certain nombre de distances intermoléculaires C-C courtes de l'ordre de 3,3 Å selon l'axe a, Figure 119. Ces distances sont égales à la somme des rayons de Van der Waals du carbone (1,7 Å) et de l'azote (1,6 Å) soulignant ainsi des interactions intermoléculaires de type  $\pi-\pi$ .

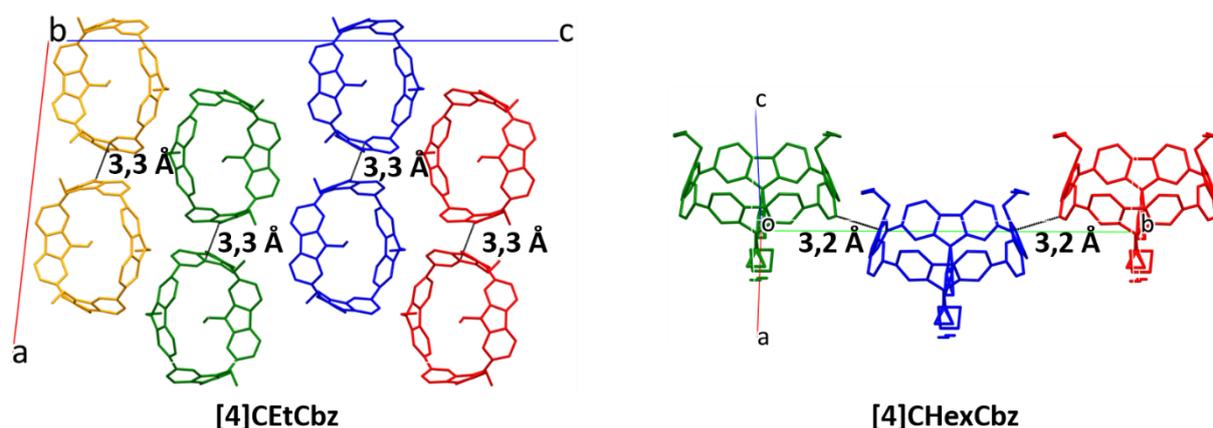


Figure 119 Interactions courtes C-C intermoléculaires dans la maille cristallographique de **[4]CEtCbz** et **[4]CHexCbz**.

L'empilement cristallographique de **[4]CBuCbz** présente aussi une structure tubulaire dans la vue de face. En revanche, la vue de côté nous révèle qu'au sein d'un même tube (rouge ou orange ou bleu par exemple) une molécule sur deux est perpendiculaire à ses deux voisines. D'autre part, aucune interaction courte n'a pu être observée. Enfin, **[4]CHexCbz** ne présente pas d'empilement tubulaire et, comme pour **[4]CEtCbz**, on observe des distances C-C courtes (3,2 Å) selon l'axe b soulignant des interactions intermoléculaires de type  $\pi-\pi$ , Figure 119.

En résumé, les faibles performances de **[4]CHexCbz** pourraient être dues à l'arrangement de celui-ci à l'état solide. En effet, il ne présente pas de structure tubulaire et a le plus mauvais transport de charge. En outre, **[4]CEtCbz** et **[4]CBuCbz** possèdent un arrangement tubulaire et le meilleur transport de charges. À ce stade de nos investigations, il est encore difficile d'apporter une explication juste et précise. En effet, comme nous l'avons dit, seulement sur la base de la structure cristallographique il n'est pas possible de tirer de conclusions raisonnables ainsi une étude théorique similaire à celle de l'équipe de Jasti pourrait être pertinente. Des travaux de calculs théoriques sont en cours au sein de l'équipe du Dr Jérôme Cornil de l'université de Mons en Belgique avec qui notre équipe collabore depuis plusieurs années.

## 2.5 Conclusion

Dressons à présent le bilan de notre étude des propriétés structurales, électrochimiques, photophysiques et de transport de charges de **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz**.

Nous avons vu que le pontage de **[8]CPP** par des atomes d'azote permet de symétriser

l'anneau en diminuant l'écart entre les distances C-C minimale et maximale. Cette symétrisation est d'autant plus importante que l'azote est substitué par de longues chaînes alkyles. De plus, l'allongement et la ramification de la chaîne alkyle permet de diminuer en moyenne l'angle de torsion  $\theta$  et de déplacement  $\omega$ . L'évolution de ces paramètres semble impacter les niveaux HOMO et LUMO de manière similaire à ce qui est observé pour les CPPs. À mesure que la chaîne alkyle s'allonge  $\omega$  et le niveau HOMO diminuent. D'autre part, **[4]CBuCbz**, ayant le  $\theta$  le plus bas, possède la LUMO la moins élevée.

L'étude des propriétés d'absorption en solution et à l'état solide nous a révélé que **[4]CEtCbz**, **[4]CBuCbz**, **[4]CHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** possèdent les mêmes caractéristiques montrant que la présence de ponts azotés substitués par différentes chaînes alkyles n'a que très peu d'impact. En revanche, en émission en solution et à l'état solide, la présence de ponts azotés (peu importe la chaîne alkyle) induit un déplacement hypsochrome de la bande d'émission par rapport à **[8]CPP**. De plus, le rendement quantique de fluorescence est lui aussi impacté. En solution, les quatre anneaux de carbazole ont un  $RQ_f$  quasi-identique à celui à l'état solide tandis qu'une diminution plus marquée est observée pour **[8]CPP** et **[4]CdiEtF**. Cette différence de comportement est probablement due à l'arrangement cristallographique entraînant des interactions intermoléculaires à l'état solide différentes en fonction de la présence et la nature des ponts. D'autre part, cette étude des propriétés d'émission à l'état solide a permis de mettre en évidence une caractéristique très importante des anneaux moléculaires. En effet, contrairement aux dérivés linéaires dont les  $RQ_f$  sont généralement très impactés à l'état solide, les anneaux (et notamment ceux étudiés ici) le sont dans une moindre mesure. Cette stabilité de l'émission à l'état solide est une caractéristique qui pourrait être mise à profit dans le futur.

Le dernier objectif de cette étude a été d'étudier les propriétés de transport de charges de ces quatre anneaux de carbazole. Nous avons montré que les meilleures performances sont obtenues pour les plus petites chaînes. Ceci pourrait être lié à une organisation tubulaire de la couche active qui ferait écho aux CNTs. Néanmoins, une étude théorique est nécessaire pour rationaliser nos résultats.

En conclusion, l'étude d'ingénierie de la chaîne alkyle substituant les atomes d'azote dans les anneaux de carbazole a montré qu'à l'état solide, en fonction de la propriété d'intérêt (émission ou transport), une attention toute particulière devra être portée à sa longueur et/ou

sa ramification.

### 3 Étude préliminaire des propriétés d'anneaux de diphenylcarbazole

Dans cette dernière partie, nous allons présenter les premiers résultats obtenus concernant l'étude de deux anneaux de diphenylcarbazole synthétisés au cours de cette thèse : **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, Figure 120. Ces deux anneaux ont pu être obtenus à la toute fin de ce projet de thèse. Dans le contexte particulier de la crise de la COVID-19, nous n'avons pas été en mesure de réaliser l'ensemble de l'étude des propriétés similaire à celle réalisée dans la partie précédente pour les anneaux de carbazole.

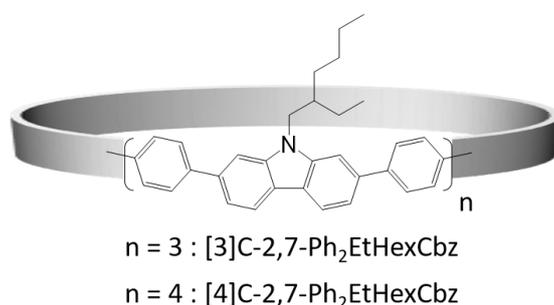


Figure 120 Représentation schématique des structures moléculaires de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** sont construits sur l'assemblage de trois et quatre unités diphenylcarbazole et ont fait l'objet d'études électrochimiques (voltampérométrie cyclique) et photophysiques (spectroscopie d'absorption et d'émission en solution et à l'état solide). Au travers de ces études, nous étudierons trois effets :

1. Effet de la taille au sein de la famille des anneaux de diphenylcarbazole par ajout d'une unité diphenylcarbazole : **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**
2. Effet de la taille par ajout d'unités biphenyles : **[4]CEtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**
3. Effet de pontage : **[12]CPP** vs **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[16]CPP** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

La suite de cette partie est séparée en deux. Nous commencerons par étudier les propriétés électrochimiques puis nous finirons par présenter les propriétés photophysiques.

### 3.1 Propriétés électrochimiques : évolution de l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO

Deux obstacles se sont présentés à nous lors des études électrochimiques de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**. La faible quantité de composés disponibles pour faire les études (15 et 20 mg respectivement) et l'insolubilité de ces anneaux dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ont rendu infaisables les études dans des conditions similaires aux précédents anneaux de carbazole. Nous avons donc effectué les études dans une cellule électrochimique en U, permettant de travailler avec un volume de solvant inférieur à 1 mL et nous avons utilisé le tétrachloroéthane (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) plutôt que le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En effet, ce solvant a déjà été utilisé pour les études en oxydation des [8]-[13]CPPs.<sup>22</sup> **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** ont ainsi été étudiés dans le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> en oxydation et dans le DMF en réduction. Nous avons également réalisé l'étude en oxydation de **[4]CEtHexCbz** dans le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> afin de pouvoir comparer les trois anneaux dans des conditions expérimentales strictement identiques (étude faite initialement dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cf. partie 2.2.1). Les données électrochimiques utilisées pour **[12]CPP** sont celles de la littérature.<sup>22</sup> Enfin, la dimension de la cellule ne permettant pas d'utiliser l'électrode de référence classique (disque de platine de 1 mm de diamètre), un fil de platine a servi de pseudo-référence. Il est important de mentionner que ce mode d'expérimentation augmente l'incertitude sur la mesure des potentiels.

Tableau 22 Propriétés électrochimiques de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]CEtHexCbz** et **[12]CPP**. Les potentiels électrochimiques sont données par rapport à l'ECS en ajustant le couple Fc<sup>+</sup> / Fc à 0,405 V; HOMO =  $-[4,4 + E_{onset}^{ox} (V \text{ vs ECS})]$  et LUMO =  $-[4,4 + E_{onset}^{red} (V \text{ vs ECS})]$ .

Anneau moléculaire	solvant	<b>[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz</b>	<b>[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz</b>	<b>[4]CEtHexCbz</b>	<b>[8]CPP</b> <sup>22</sup>	<b>[12]CPP</b> <sup>22</sup>
$E^{ox} (V)$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1,29	1,11*	0,84		0,87
$E_{onset}^{ox} (V)$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0,88	0,84	0,69		0,70
HOMO (eV)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	- 5,28	- 5,24	- 5,09	-5,32	-5,50
$E^{red} (V)$	DMF	- 2,24*	- 2,65*	- 2,88*		-
$E_{onset}^{red}$	DMF	- 2,03	- 2,14	- 2,15		-
LUMO (eV)	DMF	- 2,33	- 2,26	- 2,25		-

\*épaulement

### 3.1.1 Oxydation

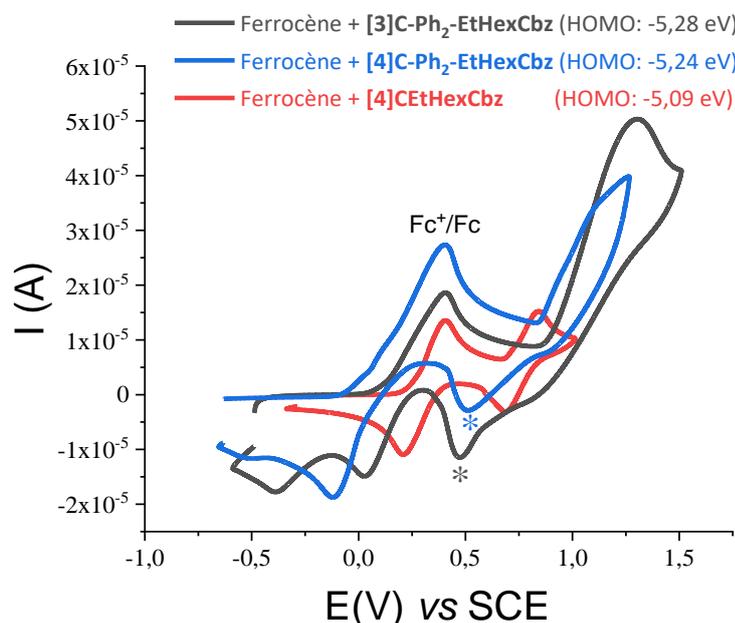


Figure 121 Cyclovoltammogrammes de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** en oxydation dans le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Le sel de fond est le Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> à 0,2 M. L'électrode de travail est un fil de platine et la vitesse de balayage est 100 mV.s<sup>-1</sup>.

Les cyclovoltammogrammes ont été enregistrés dans une solution contenant une faible quantité de ferrocène dont le potentiel de pic a été fixé à 0,405 V pour ajuster les potentiels par rapport à l'électrode référence (ECS).

**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** présente un processus d'oxydation irréversible avec un maximum de courant à 1,29 V (en noir, Figure 121) tandis que **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** présente une oxydation sans réel maximum mais un épaulement vers 1,11 V (en bleu, Figure 121). L'irréversibilité de la vague d'oxydation des deux anneaux de diphenylcarbazole signe la forte réactivité des espèces chargées générées dès la première oxydation et l'existence d'un processus d'électrodéposition rapide. En effet, au balayage retour, une vague de réduction des espèces électro-déposées est observée vers 0,5 V pour les deux composés (signalés par \* en Figure 121). Ce comportement est radicalement différent de l'anneau de carbazole homologue (**[4]CEtHexCbz**) et démontre comment une modification structurale relativement faible (ajout d'une unité biphenyle entre chaque carbazole) peut avoir une forte influence.

**[4]CEtHexCbz** (en rouge, Figure 121) s'oxyde réversiblement avec un maximum observé à 0,84 V (on note un effet de solvant sur la première oxydation dont le maximum est à 0,9 V dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Figure 121). On constate donc que **[4]CEtHexCbz** est plus facilement oxydable

que **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**. L'ajout d'unités biphényles entraîne donc une hausse du potentiel d'oxydation. Ce résultat est différent des dérivés linéaires pour lesquels l'ajout d'unités  $\pi$ -conjuguées entraîne une baisse du potentiel d'oxydation. C'est une différence fondamentale entre les dérivés linéaires et cylindrique. L'autre différence importante entre les deux familles d'anneaux se situe dans la réversibilité des vagues d'oxydation. En effet, des vagues réversibles sont obtenues pour les anneaux de carbazole (quelle que soit la substitution de l'atome d'azote) alors que des vagues irréversibles sont obtenues pour les anneaux de diphenylcarbazole. L'ajout d'unités biphenyle change donc fortement le comportement des radicaux cations. Le potentiel de seuil d'électrodéposition est situé vers 1,0 V pour **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** alors qu'il faut atteindre 1,3 V dans le cas de **[4]CEtHexCbz**. Nous attribuons cette différence de potentiel à l'accessibilité des positions 3 et 6 du carbazole (positions réactives pour l'oligomérisation). En effet, dans les plus grands anneaux, nous supposons que la présence d'unités phényles entre les unités carbazole permet de limiter l'encombrement stérique des positions 3 et 6 dont l'approche peut être gênée dans le cas de **[4]CEtHexCbz** par les chaînes alkyles substituant les atomes d'azote des carbazoles voisins, Figure 122.

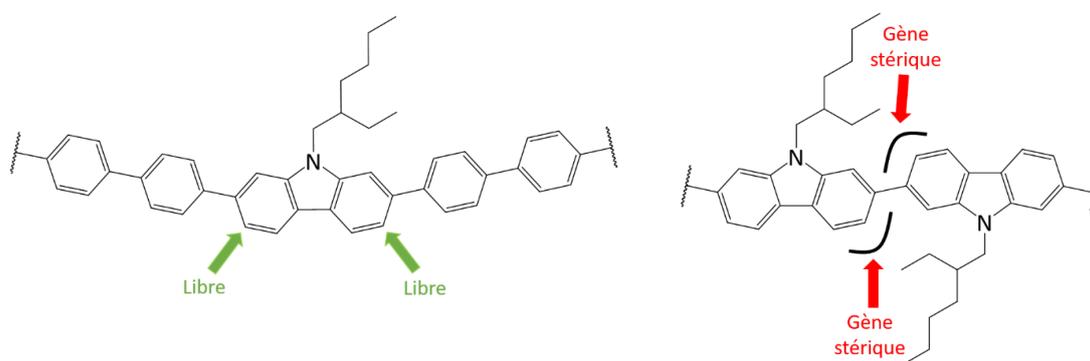


Figure 122 Visualisation de l'encombrement stérique des positions 3 et 6 des carbazoles dans les anneaux de carbazoles et de diphenylcarbazoles.

Les niveaux HOMO ont été calculés à partir des potentiels de seuil d'oxydation évalués à 0,88 V pour **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, 0,84 V pour **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et à 0,69 V pour **[4]CEtHexCbz**. **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** ont un niveau HOMO calculé à - 5,28, - 5,24 et - 5,09 eV respectivement, Tableau 22. Ainsi, on constate que **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** possèdent des niveaux HOMO proches en énergie (avec une énergie plus élevée pour **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**). Cette évolution est la même que celle observée pour la famille des CPPs (cf. chapitre 1 partie 4.2 Figure 26) : à partir de  $n = 12$ , le niveau HOMO varie peu.

Par ailleurs, en comparant **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** (dont la moitié des unités biphényle est pontée) à **[4]CEtHexCbz** (dont l'ensemble les unités biphényle est ponté), qui possède tous deux quatre unités carbazole, on remarque une diminution du niveau HOMO lors de l'insertion d'unités biphényle. Cette diminution du niveau HOMO peut être à la fois l'effet de l'agrandissement de l'anneau (*cf.* chapitre 1 partie 4.2 Figure 26) et l'effet intrinsèque des unités biphényle (HOMO(biphényle) < HOMO(carbazole), *cf.* partie 2.2.1). On voit ainsi qu'ajouter des fragments biphényle diminue la HOMO.

Enfin, on constate une augmentation de 0,22 eV du niveau HOMO lors du passage du **[12]CPP** à **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, Tableau 22. Une augmentation de 0,29 eV était observé pour le passage du **[8]CPP** à **[4]CEtHexCbz**. Ainsi, on observe la même évolution du niveau HOMO que celle observé dans la partie précédente : le niveau HOMO augmente par l'effet de pontage par des atomes d'azote. Ce phénomène est dû à la richesse électronique du carbazole.

### 3.1.2 Réduction

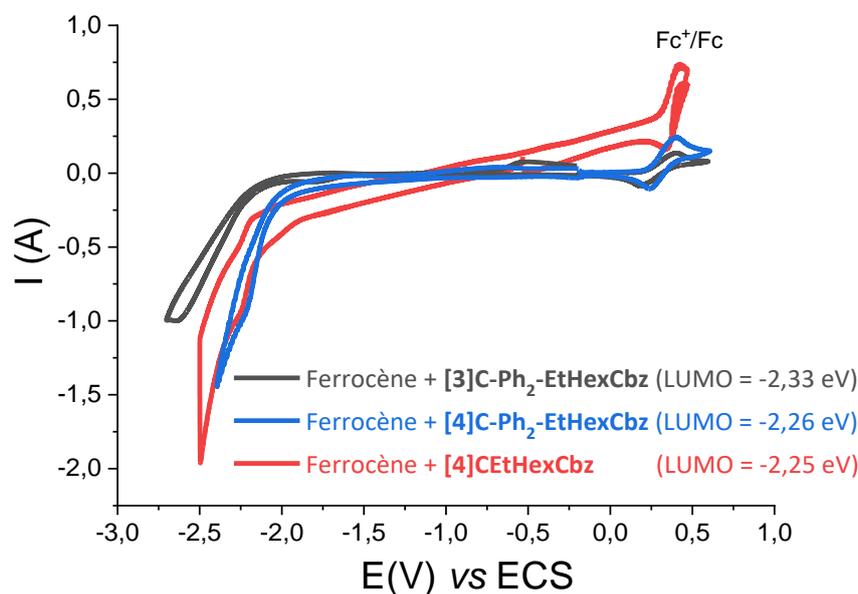


Figure 123 Cyclovoltammogrammes de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** en réduction dans le DMF. Le sel de fond est le Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> à 0,1 M. L'électrode de travail est un fil de platine et la vitesse de balayage est 100 mV/s.

En réduction dans le DMF (Figure 123), **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** possèdent un processus de réduction ne présentant pas de réel pic mais un épaulement vers - 2,24 et - 2,65 V. L'épaulement est noté à - 2,88 V pour le **[4]CEtHexCbz**. Les niveaux LUMO

de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** ont été estimés à - 2,33, - 2,26 et - 2,25 eV respectivement à partir de leurs potentiels de seuil de réduction, Tableau 22. Les deux anneaux de diphenylcarbazole possèdent des LUMO proches en énergie avec une LUMO plus basse pour le plus petit des deux (-2,33 eV vs -2,26 eV), cette évolution est en accord avec ce que nous avons vu dans le chapitre précédent : quand n augmente, LUMO augmente (*cf.* chapitre 1 partie 4.2 Figure 26).

En revanche, il est plus difficile d'expliquer pourquoi **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** possèdent tous deux une LUMO à - 2,26 eV environ. Deux effets sont à prendre en considération :

1. effet de taille, LUMO augmente quand n augmente c'est-à-dire que la LUMO de **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** devrait augmenter par rapport à celle de **[4]CEtHexCbz**,
2. effet intrinsèque des unités biphenyles, LUMO(biphenyle) < LUMO(Cbz), c'est-à-dire que la LUMO de **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** devrait diminuer par rapport à celle de **[4]CEtHexCbz**.

L'état actuel de nos investigations ne nous permet pas d'apporter une explication précise à cette évolution. Une étude des structures cristallographiques et notamment la mesure de l'angle de torsion moyen  $\theta$  pourrait nous permettre de rationaliser ce résultat.

### 3.1.3 Bilan

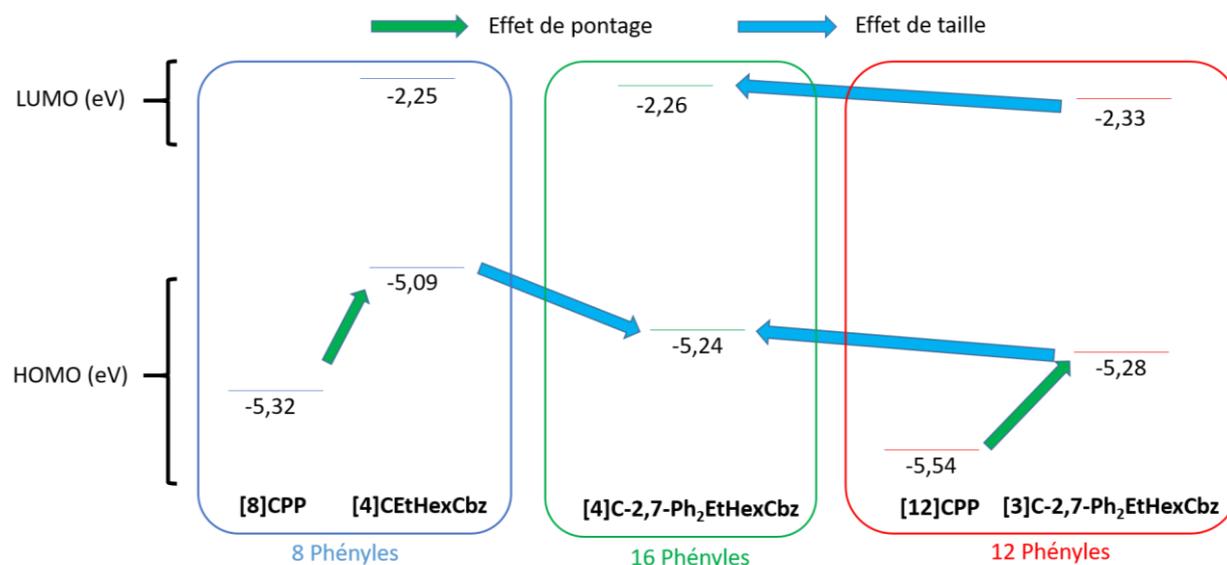


Figure 124 Bilan sur l'évolution de l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO des [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz et [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz.

En conclusion, nous venons de voir que l'agrandissement d'anneaux de carbazole, par ajout d'unités biphenyle, soit le passage de [4]CEtHexCbz à [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz (nombre d'unités carbazole constant et égal), permet d'abaisser la HOMO sans modifier le LUMO. Par ailleurs, l'agrandissement d'anneaux de diphenylcarbazole, soit le passage de [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz à [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz, permet d'augmenter légèrement la HOMO et la LUMO. C'est un comportement fondamentalement différent des dérivés linéaires pour lesquels l'ajout d'unités  $\pi$ -conjuguées entraîne une baisse du niveau HOMO (cf. chapitre 3 partie 4.2). Ainsi, nous montrons qu'il est possible de moduler l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO en modifiant la taille de l'anneau par ajout ou suppression d'unités biphenyle et carbazole.

## 3.2 Propriétés photophysiques

Les propriétés d'absorption et d'émission de [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz et [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz ont pu être étudiées en solution dans le CHCl<sub>3</sub> et à l'état solide (films préparés par *spin-coating* à partir d'une solution de concentration 1 mg.mL<sup>-1</sup> dans le THF). La suite de cette discussion sera divisée en deux parties traitant respectivement des études en solution et à l'état solide.

### 3.2.1 Propriétés spectroscopiques en solution

Dans cette partie, nous comparerons les propriétés spectroscopiques en solution de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** à celles de **[4]CEtHexCbz**, **[12]CPP** et **[16]CPP** suivant les trois effets énoncés en introduction de cette partie.

Tableau 23 Propriétés photophysiques de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]CEtHexCbz**, **[12]CPP** et **[16]CPP** dans le CHCl<sub>3</sub>.

Anneau moléculaire	<b>[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz</b>	<b>[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz</b>	<b>[4]CEtHexCbz</b>	<b>[12]CPP</b> <sup>42</sup>	<b>[16]CPP</b> <sup>42</sup>
$\lambda_{abs}$ [nm]	347 (1,79)	350 (2,63)	341 (0,93)	338	339
$[\epsilon \times 10^5 \text{ (L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})]$	269 (1,00)	302 (0,80) 269 (1,38)	294 (0,69) 264 (1,05)		
$\lambda_{em,max}$ [nm]	432 ; 452	419 ; 439	492	426 ; 450	415 ; 438
$(\lambda_{exc}$ [nm])	(350)	(350)	(350)	(338)	(339)
$RQ_f$	0,71	0,76	0,21	0,89	0,88
$\tau_f$ [ns]	2,2 (83 %) 1,1 (17%)	2,0 (12 %) 1,0 (88%)	6,4 (93 %) 3,3 (7 %)	2,2	-
$k_r (\times 10^8) [s^{-1}]$ *	3,2	7,6	0,33	4,0	-
$k_{nr} (\times 10^8) [s^{-1}]$ *	1,3	2,4	1,2	0,50	-

\* calculée à partir du  $\tau_f$  ayant la contribution la plus importante

#### 3.2.1.1 Absorption

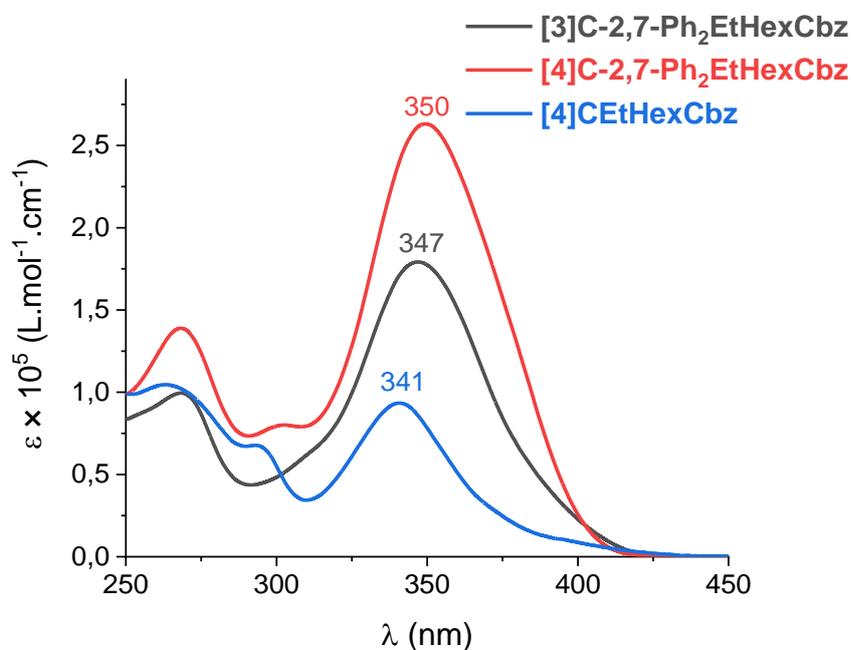


Figure 125 Spectres d'absorption de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]CEtHexCbz** dans le CHCl<sub>3</sub>.

Les spectres d'absorption de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** sont

similaires à celui de **[4]CEtHexCbz** et semble donc être classique pour la famille des anneaux moléculaires présentant des unités carbazole. Les caractéristiques sont les suivantes :

- queue de bande aux alentours de 400 nm,
- bande d'absorption à plus basse énergie centrée à 340-350 nm,
- présence de bandes à plus hautes énergies.

La queue de bande aux alentours de 400 nm est moins bien définie pour les deux exemples d'anneaux de diphénylcarbazole que pour **[4]CEtHexCbz**. Cette observation pourrait être liée à l'élargissement de la bande d'absorption à 350 nm. En effet, on note que la bande d'absorption à plus basse énergie de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, centrée à 350 et 347 nm respectivement, a une largeur à mi-hauteur comprise entre 50 et 55 nm tandis que la bande principale de **[4]CEtHexCbz**, centrée à 341 nm, en possède une plus fine de l'ordre de 40-45 nm. Cet élargissement pourrait être dû à la présence d'unités phényles 'libres' (c'est-à-dire trois et quatre unités biphenyle non pontés) augmentant le nombre de transitions vibroniques. Notons que les grands CPPs présentent un élargissement de la bande d'absorption à plus basse énergie par rapport aux plus petits CPPs (*cf.* chapitre 1 partie 4.4.1.1 figure 31). D'autre part, nous pouvons noter que  $\lambda_{\text{abs max}}$  subit un léger déplacement bathochrome par ajout d'unités biphenyle (**[4]CEtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) et par ajout d'une unité diphénylcarbazole (**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**). Enfin, on note que le coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) augmente avec la taille de l'anneau. C'est également un comportement similaire à la famille des CPPs. Pour rappel, cette évolution est liée à un moment dipolaire de transition de plus en plus fort à mesure que  $n$  augmente (*cf.* chapitre 1 partie 4.4.1.1).

Intéressons-nous à présent à l'influence de la présence de trois ponts azotés dans un **[12]CPP** soit le passage à **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et de quatre ponts dans un **[16]CPP** soit le passage à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** sur la position de la bande d'absorption à plus basse énergie ( $\lambda_{\text{abs max}}$ ). On note que les passages de **[12]CPP** ( $\lambda_{\text{abs, max}} = 338$  nm) à **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** ( $\lambda_{\text{abs, max}} = 347$  nm) et de **[16]CPP** ( $\lambda_{\text{abs, max}} = 339$  nm) à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** ( $\lambda_{\text{abs, max}} = 350$  nm) induit un déplacement bathochrome d'une dizaine de nanomètres. Alors que ces deux anneaux de diphénylcarbazole présentent des unités phényles non pontées, ce déplacement est légèrement plus important que celui observé pour le passage de **[8]CPP** à

**[4]CEtHexCbz** (6 nm). Ponter une unité biphenyle sur deux plutôt que l'ensemble des unités biphenyles permet donc de modifier différemment les propriétés d'absorption de l'anneau.

Pour conclure sur les propriétés d'absorption en solution, nous venons de voir que l'agrandissement d'anneaux de carbazole par incorporation d'unités biphenyles induit un élargissement de la bande d'absorption à plus basse énergie lié à une augmentation des transitions vibroniques. De plus, la position de cette bande est peu impactée par cet agrandissement mais on observe une augmentation du coefficient d'absorption molaire. Ceci est un comportement similaire à la famille de CPPs. Enfin, nous avons pu constater que l'incorporation de ponts azotés (indépendamment du nombre de pont et de la taille de l'anneau) dans un CPP induit un déplacement bathochrome de la bande d'absorption principale.

### 3.2.1.2 Émission

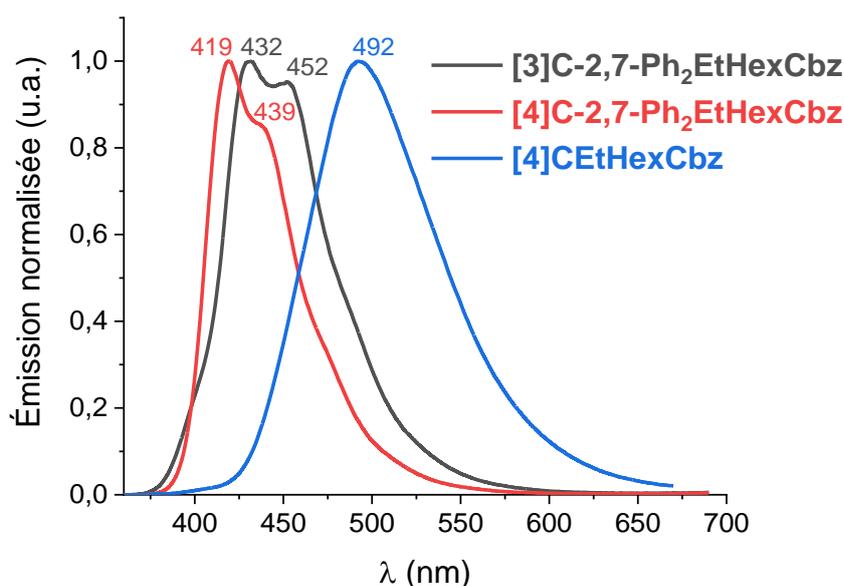


Figure 126 Spectres d'émission normalisés de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]CEtHexCbz** dans le CHCl<sub>3</sub>.

**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** possèdent une bande d'émission structurée avec des maxima à 432 et 452 nm pour le premier, et, 419 et 439 nm pour le second. Le spectre d'émission de **[4]CEtHexCbz** n'est pas structuré et présente un maximum à 492 nm. Ainsi, lors de l'agrandissement de l'anneau que ce soit par ajout d'unités biphenyle (**[4]CEtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) ou par ajout d'une unité diphénylcarbazole (**[3]C-**

**2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**), on observe un déplacement hypsochrome de la bande d'émission. Cette observation est identique à celle faite dans le chapitre précédent lors de l'agrandissement des CPPs (*cf.* partie 4.4.1.2). Pour rappel, le déplacement hypsochrome de la bande d'émission est lié à l'augmentation de l'énergie de la transition  $S_1' \rightarrow S_0$  à mesure que  $n$  augmente (moment dipolaire de transition plus fort dans les grands anneaux). D'autre part, la structuration de la bande d'émission lors du passage de **[4]CEtHexCbz** (une seule bande) à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** (deux bandes) est attribuée à une augmentation du couplage vibronique entre l'état émissif et l'état fondamental ce qui induit une augmentation du nombre de modes vibrationnels couplés.

Regardons à présent l'évolution du spectre d'émission lors du passage de **[12]CPP** à **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et de **[16]CPP** à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**. Les spectres d'émission de **[12]CPP** et **[16]CPP** présentent des maxima à 426 et 450 nm pour le premier, et, à 415 et 438 nm pour le second. Ainsi, on note que le pontage de trois unités biphényles dans **[12]CPP** et quatre dans **[16]CPP** n'induit qu'un très faible déplacement de la bande d'émission (6 et 4 nm). Ce comportement est différent de celui observé pour le passage de **[8]CPP** à **[4]CEtHexCbz** pour lequel nous avons noté un déplacement hypsochrome de 40 nm (*cf.* 2.3.1.2). Pour rappel, l'étude théorique réalisée par Tretiak et Jasti<sup>36</sup> pour la famille des CPPs a montré que l'état émissif  $S_1'$  possède une géométrie confinant la fonction d'onde de l'état émissif sur environ cinq unités phényles. Ainsi, nous avons supposé que le pontage des quatre unités biphényle de **[4]CEtHexCbz** ne permettait pas de délocaliser la fonction d'onde sur cinq unités phényles mais plutôt sur quatre (soit deux unités carbazole). Par analogie, nous supposons que pour **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, la présence d'unités biphényle non pontés entre les unités carbazoles autorise la délocalisation de la fonction d'onde sur cinq unités phényle (soit une unité carbazole et trois unités phényle). Ainsi, cela peut expliquer pourquoi nous n'observons qu'un très faible déplacement de la bande d'émission.

Les  $RQ_f$  de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** sont respectivement de 0,71, 0,76 et 0,21. Ainsi on observe une augmentation importante du  $RQ_f$  lorsque la taille de l'anneau augmente. Une fois encore, ce comportement est identique à celui de la famille des CPPs. Cette augmentation est liée à l'augmentation du moment dipolaire de transition avec la taille de l'anneau liée à l'augmentation de  $k_r$ . En effet, comme nous pouvons

le voir dans le Tableau 23, **[4]CEtHexCbz**, **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** ont un  $k_r$  de  $0,33 \times 10^8$ ,  $3,2 \times 10^8$  et  $7,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Ainsi **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** ont un  $k_r$  plus élevé que celui de **[4]CEtHexCbz** et donc un  $RQ_f$  plus élevé. Si l'on compare maintenant **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** à leurs homologues non pontés, **[12]CPP** et **[16]CPP**, on observe que les  $RQ_f$  des anneaux de diphenylcarbazole sont inférieurs à ceux de **[12]CPP** (0,89) et **[16]CPP** (0,88). Grâce aux données de la littérature, nous avons pu calculer seulement  $k_r$  et  $k_{nr}$  de **[12]CPP**, respectivement de  $4,0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  et  $0,50 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ .<sup>42</sup> Ainsi, on constate que **[12]CPP** possède un  $k_r$  supérieur à celui de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et un  $k_{nr}$  inférieur à celui de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**. C'est pourquoi le  $RQ_f$  de **[12]CPP** est plus élevé. Il est fort probable qu'un comportement similaire puisse être observé pour **[16]CPP** vis-à-vis de **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

Intéressons-nous au temps de vie de fluorescence ( $\tau_f$ ). **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]CEtHexCbz** et **[12]CPP** possèdent un  $\tau_f$  de 2,2 ns (83 %), 1,0 ns (88 %), 6,4 ns (93 %) et 2,2 ns (100 %). Ainsi, on constate que  $\tau_f$  diminue lors de l'agrandissement, que ce soit par ajout d'unités biphenyle ou diphenylcarbazole. Cette évolution est liée à celle de  $k_r$  qui vient d'être exposée, l'augmentation de  $k_r$  provoque une diminution de  $\tau_f$  (cf. équation (4)). Le même comportement a pu être observé lors de l'étude de la famille des CPPs en fonction de leur taille (cf. chapitre 3 partie 4.4.1). Comme pour les CPPs, cette évolution est en partie liée à l'énergie de transition  $S_1' \rightarrow S_0$ . Nous avons noté un déplacement hypsochrome du spectre d'émission lors de l'agrandissement de l'anneau. Cela signifie donc que l'énergie de transition augmente avec la taille de l'anneau. Ainsi, il est tout à fait cohérent que nous observions une diminution de  $\tau_f$ . Par ailleurs, nous pouvons constater que **[12]CPP** et **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** ont un  $\tau_f$  identique. Cela est également cohérent puisque nous n'avons pas observé de déplacement du spectre d'émission lors du pontage du **[12]CPP** suggérant ainsi une énergie de transition inchangée.

Pour conclure, nous venons de voir que les spectres d'émission de **[4]CEtHexCbz**, **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** suivent la même évolution que les CPPs. Lors de l'agrandissement de l'anneau :

- le spectre d'émission subit un déplacement hypsochrome,
- le  $RQ_f$  augmente,

- le  $\tau_f$  diminue.

D'autre part, nous avons vu que les passages de [12]CPP à [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz et de [16]CPP à [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz n'induisent pas de déplacement du spectre d'émission mais provoquent une légère diminution du RQ<sub>f</sub>.

### 3.2.2 Propriétés spectroscopiques à l'état solide

Nous avons étudié les propriétés d'absorption et d'émission de [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz et [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz à l'état solide à partir de films minces préparés par *spin-coating* à partir de solutions de concentration 1mg.mL<sup>-1</sup> dans le THF. Nous diviserons la suite de cette partie en deux.

Nous étudierons deux effets sur les trois énoncés en introduction faute de données suffisantes dans la littérature :

1. Effet de la taille au sein de la famille des anneaux de diphenylcarbazole : [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz vs [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz
2. Effet de taille par l'ajout d'unités biphenyle : [4]CEtHexCbz vs [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz

Tableau 24 Propriétés spectroscopiques de [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz, [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz et [4]CEtHexCbz à l'état solide.

Anneau moléculaire	[3]C-2,7-Ph <sub>2</sub> EtHexCbz	[4]C-2,7-Ph <sub>2</sub> EtHexCbz	[4]CEtHexCbz
$\lambda_{abs}$ [nm]	354	386	347
	270	276	295
$\lambda_{em,max}$ [nm] ( $\lambda_{exc} = 340$ nm)	445	435	514
	465	459	491
RQ <sub>f</sub>	0,04	0,10	0,16

### 3.2.2.1 Absorption

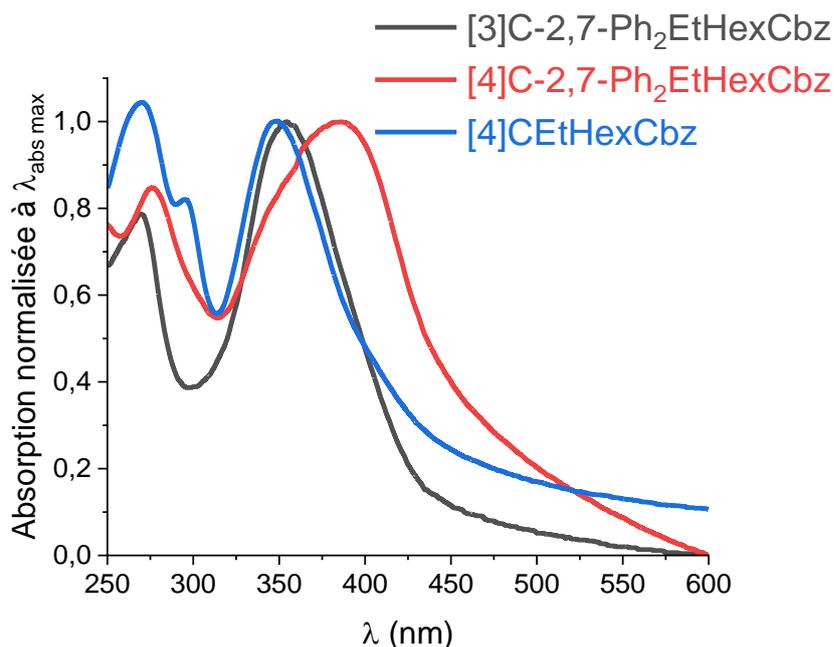


Figure 127 Spectres d'absorption de [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz, [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz et [4]CEtHexCbz à l'état solide.

Les spectres d'absorption de [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz et [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz présentent deux bandes centrées à 270 et 354 nm pour le premier, et, 276 et 386 nm pour le second, Figure 127. En solution, ces deux anneaux ont leur bande d'absorption à plus basse énergie centrée à 347 et 350 nm respectivement (cf. Tableau 23). Ainsi, on constate que le passage de la solution à l'état solide induit un déplacement bathochrome de  $\lambda_{\text{abs max}}$  de 7 et 36 nm respectivement. La différence de comportement entre ces deux anneaux pourrait être liée à des empilements cristallographiques différents dus à leur conformation respective différente ( $\alpha\alpha\beta$  vs  $\alpha\beta\alpha\beta$ ). Dans le cas de [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz les interactions intermoléculaires seraient plus limitées que dans le cas de [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz.

D'autre part, le passage de [3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz à [4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz par ajout d'une unité diphenylcarbazole induit un déplacement bathochrome de 32 nm de la bande d'absorption à plus basse énergie à l'état solide. C'est un comportement différent de celui que nous avons observé en solution (pas de déplacement de la bande). Ce comportement pourrait aussi être lié à l'empilement cristallographique et plus particulièrement aux unités biphenyle non pontés.

Le spectre d'absorption de [4]CEtHexCbz présente trois maxima à 267, 295 et 347 nm.

Ainsi, on constate que le passage de **[4]CEtHexCbz** à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** par ajout d'unités biphényle induit un déplacement bathochrome de 40 nm environ de la bande d'absorption à plus basse énergie. En solution, nous n'avons noté aucun déplacement de cette bande. Nous venons de relever que le passage de la solution à l'état solide induit un déplacement bathochrome de 36 nm de la bande d'absorption à plus basse énergie pour **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** tandis que pour **[4]CEtHexCbz** il n'est que de 8 nm ( $\lambda_{\text{solution}} = 339 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{solide}} = 347 \text{ nm}$ , cf. partie 2.3.2.1). Nous pensons que le déplacement bathochrome de la bande d'absorption à plus basse énergie lors du passage de **[4]CEtHexCbz** à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** n'est pas lié à l'ajout d'unités biphényle mais plutôt au plus important déplacement bathochrome observé entre la solution et l'état solide pour **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

En résumé, nous venons de voir que l'agrandissement d'anneaux de diphenylcarbazole (**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) ou d'anneaux de carbazole par ajout d'unités biphényles (**[4]CEtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) induit un déplacement bathochrome de la bande d'absorption à plus basse énergie. Dans l'état actuel de nos investigations, il est encore difficile de rationaliser ces observations. Une étude de la structure cristallographique de ces anneaux pourrait nous permettre d'en apprendre un peu plus.

### 3.2.2.2 Émission

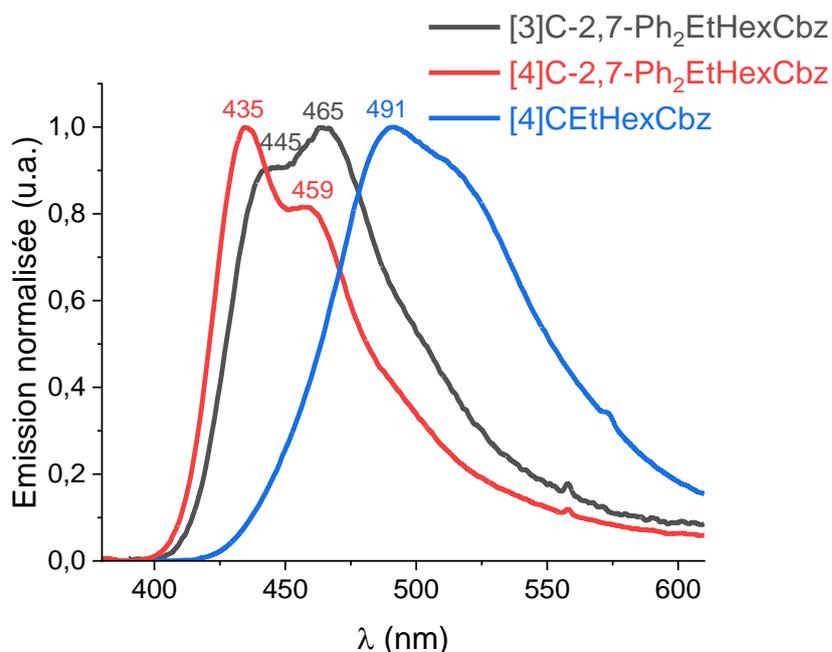


Figure 128 Spectres d'émission de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** à l'état solide,  $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$ .

**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** ont un spectre d'émission structuré présentant deux maxima à 435 et 459 nm pour le premier, et, 445 et 465 nm pour le second, Figure 128. En solution, ces deux anneaux présentent également des spectres structurés dont les maxima sont à 432 et 452 nm pour **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, et, 419 et 439 nm pour **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** (cf. Figure 126). Ainsi, on constate que le passage de la solution à l'état solide n'induit pratiquement pas de déplacement du spectre d'émission de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** alors qu'on observe un déplacement bathochrome d'environ 30 nm pour **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**. Observer un déplacement bathochrome du spectre d'émission lors du passage de la solution à l'état solide est peu étonnant. En effet, nous l'avons déjà souligné dans la partie 2.3.2.2 pour les anneaux de carbazole, des interactions intermoléculaires différentes de celles en solution existent à l'état solide. En fait, c'est le comportement de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** qui doit être souligné car, en termes de longueur d'onde, il n'est pas impacté par le passage de la solution à l'état solide indiquant que l'arrangement cristallographique n'induit pas de nouvelles interactions par rapport à la solution. Les molécules sont donc vraisemblablement isolées les unes des autres à l'état solide. D'autre part, on constate que l'agrandissement d'un anneau de diphénylcarbazole (**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) induit un déplacement hypsochrome de la bande d'émission à l'état solide. Le même comportement est observé en solution et de manière générale pour les CPPs (cf. chapitre 1 partie 4.4.1).

Le spectre d'émission de **[4]CEtHexCbz** présente une bande dont le maximum est mesuré à 491 nm. On constate donc que l'agrandissement d'un anneau de carbazole par ajout d'unités biphényles (**[4]CEtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) induit un déplacement hypsochrome de la bande d'émission. C'est un comportement similaire à celui observé en solution.

En résumé, l'agrandissement d'un anneau de diphénylcarbazole (**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) ou d'un anneau de carbazole par ajout d'unités biphényles (**[4]CEtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) induit un déplacement hypsochrome du spectre d'émission à l'état solide.

Les RQ<sub>f</sub> à l'état solide de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]CEtHexCbz** ont été mesurés à 0,04, 0,10 et 0,16, Tableau 24. En solution, ils sont de 0,71, 0,76 et 0,20, Tableau 23. On constate une forte chute du RQ<sub>f</sub> des deux anneaux de diphénylcarbazole lors du passage de la solution à l'état solide alors que celui de **[4]CEtHexCbz** n'est pratiquement

pas impacté. Ce résultat est remarquable car maintenir un haut  $RQ_f$  à l'état solide est important pour certaines applications d'optoélectronique organique (OLED fluorescentes par exemple). A l'état solide, le passage de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** induit une augmentation de  $RQ_f$ . C'est la même évolution que celle observée en solution et par ailleurs la même que celle des CPPs : l'agrandissement de la taille d'un CPP induit une augmentation du  $RQ_f$ . Ainsi, la même évolution est observée à l'état solide pour les anneaux de diphénylcarbazole.

En revanche, le passage de **[4]CEtHexCbz** à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** induit une diminution de  $RQ_f$  malgré une augmentation de la taille de l'anneau. Ce comportement pourrait être lié à la nature des unités de construction ajoutées pour l'agrandissement de l'anneau. En effet, ce sont des unités biphenyle non pontés qui sont ajoutées. Nous avons noté, dans la partie 2.3.2.2, que le passage de **[8]CPP** ( $RQ_f = 0,08$ ) à **[4]CEtHexCbz** ( $RQ_f = 0,16$ ) induit une augmentation de  $RQ_f$  du fait de l'incorporation de ponts azotés qui permettent un empilement cristallographique réduisant les interactions intermoléculaires. Par analogie, nous supposons ici que l'incorporation d'unités biphenyle non pontés dans **[4]CEtHexCbz** augmente ces interactions provoquant ainsi une chute du  $RQ_f$ . Par ailleurs, la chute du  $RQ_f$  de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** lors du passage de la solution à l'état solide pourrait être également liée aux unités biphenyle non pontés qui ne restreignent pas suffisamment les interactions intermoléculaires.

En résumé, nous venons de voir que le passage de la solution à l'état solide induit un déplacement bathochrome du spectre d'émission de **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** tandis que pour **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** nous n'en observons pas. De plus, nous avons noté que l'agrandissement d'un anneau de diphénylcarbazole (**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) ou d'un anneau de carbazole par ajout d'unités biphenyle (**[4]CEtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) induit un déplacement hypsochrome du spectre d'émission. Par contre, l'évolution du  $RQ_f$  semble être dépendante de la nature des unités de construction ajoutées. En effet, l'agrandissement d'un anneau de diphénylcarbazole (**[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) induit une augmentation du  $RQ_f$  tandis que l'agrandissement d'un anneau de carbazole par ajout d'unités biphenyle (**[4]CEtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**) provoque une diminution du  $RQ_f$ . Comme pour les propriétés d'absorption, une étude des structures cristallographiques de ces trois anneaux pourrait nous permettre de rationaliser ces

observations.

### 3.3 Conclusion

Au travers de l'étude préliminaire des propriétés de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**, nous nous sommes intéressés à trois effets dont les grandes conclusions sont présentées ci-dessous.

a) Effet de la taille au sein de la famille des anneaux de diphénylcarbazole : **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**

En électrochimie, le passage de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** induit une légère augmentation des niveaux HOMO et LUMO. La légère augmentation du niveau HOMO est similaire à celle observé pour les CPPs. En effet, au-delà de 12 unités phényles l'énergie de la HOMO varie peu.

En spectroscopie d'absorption, nous avons noté qu'en solution l'allure générale du spectre d'absorption n'est pas impactée. Par contre, nous avons observé une augmentation de  $\epsilon$ . C'est un comportement similaire à la famille des CPPs. Cette augmentation est liée à une augmentation du moment dipolaire de transition. Le passage à l'état solide impacte très peu l'allure des spectres, en revanche, nous avons pu noter un fort déplacement bathochrome (36 nm) de  $\lambda_{\text{abs max}}$  de **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** alors que pour **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** il est seulement de 7 nm. Nous attribuons ce fort déplacement aux interactions intermoléculaires qui pourraient être plus importantes dans **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** que dans **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**.

En spectroscopie d'émission en solution et à l'état solide, l'agrandissement de la taille d'un anneau de diphénylcarbazole par ajout d'une unité de construction induit :

- un déplacement hypsochrome du spectre d'émission,
- une augmentation du RQ<sub>f</sub>.

C'est un comportement similaire à celui observé lors de l'agrandissement d'un CPP par ajout d'unités de construction. Ce sont les mêmes lois qui semblent régir ces systèmes.

b) Effet de la taille par l'ajout d'unités biphenyles : **[4]CEtHexCbz** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**

En électrochimie, nous avons vu que l'agrandissement d'anneaux de carbazole, par ajout d'unités biphenyle, soit le passage de **[4]CEtHexCbz** à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** (nombre d'unités Cbz constant et égal), permet d'abaisser la HOMO sans modifier la LUMO. C'est un

comportement différent de celui observé pour la famille des CPPs pour lesquels l'ajout d'unités biphényle induit une diminution l'énergie de la HOMO et une augmentation de l'énergie de la LUMO.

En spectroscopie d'absorption en solution, le passage de **[4]CEtHexCbz** à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** induit un élargissement de la bande d'absorption à plus basse énergie lié à une augmentation des transitions vibroniques. De plus, la position de cette bande est peu impactée par cet agrandissement mais on observe une augmentation du coefficient d'absorption molaire. Ceci est un comportement similaire à celui de la famille de CPPs. À l'état solide, on observe un fort déplacement bathochrome de la bande d'absorption à plus basse énergie. Nous avons attribué ce fort déplacement à celui observé pour **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** lors du passage de la solution à l'état solide.

En spectroscopie d'émission en solution, lors de l'agrandissement de l'anneau :

- le spectre d'émission subit un déplacement hypsochrome,
- le  $RQ_f$  augmente.

À l'état solide, on note également un déplacement hypsochrome de la bande d'émission, par contre, on constate un diminution du  $RQ_f$  lors du passage de **[4]CEtHexCbz** à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**. À ce jour, nous ne sommes pas en mesure de proposer une explication claire à cette évolution. L'étude de la structure cristallographique de ces anneaux nous permettrait d'en apprendre plus.

c) Effet de pontage : **[12]CPP** vs **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[16]CPP** vs **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz**

L'énergie de la HOMO de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** est plus élevée que celle de **[12]CPP** du fait du pontage par des atomes d'azote, le carbazole étant un fragment plus riche en électrons. C'est un comportement similaire à celui observé pour le passage de **[8]CPP** à **[4]CEtHexCbz**. Une étude de la structure cristallographique de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** nous permettrait de pouvoir rationaliser cette évolution et déterminer lequel des angles de torsion  $\theta$  ou de déplacement  $\omega$  est le paramètre prépondérant de cette augmentation.

La comparaison des propriétés photophysiques n'a été possible qu'en solution. En spectroscopie d'absorption dans le  $\text{CHCl}_3$ , le pontage par des atomes d'azote entraîne un déplacement bathochrome de 10 nm. Nous avons noté un déplacement bathochrome de 6

nm lors du passage de **[8]CPP** à **[4]CEtHexCbz**. Ainsi, il semble possible de modifier  $\lambda_{\text{abs max}}$  en pontant qu'une partie des unités biphényle d'un CPP.

En spectroscopie d'émission, les passages de **[12]CPP** à **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et de **[16]CPP** à **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** n'induisent pas de déplacement du spectre d'émission mais provoquent une légère diminution du  $RQ_f$ . La similitude des spectres est très étonnante et montre là encore la richesse de cette famille de systèmes  $\pi$ -conjugués que présentent des propriétés hors norme. Ainsi, l'incorporation de pont azotés dans **[12]CPP** et **[16]CPP** ne modifie pas les énergies des transitions émissives. Par contre, nous notons une diminution du  $RQ_f$  par effet de pontage par des atomes d'azote. Nous avons attribué cette diminution à une diminution de  $k_f$  et une augmentation de  $k_{nr}$ .

## 4 Références

1. Lucas, F.; Sicard, L.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Quinton, C.; Poriel, C., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (32), 7740-7748.
2. Sicard, L.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Quinton, C.; Poriel, C., *ChemPlusChem* **2018**, *83* (9), 874-880.
3. Kuroda, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kayahara, E.; Yamago, S., *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (8), 3356-3363.
4. Wakim, S.; Aïch, B. R.; Tao, Y.; Leclerc, M., *Polym. Rev.* **2008**, *48* (3), 432-462.
5. Ribierre, J. C.; Aoyama, T.; Muto, T.; Imase, Y.; Wada, T., *Org. Electron.* **2008**, *9* (3), 396-400.
6. Morin, J.-F.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A., *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, *26* (10), 761-778.
7. Romero, D. B.; Schaer, M.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A.; Zuppiroli, L., *Synth. Met.* **1996**, *80* (3), 271-277.
8. Grazulevicius, J. V.; Strohmriegl, P.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K., *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28* (9), 1297-1353.
9. Grimsdale, A. C.; Müllen, K., *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28* (17), 1676-1702.
10. Eicher T.; S., H.; A., S., 2003.
11. Zhu, H.; Shi, B.; Chen, K.; Wei, P.; Xia, D.; Mondal, J. H.; Huang, F., *Org. Lett.* **2016**, *18* (19), 5054-5057.
12. Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (4), 757-759.
13. Sicard, L. Linear and cyclic assemblies of fluorene units for organic electronics : structure-property relationships. Université Rennes 1, 2018.
14. Sicard, L.; Lucas, F.; Jeannin, O.; Bouit, P. A.; Rault - Berthelot, J.; Quinton, C.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11066-11072.
15. Liu, Y.-Y.; Lin, J.-Y.; Bo, Y.-F.; Xie, L.-H.; Yi, M.-D.; Zhang, X.-W.; Zhang, H.-M.; Loh, T.-P.; Huang, W., *Org. Lett.* **2016**, *18* (2), 172-175.
16. Ben-David, Y.; Portnoy, M.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (23), 8742-8744.
17. Bai, L.; Wang, J.-X.; Zhang, Y., *Green Chem.* **2003**, *5* (5), 615-617.
18. Namboodiri, V. V.; Varma, R. S., *Green Chem.* **2001**, *3* (3), 146-148.
19. Polshettiwar, V.; Decottignies, A.; Len, C.; Fihri, A., *ChemPlusChem* **2010**, *3* (5), 502-522.
20. Kayahara, E.; Qu, R.; Kojima, M.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (52), 18939-18943.
21. Fujita, M.; Sasaki, O.; Mitsuhashi, T.; Fujita, T.; Yazaki, J.; Yamaguchi, K.; Ogura, K., *Chem. Commun.* **1996**, (13), 1535-1536.

22. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (21), 8354-8361.
23. Kayaki, Y.; Koda, T.; Ikariya, T., *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004* (24), 4989-4993.
24. Ohe, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A., *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (8), 2201-2208.
25. Saito, S.; Oh-tani, S.; Miyaura, N., *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (23), 8024-8030.
26. Bonin-Dubarle, H. Variations autour de la réaction de Suzuki-Miyaura: nouveaux partenaires et nouveaux ligands. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
27. Darzi, E. R.; Jasti, R., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (18), 6401-6410.
28. Kayahara, E.; Zhai, X.; Yamago, S., *Can. J. Chem.* **2017**, *95* (4), 351-356.
29. Xia, J.; Bacon, J. W.; Jasti, R., *Chem. Sci.* **2012**, *3* (10), 3018-3021.
30. Mallick, S.; Maddala, S.; Kollimalayan, K.; Venkatakrisnan, P., *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (1), 73-93.
31. Hapiot, P.; Lagrost, C.; Le Floch, F.; Raoult, E.; Rault-Berthelot, J., *Chem. Mater.* **2005**, *17* (8), 2003-2012.
32. Fenn, R. J., *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123* (11), 1643-1647.
33. Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S.; Morin, J.-F.; Leclerc, M., *Macromol.* **2002**, *35* (6), 2122-2128.
34. Sicard, L.; Quinton, C.; Lucas, F.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (31), 19094-19104.
35. Ambrose, J. F.; Nelson, R. F., *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115* (11), 1159.
36. Adamska, L.; Nayyar, I.; Chen, H.; Swan, A. K.; Oldani, N.; Fernandez-Alberti, S.; Golder, M. R.; Jasti, R.; Doorn, S. K.; Tretiak, S., *Nano Lett.* **2014**, *14* (11), 6539-6546.
37. Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (4), 1176-1180.
38. Ciliberto, E.; Doris, K.; Pietro, W.; Reisner, G.; Ellis, D.; Fragala, I.; Herbstein, F.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (25), 7748-7761.
39. Lin, J. B.; Darzi, E. R.; Jasti, R.; Yavuz, I.; Houk, K. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (2), 952-960.
40. Kayahara, E.; Sun, L.; Onishi, H.; Suzuki, K.; Fukushima, T.; Sawada, A.; Kaji, H.; Yamago, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (51), 18480-18483.
41. van Dijken, A.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W.; Rothe, C.; Monkman, A.; Bach, I.; Stössel, P.; Brunner, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (24), 7718-7727.
42. Segawa, Y.; Fukazawa, A.; Matsuura, S.; Omachi, H.; Yamaguchi, S.; Irle, S.; Itami, K., *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (30), 5979-5984.



# Conclusions et perspectives

---

Dans ces travaux de thèse, deux thématiques ont été développées. La première a concerné l'élaboration de nouvelles matrices hôtes suivant un design *D-spiro-A* pour des PhOLEDs monocouches. La seconde a porté sur la synthèse et l'étude d'une nouvelle génération de SCO, les anneaux moléculaires présentant des unités carbazole.

Après un premier chapitre introduisant le domaine des PhOLEDs (principes, valeurs caractéristiques et présentation des meilleurs matrices hôtes pour PhOLEDs monocouches), nous avons présenté dans un second chapitre l'exploitation de la stratégie du design *D-spiro-A* pour l'élaboration de six nouvelles matrices hôtes universelles. Deux familles ont été synthétisées : la famille 'SPA' et la famille 'SQPTZ', Figure 3. Ainsi, nous avons pu étudier les propriétés électroniques et thermiques, et, les performances dans des PhOLEDs monocouches rouges, vertes et bleues. Plusieurs objectifs composaient cette étude.

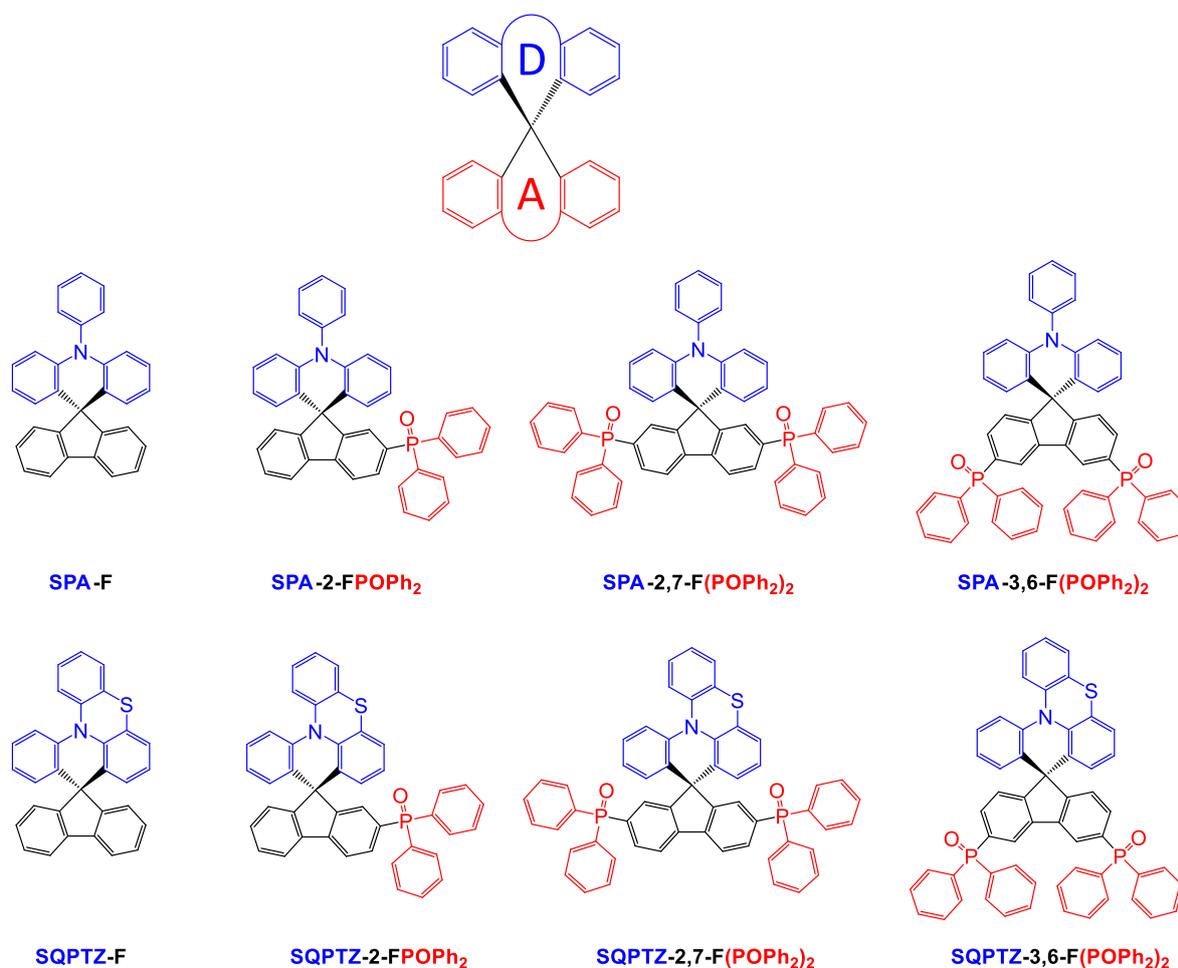


Figure 129 Structures moléculaires des composés modèles et des matrices hôtes synthétisées et étudiées dans le chapitre 2.

D'une part, nous avons étudié l'impact de la présence, du nombre et de la position d'oxydes de phosphine (fragments accepteurs) dans les composés modèles **SPA-F** pour la

famille 'SPA' et **SQPTZ-F** pour la famille 'SQPTZ'. D'autre part, nous avons étudié l'impact de l'enrichissement du fragment donneur phénylacridine par un atome de soufre (quinolinophénothiazine). Parmi les quatre matrices intégrées dans des dispositifs (**SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**), nous avons montré que c'est la matrice **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** qui présente les meilleures performances globales grâce à un transport de charges quasi-équilibré. Elle signe les secondes meilleures performances pour les dopants Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac (rouge) et Flrpic (Bleue) et la meilleure performance avec le dopant Ir(ppy)<sub>3</sub> (vert) faisant d'elle à ce jour la matrice universelle pour PhOLEDs monocouches la plus performante de la littérature. Dans ces travaux, nous avons également étudié un second dopant bleu jusqu'ici jamais utilisé pour des PhOLEDs monocouches, le Flr6. Avec ce dopant, c'est la matrice **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** qui signe les meilleures performances. Nous pensons que sa plus grande efficacité avec le Flr6 par rapport à **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est due en partie son E<sub>T</sub> qui est légèrement plus élevée que celle du dopant tandis l'E<sub>T</sub> de **SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est égale à celle du dopant. L'ajustement des niveaux HOMO et LUMO de la matrice au dopant pourrait également faire partie de ces raisons.

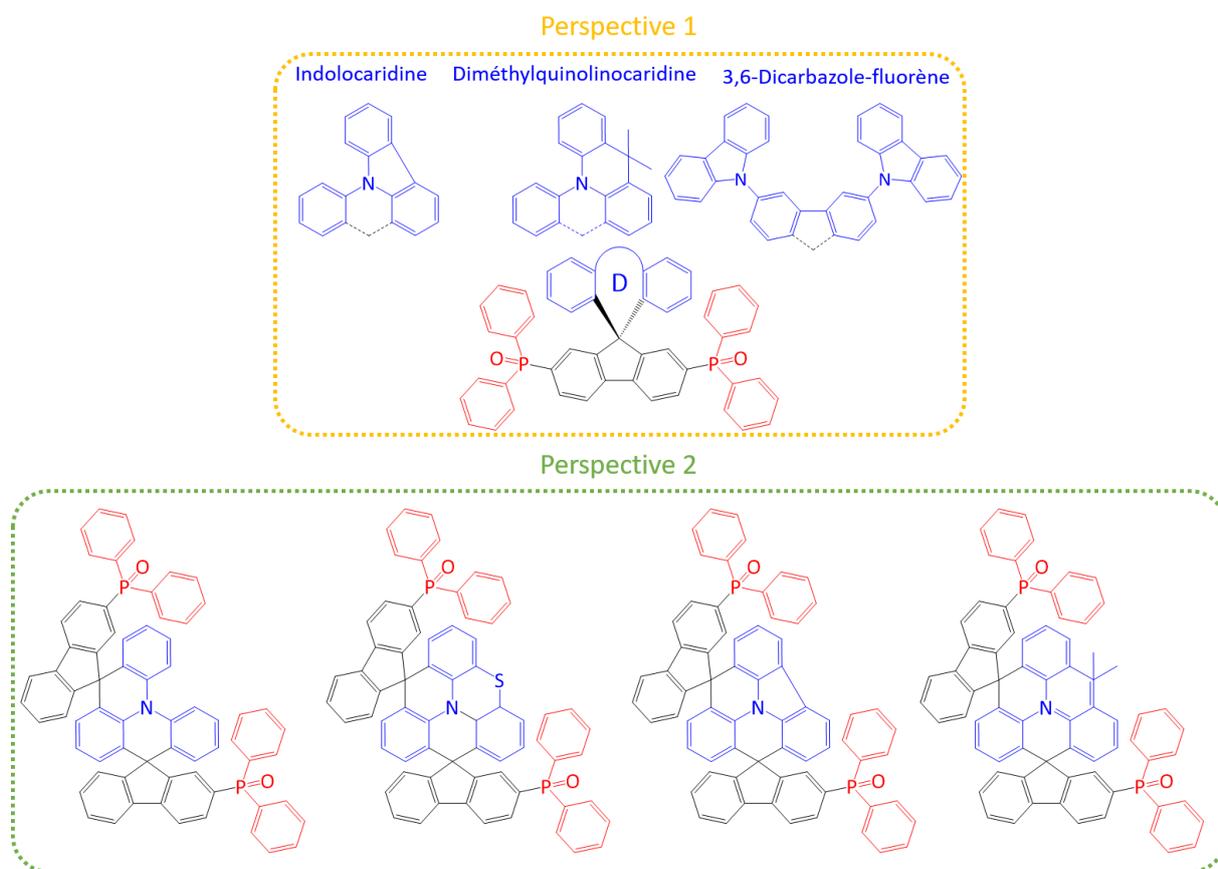


Figure 130 Structures moléculaires de nouvelles matrices hôtes universelles

Dans la partie PhOLEDs monocouches, une première perspective intéressante concerne une étude plus approfondie de l'influence du fragment donneur tout en conservant le fragment '2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>' pour la partie spiro-A. Ainsi, trois autres fragments possédant des propriétés similaires à la phénylacridine et la quinolinophénothiazine pourraient être étudiés : l'indoloacridine, la diméthylquinolinoacridine et le 3,6-dicarbazole-fluorène, *Figure 130* (haut). Ces fragments pourraient permettre de moduler le niveau HOMO et maintenir un niveau LUMO profond. D'autre part, les interactions intermoléculaires pourraient être aussi modifiées.

Une seconde perspective est liée à l'exploitation du dopant Flr6. Comme nous l'avons vu, il est nécessaire que les matrices possèdent une énergie de l'état triplet de l'ordre de 2,8 eV afin de présenter de bonnes performances dans des dispositifs employant le Flr6. En outre, nous avons montré que la présence de deux oxydes de phosphine mène à de meilleures performances. Ainsi, la présence de deux fragments '2-FOPh<sub>2</sub>' pourraient permettre, d'une part, de garder une haute énergie de l'état triplet, et, d'autre part, de maintenir une bonne mobilité des porteurs de charges. Quatre matrices pourraient être envisagées, *Figure 130* (bas).

Enfin, une dernière perspective concerne l'optimisation de l'architecture des dispositifs. Il serait intéressant de réaliser une étude plus approfondie de l'influence de l'épaisseur de la couche active et de son taux de dopage sur les performances maximales de PhOLEDs monocouches. Une alternative au PEDOT : PSS en tant que couche injectrice de trous pourrait être envisagée. On retrouve notamment dans la littérature l'utilisation du trioxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>) qui offre une meilleure stabilité, et, une augmentation de l'efficacité lumineuse, énergétique et quantique externe des dispositifs.<sup>1</sup> Récemment, il a aussi été montré qu'un traitement de la surface de l'ITO par un agent chlorant tel que l'ortho-dichlorobenzène avant le dépôt de PEDOT : PSS augmentait les performances des dispositifs.<sup>2</sup>

Le *chapitre 3* a ensuite constitué le véritable chapitre bibliographique de cette thèse. Il a été consacré à une étude approfondie du domaine des anneaux moléculaires à travers deux familles : les cycloparaphénylènes (CPPs) et les cycloparaphénylènes pontés (BCCPs). Nous avons dans un premier temps présenté et analysé les quatre principales stratégies de synthèse.

Dans une seconde partie, nous avons présenté une analyse des propriétés singulières

des CPPs et BCPPs, et, leurs rationalisations. Nous avons constaté la dépendance des propriétés des orbitales frontières et photophysiques aux propriétés structurales des anneaux moléculaires. Les propriétés structurales dépendent elles-mêmes de plusieurs effets telles que la taille des anneaux, la présence et la nature des ponts au sein des anneaux et la longueur des chaînes alkyles substituées sur les ponts carbone pour la famille des cycloparafleurènes (CPF).

Toute cette étude nous a permis de mieux comprendre comment les paramètres structuraux des anneaux moléculaires régissent l'ensemble des propriétés électroniques. Nous avons ainsi pu formaliser les outils nécessaires à la compréhension de nos travaux présentés dans le chapitre 4.

Le *dernier chapitre* présente nos résultats dans le domaine des anneaux moléculaires. Deux familles ont été synthétisées et étudiées : la famille des anneaux de carbazole et la famille des anneaux de diphenylcarbazole, Figure 131.

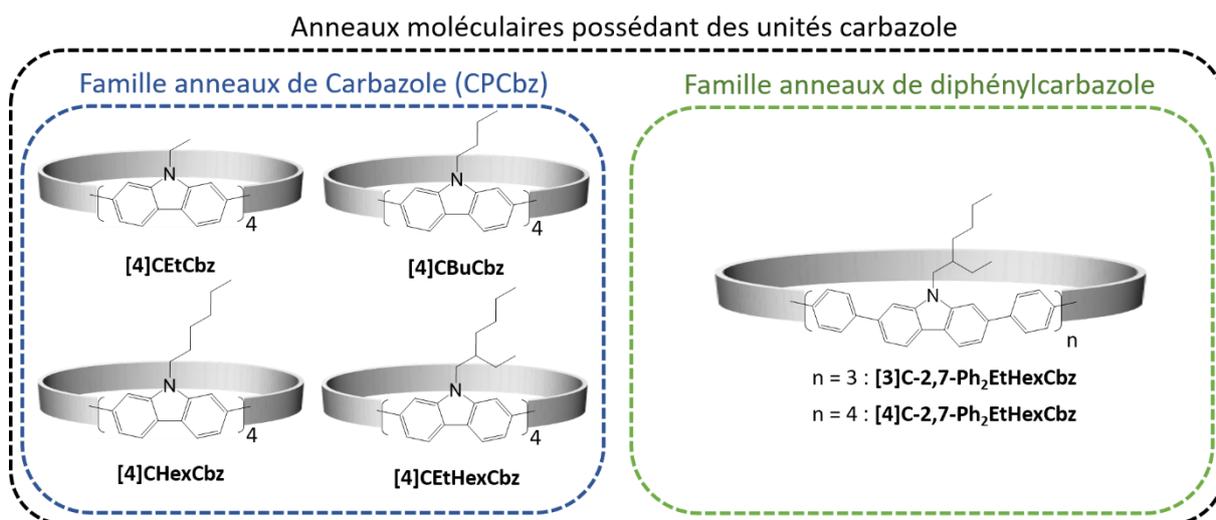


Figure 131 Représentations schématiques des structures des deux familles anneaux moléculaires possédant des unités carbazole étudiées dans le chapitre 4.

Dans une première partie, sur la base de notre étude bibliographique, nous avons présenté l'ensemble de nos investigations synthétiques et ainsi établi les conditions optimales parmi celles envisagées. L'étape de transmétallations est réalisée pendant 24 h dans le 1,4-dichloroéthane à partir d'un dérivé diboré en présence de fluorure de césium et l'étape de d'éliminations réductrices pendant 48 h dans l'*ortho*-dichlorobenzène en présence d'un excès de triphénylphosphine. Ces conditions nous ont permis d'obtenir **[4]CBuCbz** avec un rendement très élevé de 60 % représentant le plus haut rendement dans le domaine *via* l'utilisation de la stratégie au PtCl<sub>2</sub>(cod).

Dans une seconde partie, nous avons étudié l'ensemble des propriétés des anneaux de carbazole. Nous avons ainsi montré que l'allongement et la ramification de la chaîne alkyle portée par les atomes d'azote n'ont pas d'impact sur les propriétés d'absorption et d'émission en solution et à l'état solide. L'étude des propriétés d'émission à l'état solide a notamment montré que les rendements quantiques de fluorescence étaient similaires à ceux en solution. Ceci est une caractéristique singulière des anneaux de carbazole et qui est très recherchée dans le domaine de l'optoélectronique organique. Enfin, nous avons incorporé ces quatre anneaux de carbazole dans des transistors organiques à effet de champs et pu extraire des mobilités de trous. Ces valeurs bien que modestes (de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) de mobilités de charges sont les premières à être publiées dans la littérature.

Dans une dernière partie, nous avons réalisé une étude préliminaire des propriétés des anneaux de diphenylcarbazole. Nous avons notamment comparé leurs propriétés à celles de leurs homologues non pontés et ainsi montré que la présence de ponts azotés, malgré une augmentation du niveau HOMO, ne semble pas impacter les propriétés photophysiques en solution. Par contre, à l'état solide nous avons observé une chute du rendement quantique de fluorescence.

En décrivant de nouvelles familles d'anneaux, ces travaux montrent combien il est difficile de non seulement synthétiser mais surtout d'appréhender les propriétés des anneaux moléculaires. Il reste encore aujourd'hui beaucoup de questions en suspens. Du point de vue de l'approche synthétique, il serait intéressant de poursuivre l'étude de l'influence du solvant sur l'étape de transmétaillations. À terme, relier l'efficacité d'un solvant donné à une structure moléculaire d'anneaux pourrait grandement faciliter le travail synthétique. Étudier précisément une batterie de solvants pour ces réactions de cyclisation pourrait mener à des rendements de réaction encore plus élevés que ceux obtenus dans ce travail. Il y a deux autres effets que nous n'avons pas pu étudier au cours de ce travail thèse, il concerne l'effet du ligand chélatant le complexe de platine et la concentration du synthon diboré de départ pour l'étape de transmétaillations. En effet, nous avons constaté dans le chapitre 3 qu'un contrôle sur la taille des CPFs (**[3]CdiMeF** vs **[4]CdiMeF**) pouvait être exercé en modifiant l'encombrement stérique du complexe de platine.<sup>3</sup> Nous avons également constaté que ce contrôle avait été réalisé dans des conditions très diluées (alors que nous travaillons avec des conditions dix fois plus concentrées). Ainsi, il serait intéressant de réaliser cette étude sur la famille des anneaux

de carbazoles en décorrélant ces deux effets. Le possible accès à **[3]CBuCbz** nous permettrait de réaliser un étude plus complète en comparant **[3]CBuCbz**, **[4]CBuCbz** et **[5]CBuCbz**.

En outre, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des quantités plus importantes de **[4]CBuCbz** grâce à l'optimisation des conditions de synthèse. Ainsi, du point de vue du design moléculaire, il serait intéressant de travailler sur la réactivité de **[4]CBuCbz**. Comme nous l'avons vu avec notre étude des propriétés électrochimiques, les positions 3 et 6 du carbazole sont très réactives, par conséquent, il serait envisageable d'incorporer des fragments accepteurs dans le but de développer des anneaux moléculaires donneur-accepteur possédant des mobilités équilibrés en trous et en électrons. Deux autres approches sont envisageables pour le développement d'anneaux de carbazole incorporant des fragments accepteurs. La première approche consiste à substituer l'atome d'azote par un groupement accepteur. Toutefois, il faudra être attentif à l'encombrement que ce groupement pourrait générer. En effet, comme nous l'avons vu avec la synthèse de **[4]CEtHexCbz**, le rendement de réaction de la macrocyclisation est moins élevé par rapport à celui de **[4]CHexCbz**. Enfin, la dernière approche est d'incorporer directement des fragments accepteurs dans le système  $\pi$ -conjugué de l'anneau de carbazole. Nous avons déjà montré avec les synthèses de **[3]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** et **[4]C-2,7-Ph<sub>2</sub>EtHexCbz** que cette stratégie fonctionne. Néanmoins, elle ne nous permet pas d'obtenir des rendements de réaction élevés ce qui ne la rend pas suffisamment viable pour des applications en électronique organique.

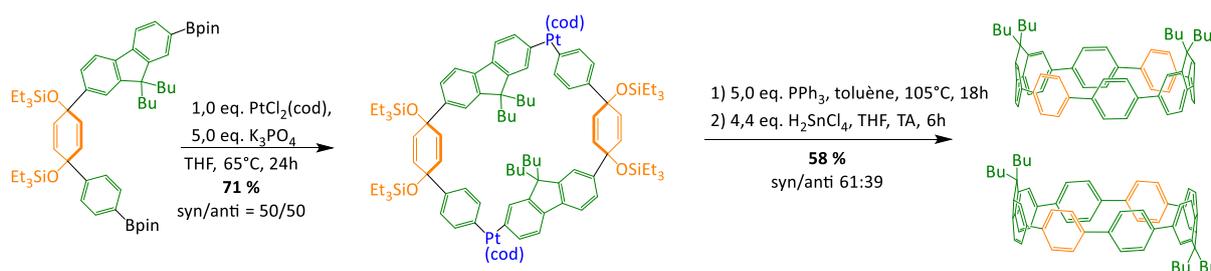


Figure 132 Synthèse d'un anneau à huit unités phényles intégrant deux unités fluorènes.<sup>4</sup>

Ainsi, il serait intéressant d'approfondir nos investigations avec le développement de l'approche hybride (stratégie 4) issue du travail collaboratif des équipes de Jasti et Yamago que nous avons présenté dans le chapitre 3.<sup>4-7</sup> Cette stratégie a permis d'obtenir des CPPs à l'échelle du gramme. Récemment, il a aussi été montré que cette approche est efficace pour la synthèse d'anneaux à huit unités phényles intégrant deux unités fluorène (rendement global de macrocyclisation de 41 %), Figure 132.

## References

1. Kishimoto, T.; Wako, K.; Matsuda, K.; Iguchi, H.; Tsuboi, T., *Physics Procedia* **2011**, *14*, 235-238.
2. Wu, Z.; Yang, Z.; Xue, K.; Fei, C.; Wang, F.; Yan, M.; Zhang, H.; Ma, D.; Huang, W., *RSC Adv.* **2018**, *8* (20), 11255-11261.
3. Kayahara, E.; Qu, R.; Kojima, M.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (52), 18939-18943.
4. Kawanishi, T.; Ishida, K.; Kayahara, E.; Yamago, S., *J. Org. Chem.* **2020**, *85* (4), 2082-2091.
5. Kayahara, E.; Sun, L.; Onishi, H.; Suzuki, K.; Fukushima, T.; Sawada, A.; Kaji, H.; Yamago, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (51), 18480-18483.
6. Yamago, S.; Kayahara, E., *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2019**, *77* (11), 1147-1158.
7. Kayahara, E.; Patel, V. K.; Xia, J.; Jasti, R.; Yamago, S., *Synlett* **2015**, *26* (11), 1615-1619.





# General supporting experimental informations

---

## Table of contents

1	General information .....	289
2	X-ray.....	289
3	Spectroscopic studies .....	290
4	Electrochemical studies.....	291
5	Theoretical modelling.....	292
6	Thermal analysis .....	293
7	Device fabrication and characterization.....	293
8	Synthesis.....	295
9	X-ray diffraction structures and tables.....	324

## 1 General information

All manipulations of oxygen and moisture-sensitive materials were conducted with a standard Schlenk technique. All glassware was kept in an oven at 80°C. Argon atmosphere was generated by three repetitive cycles of vacuum/Argon using a schlenck ramp. Commercially available reagents and solvents were used without further purification other than those detailed below. THF and toluene were obtained through a PURE SOLV™ solvent purification system. Light petroleum refers to the fraction with bp 40-60°C. Analytical thin layer chromatography was carried out using aluminum backed plates coated with Merck Kieselgel 60 GF254 and visualized under UV light (at 254 and 360 nm). Flash chromatography was carried out using Teledyne Isco CombiFlash® Rf 400 (UV detection 200-360nm), over standard silica cartridges (Redisep® Isco or Puriflash® columns Interchim). In order to be purified through a recycling size exclusion chromatography apparatus, the compounds were solubilized in HPLC grade chloroform (stabilized with ethanol). Prior to injection, the solution was filtered through a 0.45 µm PTFE filter. Purification was performed on a LC-9160 II NEXT system from the Japan Analytical Industry Co., Ltd. (JAI) equipped with coupled UV-vis 4Ch NEXT through a set of two JAIGEL-2H columns at an elution rate of 10 mL.min<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded using Bruker 300 MHz instruments (<sup>1</sup>H frequency, corresponding <sup>13</sup>C frequency: 75 MHz); chemical shifts were recorded in ppm and J values in Hz. The residual signals for the NMR solvents used are 5.32 ppm (proton) and 54.00 ppm (carbon) for CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 7.26 ppm (proton) and 77.16 ppm (carbon) for CDCl<sub>3</sub> and 77.16 ppm (carbon), 2.090 ppm (proton) for toluene-d<sub>8</sub>. In the <sup>13</sup>C NMR spectra, signals corresponding to C, CH, CH<sub>2</sub> or CH<sub>3</sub> groups, assigned from DEPT experiment, are noted. The following abbreviations have been used for the NMR assignment: s for singlet, d for doublet, t for triplet, q for quadruplet and m for multiplet. High resolution mass spectra were recorded at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO-Rennes) on a Thermo Fisher Q-Exactive instrument or a Bruker MaXis 4G or a Bruker Ultraflex III.

## 2 X-ray

Crystals were picked up with a cryoloop and then frozen at 150 K under a stream of dry N<sub>2</sub>. Data were collected on a D8 VENTURE Bruker AXS diffractometer with Mo-Kα radiation (λ = 0.71073 Å).

Structures were solved by direct methods (SIR92)<sup>1</sup> and refined (SHELXL-2014/7)<sup>2</sup> by full-matrix least-squares methods as implemented in the WinGX software package.<sup>3</sup> An empirical absorption (multi-scan) correction was applied. Hydrogen atoms were introduced at calculated positions (riding model) included in structure factor calculation but not refined.

Crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication Data CCDC 1893079. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [fax: (+44) 1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Figures were generated with Mercury software 3.9.

### 3 Spectroscopic studies

Cyclohexane (spectroscopic grade, Acros), THF (spectroscopic grade, Merck), chloroform (spectroscopic grade, Merck), dichloromethane (spectroscopic grade, Acros), toluene (spectroscopic grade, Acros), methanol (spectroscopic grade, Acros), ethanol (HPLC grade, VWR chemicals), 2-MeTHF (spectroscopic grade, sigma aldrich), 1N solution of sulfuric acid in water (Standard solution, Alfa Aesar), and quinine sulfate dihydrate (99+%, ACROS organics) were used without further purification.

UV-visible spectra were recorded using an UV-Visible spectrophotometer SHIMADZU UV-1605. Molar extinction coefficients ( $\epsilon$ ) were calculated from the gradients extracted from the plots of absorbance vs concentration with five solutions of different concentrations for each sample and at least two other solutions were prepared.

$$A = \epsilon \times l \times C$$

Above,  $l$  refers to the path length and  $C$  to the sample concentration.

Emission spectra were recorded with a HORIBA Scientific Fluoromax-4 equipped with a Xenon lamp.

Quantum yields in solution ( $\phi_{sol}$ ) were calculated relative to quinine sulfate ( $\phi_{ref} = 0.546$  in  $H_2SO_4$  1N).  $\phi_{sol}$  was determined according to the following equation,

$$\phi_{sol} = \phi_{ref} \times \frac{Grad_s}{Grad_r} \times \left(\frac{\eta_s}{\eta_r}\right)^2$$

where subscripts  $s$  and  $r$  refer respectively to the sample and reference,  $Grad$  is the gradient from the plot of integrated fluorescence intensity vs absorbance,  $n$  is the refracting index of the solvent ( $n_s = 1.405$  for tetrahydrofuran, 1.426 for cyclohexane, 1.445 for chloroform). Five solutions of different concentration ( $A < 0.1$ ) of the sample and five solutions of the reference (quinine sulfate) were prepared. The integrated area of the fluorescence peak was plotted against the absorbance at the excitation wavelength for both the sample and reference. The gradients of these plots were then injected in the equation to calculate the reported quantum yield value for the sample.

Absolute quantum yields were recorded using a deported HORIBA Scientific Quanta-Phi integrating sphere linked to the Fluoromax-4.

Fluorescent decay measurements were carried out on the HORIBA Scientific Fluoromax-4 equipped with its TCSPC pulsed source interface.

Spin-coated film were prepare form a 1g/mL solution using a Labspins Tournette from Süss Microtec. Evaporated thin films of nanoring (chapter 3) were prepared using the procedure described below for the fabrication of OFET devices.

IR spectra were recorded on a Bruker Vertex 7 0 using a diamond crystal MIRacle ATR (Pike).

## 4 Electrochemical studies

Electrochemical experiments were performed under argon atmosphere using a Pt disk electrode (diameter 1 mm). The counter electrode was a vitreous carbon rod. The reference electrode was either a silver wire in a 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  solution in  $\text{CH}_3\text{CN}$  for the studies in oxidation or a Silver wire coated by a thin film of AgI (silver(I)iodide) in a 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NI}$  solution in DMF for the studies in reduction. Ferrocene was added to the electrolyte solution at the end of a series of experiments. The ferrocene/ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) couple served as internal standard. The three electrodes cell was connected either to a PAR Model 273 potentiostat/galvanostat (PAR, EG&G, USA) monitored with the ECHEM Software or to a potentiostat/galvanostat (Autolab/PGSTAT101) monitored with the Nova 2.1 Software. Activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was added in the electrolytic solution to remove excess moisture. For a further comparison of the electrochemical and optical properties, all potentials are referred to the SCE

electrode that was calibrated at  $-0.405$  V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> system. Following the work of Jenekhe,<sup>4</sup> we estimated the electron affinity (EA) or lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the ionization potential (IP) or highest occupied molecular orbital (HOMO) from the redox data. The LUMO level was calculated from:  $\text{LUMO (eV)} = -[E^{1/2} (\text{vs SCE}) + 4.4]$  in the case of reversible wave or from  $\text{LUMO (eV)} = -[E_{\text{onset}}^{\text{red}} (\text{vs SCE}) + 4.4]$  in the case of irreversible wave. Similarly the HOMO level was calculated from:  $\text{HOMO (eV)} = -[E^{1/2} (\text{vs SCE}) + 4.4]$  in the case of reversible wave or from  $\text{HOMO (eV)} = -[E_{\text{onset}}^{\text{ox}} (\text{vs SCE}) + 4.4]$  in the case of irreversible wave, based on an SCE energy level of 4.4 eV relative to the vacuum. The electrochemical gap was calculated from:  $\Delta E^{\text{el}} = |\text{HOMO-LUMO}|$  (in eV).

## 5 Theoretical modelling

Full geometry optimization of the ground state and frequency calculation were performed with Density Functional Theory (DFT)<sup>5-6</sup> using the hybrid Becke-3 0 parameter exchange functional<sup>7-9</sup> and the Lee-Yang-Parr non-local correlation functional<sup>10</sup> (B3LYP) implemented in the Gaussian 16 program suite<sup>11</sup> using the 6-31G(d) basis set and the default convergence criterion implemented in the program. To overcome the issue of the many possible conformation of the alkyl chains of the resented cyclocarbazoles, geometry optimization was performed starting from the X-ray diffraction crystal structure geometry. All stationary points were characterized as minima by analytical frequency calculations.

The energy strain were performed as described in the literature.<sup>12</sup>

Geometry optimization of the first excited triplet state ( $T_1$ ) was performed using Time-Dependant Density Functional Theory (TD-DFT) calculation using the B3LYP functional and the 6-311+G(d,p) basis set.

Transition diagrams were obtained through TD-DFT calculations performed using the B3LYP functionals and the 6-311+G(d,p) basis set on the geometry of  $S_0$ .

$T_1$  to  $S_0$  energy transition was calculated from the difference between the total energy of the molecule in its respective excited triplet state (found through TD-DFT, B<sub>3</sub>LYP 6-311+G(d,p)) and its ground state (found through TD-DFT, B<sub>3</sub>LYP 6-311+G(d,p)) in their optimized geometry.

Spin density (SD) representation was obtained through TD-DFT calculations performed

using the extended 6-311+G(d,p) basis set and a triplet spin on the previously optimized geometry of T<sub>1</sub>.

Calculations were carried out on the *OCCIGEN* calculator of the *Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES (Montpellier) under project N°2019-A0040805032)*.

Figures were generated with GaussView 6.0 and GaussSum 3.0.

## 6 Thermal analysis

Melting points were measured using Electrochemical Melting Point apparatus for intermediates compounds. For target compounds they were extracted from the 2<sup>nd</sup> heating curve of DSC measurements.

Thermal Gravimetric Analysis (TGA) was carried out by using a Mettler-Toledo TGA-DSC-1 apparatus. TGA curves were measured at 10°C/min from 30°C to 1000°C under a nitrogen flux.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) was carried out by using a NETZSCH DSC 200 F3 instrument equipped with an intracooler. DSC traces were measured at 10°C/min, 2 heating/cooling cycles.

## 7 Device fabrication and characterization

### 7.1 Single layer phosphorescent organic light emitting diodes

The structure of the single layer device is the following: ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/**Host matrix** + Dopant (100 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm).

The devices have been fabricated onto patterned ITO coated glass substrates from Xin Yan Tech (thickness: 100 nm and sheet resistance: less of 20 W/m). A cleaning of the substrates in isopropanol (15 min) using ultrasonic bath was performed followed by a treatment under ozone (15 min). A thin, highly conductive poly(ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) layer was spin-coated onto pre-cleaned ITO. The organic materials, LiF and aluminium are deposited onto the ITO anode by sublimation under high vacuum (< 10<sup>-6</sup> Torr) at a rate of 0.1 – 0.2 nm/s. The entire device is fabricated in the same run without breaking the vacuum.

In these devices, ITO/PEDOT:PSS is used as the anode and LiF/Al is the cathode.

The thicknesses of the different organic layers were kept constant for all the devices. The active area of the devices, defined by the overlap of the ITO anode and the metallic cathode, is 0.3 cm<sup>2</sup>.

The current-voltage-luminance (I-V-L) characteristics of the devices were measured with a regulated power supply (Laboratory Power Supply EA-PS 3032-10B) combined with a multimeter and a 1 cm<sup>2</sup> area silicon calibrated photodiode (Hamamatsu). The spectral emission was recorded with a SpectraScan PR650 spectrophotometer.

All the measurements were performed at room temperature and at ambient atmosphere with no further encapsulation of devices.

## 7.2 Space-charged limited current (SCLC) diodes (CHAPTER 2)

### 7.2.1 Solution preparation conditions:

Investigated molecules were dissolved in chloroform (CHCl<sub>3</sub>) to form solutions with same concentrations of 30 mg/ml. Well-sealed vials with prepared solutions were left stirring at room temperature for at least 3 hours prior to spin-coating.

### 7.2.2 Fabrication of hole-only space-charge limited current (SCLC) diodes:

Indium-tin oxide (ITO) coated glass was used as a substrate. A sequential cleaning of the substrates in soap water, distilled water, acetone and isopropanol (15 min for each step) using ultrasonic bath was performed. A thin, highly conductive poly(ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) layer was spin-coated onto pre-cleaned ITO and used as a bottom electrode. Then samples were transferred into a nitrogen-filled glove box system and thermally annealed at 140°C for 30 min. After that, all the investigated layers were spin-coated at 600 rpm for 80 sec to obtain homogeneous thin films. Spin-coated samples were placed into a vacuum chamber and left overnight under high vacuum ( $\approx 5 \times 10^{-7}$  mbar). SCLC devices were completed by sequential thermal evaporation of MoO<sub>3</sub> (7nm) and Ag (250 nm) layers.

### 7.2.3 Fabrication of electron-only space-charged limited current (SCLC) diodes:

Identical ITO substrates and cleaning conditions were applied as for hole-only samples (see above). A thin ZnO layer (20-25 nm) was spin-coated onto pre-cleaned ITO and thermally annealed at 110°C for 15 min and used as a bottom contact. After deposition of the molecules by spin-coating and placing into a vacuum chamber, devices were completed by a sequential evaporation of Ca (20 nm) and Al (300 nm) as a top contact.

All the characterizations (both type of the SCLC devices) were done inside the glove-box system using Keithley semiconductor characterization system 4200.

### 7.3 Organic field effect transistor structure OFET (CHAPTER 4)

The fabrication process is described as follows: 150 nm thick aluminium layer was evaporated and patterned by conventional photolithography on a 5×5 cm<sup>2</sup> rigid glass substrate. Then, SU-8 2000.5 Photoresist from Microchem<sup>13</sup> was then spin-coated in order to obtain a 400 nm thick layer. 50 nm thick gold layer was then thermally evaporated and patterned by photolithography. Finally, the OSCs were deposited by evaporation under vacuum as a 40 nm thick layer.

## 8 Synthesis

### General procedure for the brominated spiro platform synthesis

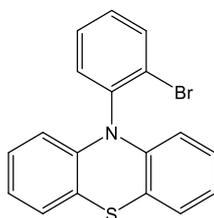
1<sup>st</sup> step: the halogen derivative (1.0 eq) was dissolved in dry THF under argon and the mixture was cooled to -78°C. *n*-BuLi (1.2 eq) was then added dropwise and the resulting mixture was stirred for 30 min. The fluorenone derivative (1.0 eq) was dissolved under argon in dry THF at -78°C and added dropwise to the reaction mixture and stirred for 30 additional minutes. Then, the reaction was allowed to warm up to room temperature under stirring overnight. Solvent was removed under reduced pressure and the crude was dried under vacuum at 60°C for 2 hours.

2<sup>nd</sup> step: Without further purification, the crude was dissolved in acetic acid and hydrochloric acid was added under stirring. The reaction mixture was refluxed for 5 hours under stirring.

After cooling to room temperature, water was added to the reaction mixture. A precipitate was filtered off and then dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with

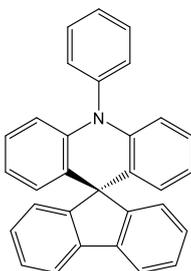
water and dried over MgSO<sub>4</sub>. Solvent was then removed under reduced pressure.

### 10-(2-bromophenyl)-10H-phenothiazine [QPTZ-Br]



Phenothiazine (2.00 g, 10.1 mmol, 1.0 eq), 1-bromo-2-iodobenzene (2.84 g, 1.29 mL, 10.1 mmol, 1 eq), Cu<sub>2</sub>O (0.290 g, 2.0 mmol, 0.2 eq), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (6.40 g, 30.3 mmol, 3 eq) and N,N,N,N-tetramethylethylenediamine (1.17 × 10<sup>-4</sup> g, 0.15 mL, 1.0 mmol 0.1 eq) were dissolved in o-dichlorobenzene (30 mL). The resulting mixture was refluxed under argon atmosphere for 36h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The crude was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) and water was added (100mL). The organic layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 30mL), washed with water (3 × 40mL), brine (1 × 40mL) and finally dried over MgSO<sub>4</sub>. Solvent was then evaporated under reduced pressure and the product was purified with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λ<sub>detection</sub>: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 0 to 10 % in 50 min at 40 mL/min], a pale yellow solid was obtained (2.57 g, 7.25 mmol); yield 72 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.86 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 7.60 – 7.48 (m, 2H), 7.38 (ddd, J = 8.0, 7.1, 2.0 Hz, 1H), 7.01 – 6.96 (m, 2H), 6.87 – 6.76 (m, 4H), 6.04 – 6.00 (m, 2H). m.p.: 86 °C see litt. <sup>14</sup>

### 10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] [SPA-F]



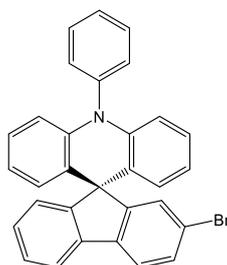
The *title compound* was synthesized using the general procedure for the brominated spiro platform synthesis.

1<sup>st</sup> step: 2-Bromotriphenylamine (2.00 g, 6.17 mmol, 1.0 eq) in THF (35 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 2.96 mL, 7.40 mmol, 1.2 eq) and fluorenone (1.11 g, 6.17 mmol, 1.0 eq) in THF (20 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (50 mL) and hydrochloric acid (5 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum (1:9) at 40 mL/min], a white solid was obtained (2.06 g, 5.06 mmol); yield 82%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  7.84 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.74 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.60 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.55 – 7.49 (m, 2H), 7.41 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 7.34 – 7.26 (m, 3H), 6.97 – 6.88 (m, 2H), 6.56 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.41 – 6.34 (m, 4H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  157.01 (C), 141.84 (C), 141.45 (C), 139.66 (C), 131.53 (2CH), 128.93 (CH), 128.77 (CH), 128.11 (CH), 127.86 (CH), 127.65 (CH), 125.96 (CH), 125.18 (C), 120.82 (CH), 120.46 (CH), 115.19 (CH), 57.26 (C) ppm. IR (ATR, platinum): 3073, 3020, 2604, 1960, 1909, 1591, 1569, 1501, 1479, 1450, 1331, 1296, 1271, 1171, 1153, 1125, 1100, 1074, 1063, 1022, 1006, 988, 940, 927, 904, 895, 863, 846, 745, 735, 697, 651, 638, 622, 543, 526, 458, 417 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ASAP, 180 °C): Found [M+H]<sup>+</sup> 408.1744; C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>N required 408.17467. m.p.: 280 °C.

#### 2-Bromo-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] [SPA-2-FBr]



The *title compound* was synthesized using the general procedure for the brominated spiro platform synthesis.

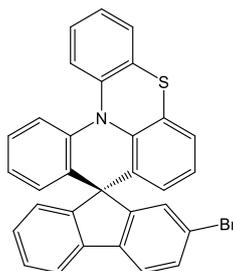
1<sup>st</sup> step: 2-Bromotriphenylamine (2.00 g, 9.26 mmol, 1.2 eq) in dry THF (88 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 3.71 mL, 9.26 mmol, 1.2 eq), 2-Bromofluorenone (3.00 g, 7.72 mmol, 1.0 eq) in dry THF (40 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (100 mL) and hydrochloric acid (10 mL)

After precipitation, from a mixture of CHCl<sub>3</sub>/MeOH, a white solid was obtained (3.57 g yield 95 %); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.86 – 7.81 (m, 1H), 7.79 – 7.70 (m, 3H), 7.65 – 7.49 (m, 5H), 7.46 – 7.38 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 1H), 6.95 (td, J = 8.5, 7.1, 1.6 Hz, 2H), 6.59 (td, J = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 6.43 – 6.35 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  158.99 (C), 156.91 (C), 141.71 (2C), 141.30 (C), 138.80 (C), 138.56 (C), 131.56 (2CH), 131.49 (2CH), 131.31 (CH), 129.27 (CH), 129.23 (CH), 129.00 (CH), 128.30 (CH), 127.96 (2CH), 127.91 (2CH), 126.07 (CH), 124.23 (2C),

122.16 (C), 121.96 (CH), 120.94 (2CH), 120.57 (CH), 115.38 (2CH), 57.34 (C). IR (ATR, platinum) : 1610, 1590, 1571, 1508, 1497, 1475, 1446, 1403, 1386, 1323, 1307, 1291, 1269, 1259, 1220, 1160.20, 1099, 1073, 1059, 1022, 1004, 950, 941, 926, 902, 879, 869, 839, 816, 775, 752, 740, 729, 709, 699, 675, 660, 646, 638, 623, 573, 542, 529, 496, 479, 429, 418 cm<sup>-1</sup>. HRMS (MALDI, DCTB): Found [M<sup>+</sup>] 485.078; C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>N<sup>79</sup>Br required 485.07736. m.p.: 262 °C

## 2-Bromospiro[fluorene-9,9'-quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine] [SQPTZ-2-BrF]



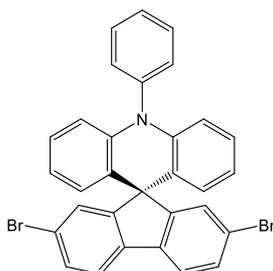
The *title compound* was synthesized using the general procedure for the brominated spiro platform synthesis.

1<sup>st</sup> step: **QPTZ-Br** (1.64 g, 4.63 mmol, 1.2 eq) in dry THF (53 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 1.85 mL, 4.63 mmol, 1.2 eq), 2-Bromofluorenone (1.00 g, 3.86 mmol, 1.0 eq) in dry THF (20 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (50 mL) and hydrochloric acid (5 mL)

After precipitation, from a mixture of CHCl<sub>3</sub>/MeOH, a white solid was obtained (1.74 g, yield 87 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.80 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.75 – 7.66 (m, 2H), 7.56 – 7.47 (m, 2H), 7.44 – 7.35 (m, 2H), 7.31 – 6.97 (m, 7H), 6.91 – 6.76 (m, 2H), 6.56 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 6.37 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 154.3 (C), 153.1 (C), 143.5 (C), 142.2 (C), 139.6 (2C), 136.7 (C), 132.5 (C), 132.3 (CH), 130.6 (CH), 130.4 (C), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (C), 126.6 (CH), 125.4 (CH), 125.2 (CH), 125.0 (C), 124.8 (CH), 124.5 (CH), 124.3 (CH), 122.5 (C), 122.2 (CH), 121.1 (CH), 120.7 (CH), 119.4 (CH), 57.9 (C) ppm. IR (ATR, platinum): 3062, 1916, 1771, 1703, 1653, 1590, 1580, 1566, 1506, 1489, 1478, 1455, 1436, 1404, 1321, 1302, 1289, 1271, 1255, 1231, 1215, 1190, 1160, 1131, 1123, 1111, 1082, 1063, 1035, 1006, 979, 962, 949, 934, 919, 885, 872, 853, 820, 789, 773, 745, 721, 696, 679, 654, 640, 622, 576, 550, 528, 507, 488, 472, 443, 433, 423 cm<sup>-1</sup>. HRMS (MALDI, DCTB): Found [M<sup>+</sup>] 515.033 for C<sub>31</sub>H<sub>18</sub>N<sup>79</sup>BrS required 515.03378. m.p.: 262 °C

2,7-dibromo-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] [SPA-2,7-FBr<sub>2</sub>]



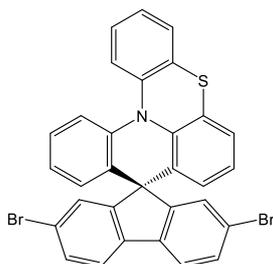
The *title compound* was synthesized using the general procedure for the brominated spiro platform synthesis.

1<sup>st</sup> step: 2-Bromotriphenylamine (0.500 g, 1.54 mmol, 1.0 eq) in dry THF (10 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 0.740 mL, 1.85 mmol, 1.2 eq), 2,7-Dibromofluorenone (0.520 g, 1.54 mmol, 1.0 eq) in dry THF (15 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (20 mL) and hydrochloric acid (2 mL)

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λ<sub>detection</sub>: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum (1:9) at 40 mL/min], a white solid was obtained (0.650 g, 1.12 mmol); yield 72%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.78 – 7.66 (m, 4H), 7.64 – 7.57 (m, 1H), 7.57 – 7.44 (m, 6H), 6.96 (ddd, J = 8.5, 7.2, 1.6 Hz, 2H), 6.60 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 6.37 (ddd, J = 7.7, 4.5, 1.4 Hz, 4H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 158.89 (2C), 141.57 (2C), 141.14 (2C), 137.69 (2C), 131.58 (2CH), 131.52 (2CH), 131.44 (2CH), 129.38 (2CH), 129.06 (CH), 128.16 (2CH), 128.07 (2CH), 123.23 (2C), 122.66 (2C), 122.06 (2CH), 121.03 (2CH), 115.55 (2CH), 57.37 (C) ppm. IR (ATR, platinum): 1591, 1571, 1501, 1478, 1445, 14085, 1394, 1332, 1307, 1270, 1246, 1170, 1162, 1154, 1101, 1074, 1059, 1026, 1005, 967, 951, 940, 926, 899, 876, 848, 838, 809, 773, 742, 723, 670, 673, 660, 638, 623, 546, 537, 506, 465, 451, 435, 422 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ASAP, 220 °C): Found [M+H]<sup>+</sup> 563.9959; C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>NBr<sub>2</sub> required 56.9957. m.p.: 344 °C

2,7-dibromospiro[fluorene-9,9'-quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine] [SQPTZ-2,7-FBr<sub>2</sub>]



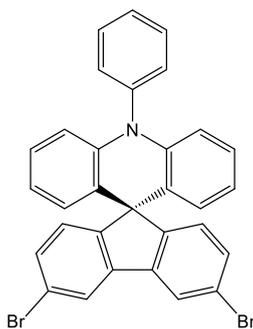
The *title compound* was synthesized using the general procedure for the brominated spiro platform synthesis.

1<sup>st</sup> step: **QPTZ-Br** (1.90 g, 5.33 mmol, 1.2 eq) in dry THF (60 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 2.13 mL, 5.33 mmol, 1.2 eq), 2,7-dibromofluorenone (1.50 g, 4.44 mmol, 1.0 eq) in dry THF (15 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (80 mL) and hydrochloric acid (8 mL).

After precipitation, from a mixture of CHCl<sub>3</sub>/MeOH, the *title compound* was obtained as a white solid: 1.78 g, yield 56 %; <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.78 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.70 (dd, J = 8.2, 1.8 Hz, 1H), 7.61 – 7.48 (m, 3H), 7.45 – 7.12 (m, 8H), 6.93 – 6.79 (m, 2H), 6.55 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 6.38 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 155.8 (C), 152.4(C), 143.3 (C), 141.2 (C), 139.6 (C), 139.5 (C), 135.8 (C), 132.5 (CH), 132.0 (C), 131.5 (CH), 130.7 (CH), 129.7 (C), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 127.5 (C), 127.3 (2CH), 126.8 (CH), 125.4 (CH), 125.3 (C), 124.8 (CH), 124.6 (CH), 122.9 (C), 122.7 (C), 122.5 (CH), 122.4 (CH), 120.7 (CH), 119.3 (CH), 57.9 (C) ppm. IR (ATR, platinum): 3060, 1920, 1884, 1781, 1737, 1706, 1591, 1579, 1568, 1541, 1489, 1475, 1455, 1434, 1410, 1394, 1325, 1317, 1294, 1272, 1249, 1232, 1211, 1189, 1161, 1134, 1119, 1101, 1082, 1058, 1035, 1005, 994, 980, 960, 939, 914, 870, 853, 829, 806, 795, 781, 768, 754, 744, 730, 721, 698, 675, 655, 640, 621, 604, 580, 549, 534, 526, 514, 504, 484, 454, 439 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ASAP, 230 °C): Found [M+H]<sup>+</sup> 593.9522; C<sub>31</sub>H<sub>18</sub>NBr<sub>2</sub>S required 593.95212. m.p.: 311°C.

### 3,6-dibromo-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] [SPA-3,6-FBr<sub>2</sub>]



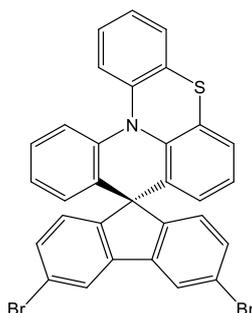
The *title compound* was synthesized using the general procedure for the brominated spiro platform synthesis with a small modification. In this particular case, this is the organolithium which is added dropwise onto the fluorenone.

1<sup>st</sup> step: 2-Bromotriphenylamine (1.15 g, 3.55 mmol, 1.2 eq) in dry THF (40 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 1.42 mL, 3.55 mmol, 1.2 eq), 2-Bromofluorenone (1.00 g, 2.96 mmol, 1.0 eq) in dry THF (600 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (100 mL) and hydrochloric acid (10 mL)

After precipitation, from a mixture of CHCl<sub>3</sub>/MeOH, the *title compound* was obtained as a white solid: 1.48 g yield 86 %; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.94 (s, 2H), 7.73 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.64 – 7.57 (m, 1H), 7.50 – 7.41 (m, 4H), 7.34 – 7.19 (m, 2H), 7.07 – 6.86 (m, 3H), 6.57 (t, J = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 6.36 (d, J = 7.9 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 156.11 (2C), 141.68 (2C), 140.52 (2C), 132.27 (2CH), 131.57 (2CH), 131.42 (2CH), 129.63 (C) 129.05 (CH), 128.05 (2CH), 127.79 (2CH), 127.71 (2CH), 123.94 (2CH), 123.57 (2C), 122.18 (2C), 120.99 (2CH), 115.42 (2CH), 56.91 (C). IR (ATR, platinum): 1708, 1606, 1590, 1571, 1499, 1475, 1448, 1416, 1403, 1391, 1324, 1271, 1268, 1211, 1197, 1164, 1117, 1100, 1073, 1058, 1025, 943, 924, 906, 896, 869, 847, 826, 812, 772, 750, 737, 721, 698, 676, 660, 633, 622, 592, 567, 548, 528, 478, 469, 431 cm<sup>-1</sup>. HRMS (MALDI, DCTB): Found [M<sup>+</sup>] 562.989; C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>N<sup>79</sup>Br<sub>2</sub> required 562.98787 m.p.: 317 °C

### 3,6-dibromospiro[fluorene-9,9'-quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine] [SQPTZ-3,6-FBr<sub>2</sub>]



The *title compound* was synthesized using the general procedure for the brominated spiro platforms with a small modification. In this particular case, this is the organo-lithium which is added dropwise onto the fluorenone.

1<sup>st</sup> step: **QPTZ-Br** (1.26 g, 3.55 mmol, 1.2 eq) in dry THF (40 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 1.42 mL, 3.55 mmol, 1.2 eq), 2-Bromofluorenone (1.00 g, 2.96 mmol, 1.0 eq) in dry THF (450 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (100 mL) and hydrochloric acid (10 mL)

After precipitation, from a mixture of CHCl<sub>3</sub>/MeOH, the *title compound* was obtained as a white solid (1.49 g yield 85 %) <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.02 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.60 (dd, J = 8.1, 1.9 Hz, 1H), 7.56 – 7.46 (m, 2H), 7.43 – 7.32 (m, 2H), 7.31 – 7.07 (m, 5H), 6.97 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.91 – 6.76 (m, 2H), 6.53 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.35 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 153.5 (C), 150.0(C), 145.4(C), 143.9 (C), 143.3 (C), 139.6 (C), 139.5 (C), 138.7 (C), 133.4 (CH), 132.5 (CH), 132.2 (CH), 132.0 (C), 129.8 (C), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.4 (C), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 125.9 (CH), 125.3 (CH), 125.2 (CH), 124.8 (CH), 124.5 (CH), 124.3 (CH), 123.2 (C), 122.3 (C), 120.7 (CH), 119.3 (CH), 57.5 (C) ppm. IR (ATR, platinum): 3064, 1905, 1707, 1605, 1589, 1568, 1505, 1486, 1477, 1454, 1434, 1416, 1388, 1363, 1325, 1316, 1296, 1274, 1262, 1252, 1230, 1211, 1195, 1162, 1150, 1128, 1117, 1101, 1081, 1061, 1044, 1027, 974, 949. 933, 921, 912, 889, 876, 864, 846, 816, 781, 772, 751, 740, 719, 698, 682, 657, 646, 634, 623, 591, 568, 549, 532, 513, 488, 468, 461, 448, 437, 418 cm<sup>-1</sup>. HRMS (MALDI, DCTB): Found [M<sup>+</sup>] 592.943 for C<sub>31</sub>H<sub>17</sub>N<sup>79</sup>Br<sub>2</sub>S required 591.94429. m.p.: 315 °C.

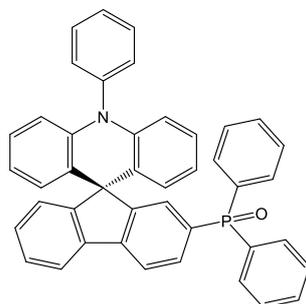
General procedure for the incorporation the diphenyl phosphine oxide groups

1<sup>st</sup> step: the brominated spiro platform derivative (1.0 eq) was dissolved in dry THF under argon. The reaction mixture was then cooled to -78°C and *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 2.4

eq) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 2 hours at  $-78^{\circ}\text{C}$ . Chlorodiphenylphosphine (2.5 eq) was then added and stirred for 2 additional hours at  $-78^{\circ}\text{C}$ . The reaction mixture was finally allowed to warm up to room temperature under stirring overnight. The reaction mixture was quenched with few drops of absolute ethanol and concentrated under reduced pressure. The crude product was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was washed with water, brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtered. Solvent was removed under reduce pressure and dried under vacuum at  $60^{\circ}\text{C}$  for 5 hours.

2<sup>nd</sup> step: Without any further purification, the crude was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 wt. % in water) was added to the mixture which was stirred overnight at room temperature. The organic layer was washed several times with water and dried over  $\text{MgSO}_4$ . Solvent was then evaporated under reduced pressure and the crude was purified with flash chromatography on silica gel.

diphenyl(10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluoren]-2'-yl)phosphine oxide [**SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**]



The *title compound* was synthesized using the general procedure for the incorporation of the diphenylphosphine oxide groups.

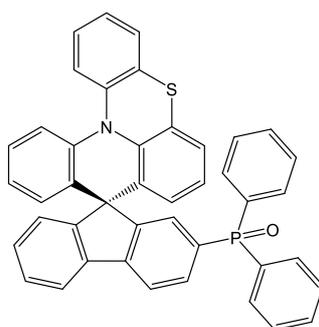
1<sup>st</sup> step: **SPA-2-FBr** (0.500 g, 1.03 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 0.62 mL, 1.54 mmol, 1.5 eq) and Chlorodiphenylphosphine (0.570 g, 0.28 mL, 1.75 mmol, 1.5 eq) in dry THF (47 mL).

2<sup>nd</sup> step:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mL, 35 wt. % in water).

After purification flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite<sup>®</sup>;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (98:2) at 40 mL/min], the *title compound* was obtained as a white solid: 0.46 g, 73 %;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.90 (d,  $J = 7.8$  Hz 2H), 7.81 (d,  $J = 11.8$  Hz, 1H), 7.72 – 7.33 (m, 17H), 7.32 – 7.26 (m, 2H), 6.94 (dt,  $J = 8.5, 7.1, 1.7$  Hz, 2H), 6.59 (dt,  $J = 7.5, 1.3$  Hz, 2H), 6.39 (dd,  $J = 7.7, 1.6$  Hz, 2H),

6.33 (d,  $J = 8.4, 1.2$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  156.95 (C), 156.79 (C), 156.62 (C), 143.29 (C), 143.25 (C), 141.84 (C), 141.13 (C), 138.56 (C), 134.25 (C), 133.51 (C), 132.88 (C), 132.40 (2CH), 132.27 (2CH), 132.18 (CH), 132.14 (CH), 131.45 (2CH), 131.43 (CH), 130.00 (CH), 129.70 (2CH), 129.57 (CH), 128.90 (2CH), 128.75 (2CH), 128.41 (CH), 127.87 (2CH), 127.36 (2CH), 126.20 (CH), 124.43 (C), 121.32 (CH), 120.88 (2CH), 120.54 (CH), 120.36 (CH), 115.27 (2CH), 57.54 (C)  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  27.11 ppm IR (ATR, platinum) 1640, 1610, 1590, 1569, 1501, 1477, 1447, 1437, 1400, 1332, 1320, 1296, 1272, 1187, 1160, 113, 1120, 1105, 1081, 1072, 1058, 1024, 1004, 946, 923, 900, 854, 838, 792, 778, 758 749, 735, 724, 707, 698, 668, 653, 641, 623, 595, 555, 540, 518, 506, 488, 478, 469, 450, 424  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (MALDI, DCTB): Found  $[\text{M}+\text{H}]^+$  608.216;  $\text{C}_{43}\text{H}_{30}\text{NOP}$  required 608.21378. m.p.: 290 °C

Diphenyl(spiro[fluorene-9,9'-quinolino[3,2,1-kl]phenothiazin]-2-yl)phosphine oxide  
**[SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>]**



The *title compound* was synthesized using the general procedure for the incorporation of the diphenylphosphine oxide groups.

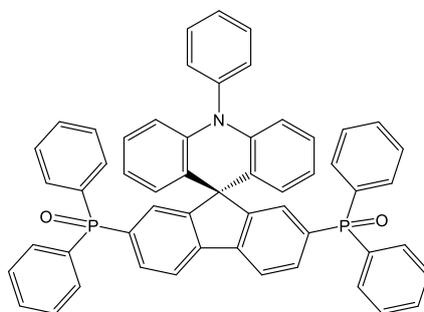
1<sup>st</sup> step: **SQPTZ-2-FBr** (0.500 g, 0.97 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 0.58 mL, 1.45 mmol, 1.5 eq) Chlorodiphenylphosphine (0.320 g, 0.27 mL, 1.45 mmol, 1.5 eq) and in dry THF (44 mL).

2<sup>nd</sup> step:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mL, 35 wt. % in water).

After purification flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$  detection: (254 nm, 280 nm); gradient  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  from 100 % to 95 % in 40 min at 40 mL/min], the *title compound* was obtained as a white solid 0.311 g 50 %  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.01 (dd,  $J = 7.8, 2.4$  Hz, 1H), 7.80 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.72 – 7.23 (m, 17H), 7.23 – 7.00 (m, 5H), 6.84 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.77 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 6.52 (dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, 1H), 6.36 – 6.28 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  155.0, 151.0, 146.7, 143.3, 139.7, 139.5, 136.5, 134.3, 134.1, 133.2, 132.9 (CH), 133.0 (CH), 132.6 (CH), 132.4 (CH),

131.2 (CH), 131.1(CH), 130.4, 130.1 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.4, 127.2 (CH), 126.5 (CH), 125.2 (CH), 125.1, 125.0 (CH), 124.6 (CH), 124.4 (CH), 124.4 (CH), 121.9 (CH), 121.0 (CH), 120.8 (CH), 120.6 (CH), 119.4 (CH), 58.0 ppm. <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 27.3 ppm. IR (ATR, platinum): 3671, 3416, 3055, 1606, 1588, 1569, 1488, 1477, 1454, 1436, 1403, 1323, 1314, 1291, 1270, 1252, 1229, 1203, 1185, 1170, 1160, 1148, 1129, 1116, 1106, 1083, 1070, 1035, 1026, 998, 929, 918, 893, 869, 855, 834, 800, 782, 746, 722, 703, 695, 681, 668, 644, 621, 592, 555, 542, 517, 488, 465, 443, 420 cm<sup>-1</sup>. HRMS (MALDI, DCTB): Found [M<sup>+</sup>] 637.164 for C<sub>43</sub>H<sub>28</sub>NOPS required 637.16237. m.p.: 185 °C

(10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene]-2',7'-diyl)bis(diphenylphosphineoxide)  
**[SPA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**



The *title compound* was synthesized using the general procedure for the incorporation of the diphenylphosphine oxide groups.

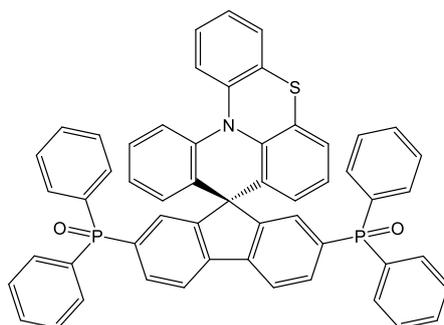
1<sup>st</sup> step: **SPA-2,7-FBr<sub>2</sub>** (1.00 g, 1.77 mmol, 1.0 eq) *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 1.7 mL, 4.25 mmol, 2.4 eq) and chlorodiphenylphosphine (0.980 g, 0.82 mL, 4.42 mmol, 2.5 eq) in dry THF (80 mL).

2<sup>nd</sup> step: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 mL, 35 wt. % in water).

After purification flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λ<sub>detection</sub>: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (97:3) at 40 mL/min], a white solid was obtained (1.13 g, 1.40 mmol); yield 79 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.94 (dd, *J* = 7.9, 2.3 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 7.73 – 7.47 (m, 17H), 7.41 (td, *J* = 7.6, 2.7 Hz, 8H), 7.04 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.94 (ddd, *J* = 8.4, 7.2, 1.6 Hz, 2H), 6.60 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 6.38 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2H), 6.29 – 6.24 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 156.55 (C), 156.38 (C), 142.02 (C), 141.74 (C), 140.65 (C), 134.70 (C), 133.63 (C), 133.34 (C), 132.41 (C), 132.32 (CH), 132.28 (CH), 132.19 (CH), 131.36 (CH), 131.23 (CH), 129.80 (CH), 129.66 (CH), 128.94 (CH), 128.78 (CH), 128.05 (CH), 126.76 (CH), 123.61 (C), 121.44 (CH),

121.26 (CH), 120.90 (CH), 115.28 (CH), 57.73 (C) ppm.  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  27.11 ppm. IR (ATR platinum): 3370, 3041, 1592, 1501, 1478, 1448, 1438, 1396, 1333, 1313, 1269, 1187, 1164, 1120, 1103, 1085, 1073, 1058, 1026, 1000, 962, 946, 933, 870, 847, 760, 750, 724, 709, 696, 663, 651, 641, 624, 566, 540, 518, 485  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ASAP, 320  $^\circ\text{C}$ ): Found  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 808.2525;  $\text{C}_{55}\text{H}_{39}\text{NO}_2\text{P}_2$  required 808.25288. m.p.: 303  $^\circ\text{C}$ .

spiro[fluorene-9,9'-quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine]-2,7-diylbis(diphenylphosphine oxide) [**SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**]



The *title compound* was synthesized using the general procedure for the incorporation of the diphenylphosphine oxide groups.

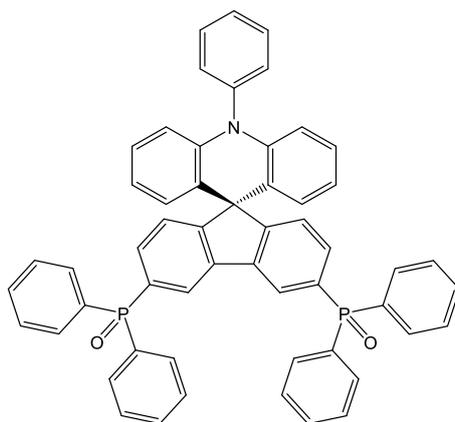
1<sup>st</sup> step: **SQPTZ-2,7-FBr<sub>2</sub>** (0.400 g, 0.672 mmol, 1.0 eq) in dry THF (30 mL) under argon. Chlorodiphenylphosphine (0.055 g, 0.64 mL, 1.61 mmol, 2.5 eq).

2<sup>nd</sup> step:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 mL, 35 wt. % in water).

After purification flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite<sup>®</sup>;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  from 100 % to 95 % in 40 min at 40 mL/min], a pale green solid was obtained (0.465 g, 0.554 mmol); yield 82 %.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.77 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.70 (dd,  $J$  = 8.2, 1.8 Hz, 2H), 7.62 – 7.47 (m, 8H), 7.46 – 7.11 (m, 17H), 6.89 (t,  $J$  = 7.6, 2H), 6.82 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 6.56 (dd,  $J$  = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 6.38 (dd,  $J$  = 7.9, 1.4 Hz, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  154.9 (C), 154.7 (C), 151.6 (C), 151.4 (C), 145.4 (C), 142.6 (C), 140.2 (C), 139.5 (C), 139.2 (C), 135.5 (C), 134.6 (C), 134.3 (C), 134.0 (C), 133.3 (CH), 133.2 (CH), 132.9 (CH), 132.7 (CH), 132.5 (CH), 132.5 (4CH), 132.4 (2CH), 132.2 (CH), 132.1 (CH), 132.0 (CH), 131.8 (C), 131.4 (CH), 131.3 (CH), 129.5 (C), 129.2 (2CH), 129.0 (2CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (C), 126.6 (CH), 125.1 (CH), 125.0 (C), 124.8 (CH), 124.6 (CH), 124.4 (CH), 121.8 (CH), 121.6 (CH), 120.5 (CH), 119.1 (CH), 58.1 (C) ppm.  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  27.01, 25.72. IR (ATR, platinum): 3674, 3407, 3052, 2360, 1650, 1602,

1588, 1571, 1560, 1490, 1478, 1455, 1436, 1395, 1330, 1319, 1297, 1272, 1252, 1231, 1188, 1159, 1133, 1118, 1101, 1073, 1038, 1026, 1000, 972, 955, 941, 920, 894, 868, 857, 834, 819, 791, 780, 770, 750, 725, 712, 691, 647, 623, 609, 584, 561, 550, 537, 525, 497, 482, 451, 443, 431 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ASAP, 325 °C): Found [M+H]<sup>+</sup>, 838.2094; C<sub>55</sub>H<sub>38</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S required 838.2093. m.p.: 236 °C.

(10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene]-3',6'-diyl)bis(diphenylphosphine oxide)  
**[SPA-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**



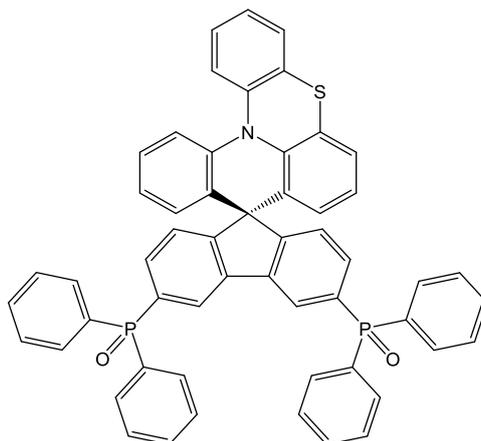
The *title compound* was synthesized using the general procedure for the incorporation of the diphenylphosphine oxide groups.

1<sup>st</sup> step: **SPA-3,6-FBr<sub>2</sub>** (0.250 g, 0.442 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 0.42 mL, 1.06 mmol, 2.4 eq) and Chlorodiphenylphosphine (0.244 g, 0.20 mL, 1.11 mmol, 2.5 eq) in dry THF (20 mL)

2<sup>nd</sup> step: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 mL, 35 wt. % in water).

After purification flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λ<sub>detection</sub>: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH at 40 mL/min using a gradient from 100% to 95 % during 30 min] a white solid was obtained (0.160 g, 0.198 mmol); yield 44 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8.14 (d, J = 11.8 Hz, 2H), 7.80 – 7.67 (m, 10H), 7.62 – 7.39 (m, 18H), 6.95 (dt, J = 7.2, 1.6 Hz, 3H), 6.59 (dt, J = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 6.47 – 6.24 (d, J = 6 Hz, 4H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159.96 (C), 159.92 (C), 141.78 (2C), 141.08 (C), 139.21 (C), 139.02 (C), 133.95 (C), 133.92 (2C), 133.22 (CH), 133.07 (CH), 132.59 (C), 132.55 (2C), 132.45 (4CH), 132.40 (2CH), 132.36 (2CH), 132.32 (4CH), 131.56 (2CH), 131.36 (2CH), 129.08 (4CH), 129.06 (CH), 128.92 (4CH), 128.18 (2CH), 127.85 (2CH), 126.23 (CH), 126.05 (CH), 124.73 (CH), 124.59 (CH), 123.57 (2C), 121.09 (2CH), 115.45 (2CH), 57.76 (C) ppm. <sup>31</sup>P

NMR (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 27.61 ppm. IR (ATR, platinum): 1591, 1572, 1501, 1480, 1448, 1437, 1389, 1333, 1312, 1289, 1271, 1182, 1160, 1120, 1105, 1073, 1058, 1027, 999, 944, 906, 849, 828, 782, 746, 726, 713, 695, 662, 641, 624, 586, 561, 534, 522, 506, 480, 451, 435, 421 cm<sup>-1</sup>. HRMS (MALDI, DCBT): found [M+H]<sup>+</sup> 808.255; C<sub>55</sub>H<sub>40</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> required 808.24506 m.p.: 320 °C spiro[fluorene-9,9'-quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine]-3,6-diylbis(diphenylphosphine oxide) [SQPTZ-3,6-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



The *title compound* was synthesized using the general procedure for the incorporation of the diphenylphosphine oxide groups.

1<sup>st</sup> step: **SQPTZ-3,6-FBr<sub>2</sub>** (0.500 g, 0.840 mmol, 1.0 eq) in dry THF (80 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 0.81 mL, 2.02 mmol, 2.4 eq) and Chlorodiphenylphosphine (0.463 g, 0.390 mL, 2.10 mmol, 2.5 eq).

2<sup>nd</sup> step: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 mL, 35 wt. % in water).

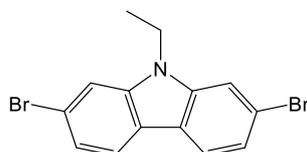
After purification flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH from 100 % to 95 % in 40 min at 40 mL/min], a white solid was obtained (0.347 g, 0.409 mmol); yield 49 % <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.21 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 8.09 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 7.83 – 7.67 (m, 8H), 7.67 – 7.29 (m, 17H), 7.29 – 7.07 (m, 5H), 6.87 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.79 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.54 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 6.33 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 157.5 (C), 154.4 (C), 154.4 (C), 143.2 (C), 142.6 (C), 142.5 (C), 139.7 (C), 139.5 (C), 137.4 (C), 137.3 (C), 134.9 (C), 133.9 (C), 133.8 (C), 133.7 (C), 133.7 (C), 133.6 (C), 133.2 (CH), 133.1 (CH), 132.8 (C), 132.7 (CH), 132.7 (CH), 132.6 (CH), 132.5 (CH), 132.5 (CH), 132.5 (CH), 132.4 (CH), 132.4 (CH), 131.8 (CH), 129.7 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 126.8 (CH), 125.4 (CH),

125.3 (CH), 125.2 (CH), 125.2 (CH), 125.1 (CH), 125.0 (CH), 124.9 (CH), 124.8 (CH), 124.5 (CH), 124.4 (CH), 124.3 (CH), 120.7 (CH), 119.3 (CH), 58.2 (C) ppm.  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  27.72, 27.27 ppm. IR (ATR, platinum): 3055, 2923, 2903, 2848, 1588, 1488, 1478, 1455, 1435, 1387, 1320, 1300, 1282, 1271, 1253, 1229, 1189, 1167, 1114, 1096, 1072, 1030, 997, 937, 917, 894, 854, 825, 749, 722, 707, 693, 667, 648, 626, 587, 558, 522, 487, 471, 443, 430  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (MALDI, DCTB): Found  $[\text{M}^+]$  515.033 for  $\text{C}_{55}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{P}_2\text{S}$  required 837.20148. m.p.: 210 °C.

#### General procedure for alkylation of 2,7-dibromo-9H-carbazole

2,7-Dibromo-9H-carbazole (1.0 eq), KOH (3.0 eq) and tetrabutylammonium hydrogen sulfate (0.1 eq) were charged in a schlenk tube under an argon atmosphere. Then the corresponding brominated alkyl (2.5 eq) and dry DMF (20 mL) were added. The resulting mixture was stirred at 80°C overnight under air. After cooling to RT, a saturated solution of ammonium chloride was added. The organic layer was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was then washed with water, brine, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated under reduced pressure. The crude was purified with flash chromatography on silica gel.

#### 2,7-dibromo-N-ethyl-carbazole



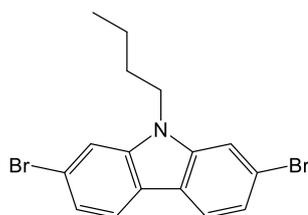
The *title compound* was synthesized using the general procedure for alkylation of 2,7-dibromo-9H-carbazole.

2,7-Dibromo-9H-carbazole (2.00 g, 6.15 mmol, 1.0 eq), KOH (1.04 g, 18.50 mmol, 3.0 eq), tetrabutylammonium hydrogen sulfate (209 mg, 0.62 mmol, 0.1 eq), 1-bromoethane (1.14 mL, 15.40 mmol, 2.5 eq) and dry DMF (20 mL).

After purification flash chromatography on silica gel [column condition: : silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /light petroleum (5:95) at 40 mL/min], the *title compound* was obtained as a white solid (2.10 g, 5.95 mmol); yield 97%;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.89 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.55 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H), 7.34 (dd,  $J$  = 8.3, 1.7 Hz, 2H), 4.28 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.43 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141.1 (2C), 122.7 (2CH), 121.7 (2CH), 121.6 (2C), 119.9 (2C), 112.0 (2CH), 38.0 ( $\text{CH}_2$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (ATR platinum) 2971.0, 2931.5, 1868.8, 1620.8, 1584.4, 1484.8, 1470.6, 1449.3, 1423.5,

1404.2, 1377.3, 1347.2, 1339.2, 1325.8, 1314.7, 1267.9, 1231.3, 1222.7, 1131.8, 1084.3, 1054.8, 1023.5, 997.1, 941.2, 919.1, 889.8, 850.5, 840.7, 801.9, 794.4, 786.1, 750.2, 721.4, 666.7, 603.0, 589.6, 557.7, 435.4  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ASAP, 80 °C):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  found 351.9336 for  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}^7\text{Br}_2$  required 351.9331. m.p.: 133 °C.

### 2,7-dibromo-N-butyl-carbazole

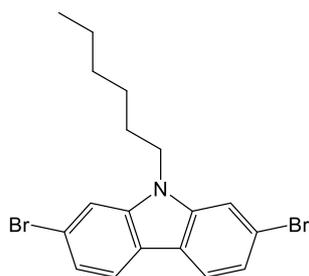


The *title compound* was synthesized using the general procedure for alkylation of 2,7-dibromo-9H-carbazole.

2,7-Dibromo-9H-carbazole (2.50 g, 7.69 mmol, 1.0 eq), KOH (1.29 g, 23.1 mmol, 3.0 eq), tetrabutylammonium hydrogen sulfate (0.261 mg, 0.769 mmol, 0.1 eq), 1-bromobutane (1.79 mL, 19.2 mmol, 2.5 eq) and dry DMF (30 mL).

After purification flash chromatography on silica gel [column condition: : silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /light petroleum (5/95) at 40 mL/min], the *title compound* was obtained as a white solid (2.85 g, 7.46 mmol); yield 97%;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.89 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.53 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H), 7.34 (dd,  $J$  = 8.3, 1.7 Hz, 2H), 4.21 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.84 (tt,  $J$  = 9.5, 6.8 Hz, 2H), 1.48 – 1.33 (m, 2H), 0.97 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141.5 (2C), 122.7 (2CH), 121.6 (2CH), 121.4 (2C), 119.8 (2C), 112.1 (2CH), 43.3 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 20.7 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (ATR platinum) 2957.9, 2926.2, 2873.5, 2858.2, 1620.6, 1585.1, 1564.5, 1483.0, 1467.1, 1452.2, 1441.2, 1423.5, 1406.0, 1382.0, 1371.2, 1340.9, 1326.9, 1316.1, 1267.5, 1241.3, 1224.7, 1212.3, 1202.7, 1133.0, 1116.7, 1054.4, 997.4, 975.9, 956.8, 937.8, 898.7, 877.9, 852.2, 835.1, 815.2, 793.4, 771.3, 750.1, 732.9, 721.3, 665.1, 648.8, 592.1, 557.5, 435.7, 422.4  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ASAP, 130 °C): Found  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 379.9648,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NBr}_2$  required 379.9644. m.p.: 118 °C.

## 2,7-dibromo-N-hexyl-carbazole

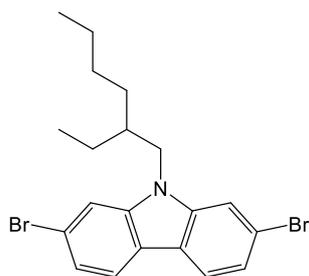


The *title compound* was synthesized using the general procedure for alkylation of 2,7-dibromo-9H-carbazole.

2,7-Dibromo-9H-carbazole (3.00 g, 9.23 mmol, 1.0 eq), KOH (1.55 g, 27.7 mmol, 3.0 eq), tetrabutylammonium hydrogen sulfate (0.313 mg, 0.923 mmol, 0.1 eq), 1-bromohexane (3.23 mL, 23.1 mmol, 2.5 eq) and dry DMF (30 mL).

After purification flash chromatography on silica gel [column condition: : silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum (5/95) at 40 mL/min], the *title compound* was obtained as a white solid (3.53 g, 8.35 mmol); yield 90%; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.89 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.53 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 7.34 (dd, J = 8.3, 1.7 Hz, 2H), 4.19 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.84 (p, J = 7.3 Hz, 2H), 1.46 – 1.22 (m, 6H), 0.90 (t, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  141.5 (2C), 122.7 (2CH), 121.6 (2CH), 121.4 (2C), 119.8 (2C), 112.2 (2CH), 43.5 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm. IR (ATR platinum) 2963.9, 2945.7, 2921.5, 2866.1, 2851.3, 1621.7, 1586.9, 1569.5, 1484.1, 1466.2, 1446.6, 1422.4, 1408.8, 1366.8, 1347.4, 1339.7, 1326.6, 1313.8, 1299.6, 1276.1, 1267.6, 1252.1, 1233.9, 1223.0, 1192.5, 1129.3, 1053.1, 1043.1, 1025.9, 996.5, 921.9, 903.6, 873.4, 865.5, 832.5, 817.2, 792.5, 769.5, 750.2, 740.2, 721.9, 665.3, 649.6, 593.0, 558.3, 442.6, 425.3 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ASAP, 90 °C): M<sup>+</sup> Found 406.9878 for C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sup>79</sup>Br<sub>2</sub> required 406.98787. m.p.: 74 °C.

## 2,7-dibromo-N-(2-ethylhexyl)-carbazole



The *title compound* was synthesized using the general procedure for alkylation of

2,7dibromo-9H-carbazole.

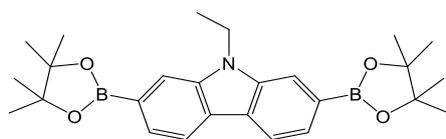
2,7-Dibromo-9H-carbazole (4.00 g, 12.3 mmol, 1.0 eq), KOH (2.07 g, 36.9 mmol, 3.0 eq), tetrabutylammonium hydrogen sulfate (0.418 mg, 1.23 mmol, 0.1 eq), 2-ethylhexyle bromine (5.47 mL, 30.8 mmol, 2.5 eq) and dry DMF (40 mL).

After purification flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum (5/95) at 40 mL/min], the *title compound* was obtained as a white solid (3.92 g, 8.98 mmol); yield 73 %; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.33 (dd, *J* = 8.3, 1.7 Hz, 2H), 4.12 – 3.93 (m, 2H), 2.11 – 1.91 (m, 1H), 1.45 – 1.21 (m, 8H), 0.93 – 0.83 (m, 6H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  142.0 (2C), 122.6 (2CH), 121.5 (2CH), 121.4 (2C), 119.8 (2C), 112.4 (2CH), 47.8 (CH<sub>2</sub>), 39.3 (CH), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 24.5 (CH<sub>2</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>), 11.0 (CH<sub>3</sub>) ppm. IR (ATR platinum) 2958.8, 2925.3, 2873.0, 2857.6, 1620.7, 1583.6, 1482.7, 1459.0, 1450.3, 1424.8, 1377.6, 1363.6, 1341.6, 1326.1, 1309.5, 1296.9, 1269.4, 1247.4, 1225.1, 1210.0, 1130.2, 1066.9, 1052.9, 997.1, 966.5, 946.1, 930.1, 901.4, 883.3, 874.1, 864.4, 844.5, 821.0, 795.4, 761.8, 747.3, 723.2, 663.9, 593.6, 558.3, 548.0, 430.1 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ASAP, 130 °C): Found [M+H]<sup>+</sup>, 436.0272, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>NBr<sub>2</sub> required 436.027. m.p.: 103 °C.

## 8.1 General procedure for the synthesis of diboronic acid pinacol ester derivatives

The corresponding alkylated dibromocarbazole (1.0 eq) was dissolved in anhydrous THF under an argon atmosphere. The reaction mixture was cooled to -78°C. A 2.5 M in hexanes solution of *n*-BuLi (3.3 eq) was then added dropwise to the solution at -78°C. The solution was stirred at this temperature for an hour and 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (3.5 eq) was added to the mixture and stirred at -78°C for 15 minutes. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature overnight under stirring. The reaction mixture was quenched with few drops of absolute ethanol and concentrated under reduced pressure. The crude product was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with water, brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude was purified with flash chromatography on silica gel.

### N-ethyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-carbazole **EtCbzBpin<sub>2</sub>**

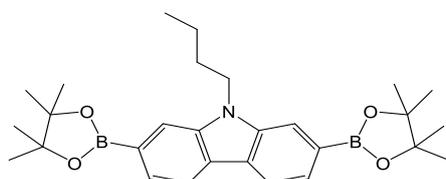


The *title compound* was synthesized using the general procedure for the synthesis of diboronic acid pinacol ester derivatives

2,7-Dibromo-*N*-ethyl-carbazole (2.00 g, 5.66 mmol, 1.0eq), THF (120 mL), *n*-BuLi (7.47 mL, 18.68 mmol, 3.3 eq) and 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2,-dioxaborolane (4.04 mL, 19.81 mmol, 3.5 eq).

After flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum (3/7) at 40 mL/min], the *title compound* was obtained as a white solid (2.04g, 4.56mmol); yield 81%; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.15 (dd, J = 7.8, 0.8 Hz, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.71 (dd, J = 7.8, 0.9 Hz, 2H), 4.49 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.48 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.43 (s, 24H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 140.1 (2C), 125.3 (4C), 125.0 (2CH), 120.2 (2CH), 115.2 (2CH), 84.0 (4C), 37.6 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (8CH<sub>3</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>) ppm. IR (ATR platinum) : 2991.0, 2976.5, 1560.0, 1500.7, 1483.1, 1452.8, 1436.4, 1390.2, 1380.5, 1370.0, 1356.7, 1338.2, 1315.7, 1261.4, 1232.5, 1211.2, 1166.7, 1141.7, 1131.9, 1110.8, 1075.7, 1058.4, 999.5, 964.7, 949.4, 937.2, 876.4, 853.9, 835.8, 818.1, 776.3, 757.1, 736.1, 705.8, 688.2, 671.2, 645.7, 595.4, 578.6, 559.3, 420.9. cm<sup>-1</sup>. HRMS (ASAP, 240 °C): Found [M+H]<sup>+</sup>, 448.2832, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NBr<sub>2</sub> required 448.28249. m.p.: 342 °C.

### N-butyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-carbazole **BuCbzBpin<sub>2</sub>**



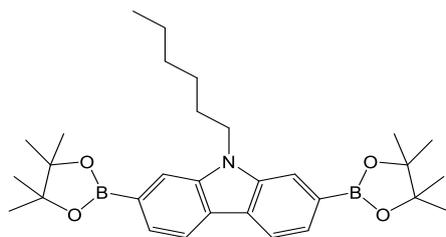
The *title compound* was synthesized using the general procedure for the synthesis of diboronic acid pinacol ester derivatives

2,7-Dibromo-*N*-butyl-carbazole (2.00 g, 5.25 mmol, 1.0eq), THF (80 mL), *n*-BuLi (11.5 mL, 17.3 mmol, 3.3 eq) and 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2,-dioxaborolane (3.75 mL, 18.4 mmol, 3.5 eq).

After flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid

deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum (3/7) at 40 mL/min], the *title compound* was obtained as a white solid (1.85 g, 3.89 mmol); yield 73 %; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.12 (dd, J = 7.8, 0.8 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.68 (dd, J = 7.8, 0.9 Hz, 2H), 4.39 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.97 – 1.80 (m, 2H), 1.40 (s, 26H), 0.95 (t, J = 7.3 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  140.6 (2C), 125.2 (4C), 125.0 (2CH), 120.2 (2CH), 115.4 (2CH), 83.9 (8C), 42.9 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (8CH<sub>3</sub>), 20.7 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm. IR (ATR, platinum): 2979.0, 2956.1, 2928.4, 1624.0, 1558.2, 1499.0, 1481.8, 1465.8, 1450.2, 1433.4, 1391.3, 1380.7, 1371.1, 1353.7, 1336.8, 1313.4, 1265.9, 1249.0, 1231.2, 1212.9, 1167.0, 1140.7, 1112.8, 1074.6, 1055.6, 998.1, 972.1, 958.1, 914.3, 879.6, 855.8, 823.5, 808.2, 782.0, 734.9, 706.4, 688.8, 672.6, 643.5, 579.2, 557.5, 521.0, 419.9 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ASAP, 170 °C): Found [M+H]<sup>+</sup>, 476.4143, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NBr<sub>2</sub> required 476.31379. m.p. : 213 °C.

N-hexyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-carbazole **HexCbzBpin<sub>2</sub>**



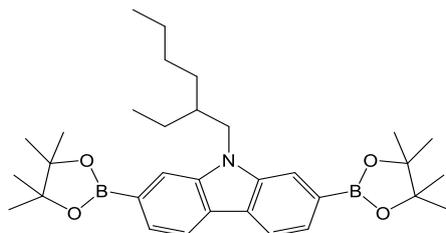
The *title compound* was synthesized using the general procedure for the synthesis of diboronic acid pinacol ester derivatives

2,7-Dibromo-*N*-butyl-carbazole (2.00 g, 4.89 mmol, 1.0eq), THF (80 mL), *n*-BuLi (6.45 mL, 16.1 mmol, 3.3 eq) and 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2,-dioxaborolane (3.49 mL, 17.1 mmol, 3.5 eq).

After flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum (3/7) at 40 mL/min], giving the *title compound* as a white solid (2.17 g, 4.30 mmol); yield 88 %; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.14 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.70 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 4.41 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.91 (p, J = 7.3 Hz, 2H), 1.43 (s, 25H), 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  140.6 (2C), 125.2 (4C), 125.0 (2CH), 120.2 (2CH), 115.4 (2CH), 83.9 (8C), 43.0 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (8CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>) ppm. IR (ATR platinum): 2993.7, 2976.6, 2956.1, 2926.0, 2860.5, 1625.4, 1599.3, 1559.9, 1501.2, 1483.5, 1453.7, 1433.2, 1391.7, 1379.5, 1371.0, 1355.0, 1337.9, 1312.0, 1267.0, 1256.3, 1235.6, 1212.7, 1166.4, 1140.8,

1112.8, 1075.6, 1059.8, 999.0, 966.1, 939.5, 909.2, 882.2, 855.4, 821.8, 789.7, 764.3, 736.0, 727.5, 705.8, 688.5, 671.4, 642.2, 590.1, 577.0, 557.4, 519.6, 419.2  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 90/10):  $[\text{M}+\text{K}]^+$  found 542.3010 for  $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NO}_4^{11}\text{B}_2\text{K}$  required 542.30098. m.p.: 209 °C.

**N-(2-ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-carbazole**  
**EtHexCbzBpin<sub>2</sub>**

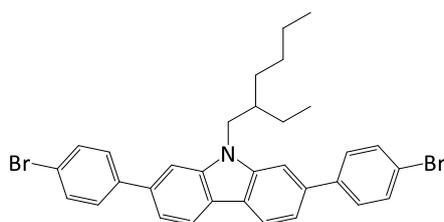


The *title compound* was synthesized using the general procedure for the synthesis of diboronic acid pinacol ester derivatives

2,7-Dibromo-*N*-butyl-carbazole (9.00 g, 20.6 mmol, 1.0eq), THF (340 mL), *n*-BuLi (20.58 mL, 51.5 mmol, 3.3 eq) and 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2,-dioxaborolane (11.34 mL, 55.6 mmol, 3.5 eq).

After flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /light petroleum (3/7) at 40 mL/min], giving the *title compound* as a white solid (2.04g, 4.56mmol); yield 81%;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.11 (dd,  $J = 7.8, 0.7$  Hz, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.67 (dd,  $J = 7.8, 0.8$  Hz, 2H), 4.25 (h,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 2.13 (s, 0H), 1.39 (s, 29H), 0.90 (dt,  $J = 7.3, 4.2$  Hz, 7H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141.1 (2C), 125.2 (4C), 124.9 (2CH), 120.1 (2CH), 115.8 (2CH), 83.9 (4C), 47.3 ( $\text{CH}_2$ ), 39.3 (CH), 30.8 ( $\text{CH}_2$ ), 28.6 ( $\text{CH}_2$ ), 25.1 ( $\text{CH}_2$ ), 25.1 (8 $\text{CH}_3$ ), 24.6 ( $\text{CH}_2$ ), 23.2 ( $\text{CH}_2$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 11.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (ATR platinum): 2994.9, 2978.0, 2959.6, 2928.0, 2868.9, 1623.9, 1561.0, 1500.1, 1482.0, 1461.2, 1448.9, 1433.0, 1392.0, 1380.4, 1371.2, 1353.9, 1336.7, 1313.4, 1265.5, 1251.6, 1234.3, 1211.5, 1166.7, 1140.8, 1113.9, 1075.5, 1054.5, 999.0, 979.9, 964.1, 944.6, 935.6, 898.9, 879.7, 854.8, 821.4, 792.6, 766.4, 734.7, 705.8, 688.6, 671.2, 657.9, 646.0, 578.6, 556.9, 518.9, 419.3  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ASAP, 140 °C): Found  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 532.3771,  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NBr}_2$  required 532.3764. m.p.: 109 °C.

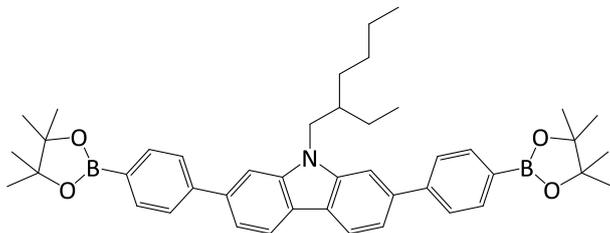
2,7-bis(4-bromophenyl)-9-(2-ethylhexyl)-9H-carbazole **EtHexCbz(PhBr)<sub>2</sub>**



The title compound was synthesized through a Suzuki cross coupling reaction.

**EtHexCbzBpin<sub>2</sub>** (0.150 g, 0.282 mmol, 1.0 eq), 1-bromo-4-iodobenzene (0.240 g, 0.847 mmol, 3.0 eq), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II) dichloride (0.021 g, 2.82 × 10<sup>-2</sup> mmol, 0.1 eq) and KOH (0.079 g, 1.41 mmol, 5.0 eq) was dissolved in THF (10 mL) under an argon atmosphere. Degassed H<sub>2</sub>O (0.5 mL, 5 %vol) was added and the resulting mixture was stirred at 50 °C for 5h. After cooling to RT, a saturated solution of NH<sub>4</sub>Cl was added and the crude was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with H<sub>2</sub>O, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and solvent was removed under reduced pressure. The residue was further purified with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum (5:95) at 40 mL/min], giving the *title compound* as a white solid (0.152 g, 0.258 mmol); yield 91%; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.16 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.63 (s, 8H), 7.59 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.46 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 2H), 4.28 (dd, *J* = 7.5, 2.6 Hz, 2H), 2.15 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.48 – 1.20 (m, 8H), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 0.86 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H)ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 142.7 (2C), 141.7 (2C), 138.4 (2C), 132.5 (4CH), 129.7 (4CH), 122.6 (2CH), 121.8 (2CH), 121.3 (2C), 119.0 (2C), 108.0 (2CH), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 40.0 (CH), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>), 11.3 (CH<sub>3</sub>) ppm. IR (ATR, platinum): 3066, 2959, 2924, 2854, 2362, 2335, 1896, 1652, 1625, 1598, 1573, 1557, 1540, 1503, 1481, 1457, 1437, 1396, 1379, 1336, 1301, 1261, 1232, 1215, 1193, 1142, 1116, 1104, 1076, 1056, 1035, 1004, 997, 968, 946, 914, 898, 886, 854, 832, 823, 798, 766, 748, 727, 709, 657, 645, 630, 595, 575, 545, 504, 435, 419 cm<sup>-1</sup>. HRMS (MALDI, DCTB): M<sup>+</sup>found 587.084 for C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>N<sup>79</sup>Br<sub>2</sub> required 587.08177. m.p.: 174 °C.

9-(2-ethylhexyl)-2,7-bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole **EtHexCbz(PhBpin)<sub>2</sub>**



The *title compound* was synthesized using the general procedure for the synthesis of diboronic acid pinacol ester derivatives

**EtHexCbz(PhBr)<sub>2</sub>** (3.00 g, 5.63 mmol, 1.0 eq), THF (100 mL), *n*-BuLi (6.75 mL, 16.9 mmol, 3.0 eq) and 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (3.67 mL, 18.0 mmol, 3.2 eq).

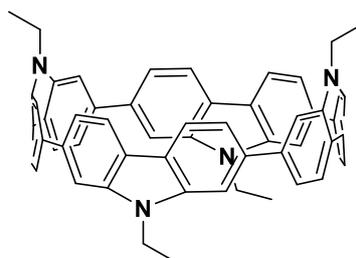
After flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 0 % to 60 % in 80 min at 40 mL/min], giving the *title compound* as a white solid (1.85 g, 2.95 mmol); yield 52 %; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.17 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.89 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.76 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.67 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.53 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 2H), 4.38 – 4.23 (m, 2H), 2.17 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H), 1.49 – 1.22 (m, 32H), 0.95 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 145.2 (2C), 142.7 (2C), 139.3 (2C), 135.8 (4CH), 127.3 (4CH), 122.6 (2CH), 121.2 (2C), 119.2 (2C), 108.3 (2CH), 84.4 (4C), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 40.0 (CH), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 25.3 (8CH<sub>3</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>), 11.3 (CH<sub>3</sub>) ppm. IR (ATR, platinum): 2977, 2959, 2926, 2865, 1606, 1547, 1521, 1490, 1458, 1434, 1399, 1357, 1317, 1267, 1251, 1213, 1192, 1166, 1142, 1107, 1089, 1059, 1017, 997, 962, 948, 859, 835, 805, 768, 756, 742, 725, 698, 674, 655, 629, 597, 576, 520, 446 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 98/2): [M+H]<sup>+</sup> found 684.4398 for C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>NO<sub>4</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub> required 684.439 m.p.: 191 °C.

#### General procedure for nanoring synthesis

diboronic acid pinacol ester derivative (1.0 eq), cesium fluoride (6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (1.0 eq) were dissolved in THF or DCE (see details below) under an argon atmosphere and refluxed for 24 h. Solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dried under vacuum at 60°C for 24 h. Triphenylphosphine (15 eq) was then added to the crude product and 1,2-dichlorobenzene (80

mL) was added under an argon atmosphere. The resulting mixture was stirred for one hour at room temperature and then refluxed for 48 h. Then, solvent was removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Water was added and the organic layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and solvent was removed under reduced pressure.

#### [4]cyclo-N-ethyl-2,7-carbazole [4]CEtCbz



The *title compound* was synthesized using the general procedure for nanoring synthesis.

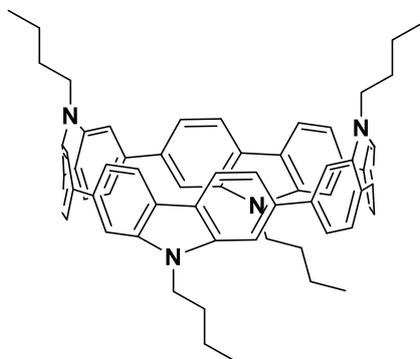
1<sup>st</sup> step: **EtCbzBpin<sub>2</sub>** (0.612 g, 1.36 mmol, 1.0 eq) cesium fluoride (1.24 g, 8.16 mmol, 6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (0.510 g, 1.36 mmol, 1.0 eq) in anhydrous THF (63 mL).

2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (5.351 g, 20.4 mmol, 15 eq) was then added to the crude product in 1,2-dichlorobenzene (80 mL).

The residue was purified by flash chromatography on silica gel through two consecutive columns: A [column conditions: silica cartridge (80 g); solid deposit on Celite®; λdetection (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (20:80) at 60 mL/min; collected fraction: 70-85 min], B [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; λdetection (254 nm, 280 nm); diethyl ether/light petroleum (5:95) at 35 mL/min; collected fraction: 40-90 min] giving the *title compound* as a yellow solid (70mg; 9.06×10<sup>-2</sup>mmol) yield 27 %; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.95 (d, J = 8.3 Hz, 8H), 7.51 (dd, J = 8.3, 1.4 Hz, 8H), 6.53 (d, J = 1.4 Hz, 8H), 3.71 (q, J = 7.2 Hz, 8H), 1.19 (t, J = 7.2 Hz, 12H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 143.95 (8C), 141.93 (16C), 122.69 (8CH), 117.03 (8CH), 115.88 (8CH), 37.37 (4CH<sub>2</sub>), 14.39 (4CH<sub>3</sub>) ppm. IR (ATR platinum): 3049, 2968, 2931, 1610, 1588, 1560, 1474, 1447, 1415, 1380, 1326, 1318, 1259, 1241, 1226, 1175, 1129, 1074, 1060, 1014, 994, 939, 937, 868, 849; 824, 792, 753, 735, 654, 628, 584, 552, 480, 458 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Found ([M]<sup>+</sup>, 772.3556; C<sub>56</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub> required

772.35605; m.p. >350°C

[4]cyclo-N-butyl-2,7-carbazole [4]CBuCbz



The *title compound* was synthesized using the general procedure for nanoring synthesis.

1<sup>st</sup> step : **BuCbzBpin<sub>2</sub>** (0.250 g, 0.526 mmol, 1.0 eq) cesium fluoride (0.479 g, 3.16 mmol, 6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (0.197 g, 0.526 mmol, 1.0 eq) in extra dry DCE (20 mL)

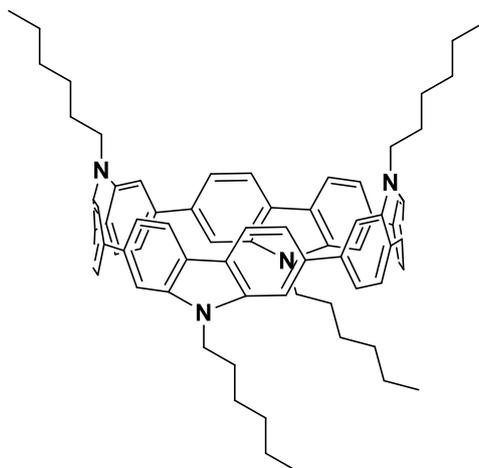
2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (2.07 g, 7.89 mmol, 15 eq) was then added to the crude product in 1,2-dichlorobenzene (30 mL).

The residue was first purified with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection (254 nm, 280 nm); gradient dichloromethane/light petroleum 5% to 40 % at 40 mL/min] and second with recycling size exclusion chromatography (CHCl<sub>3</sub>) to give the *title compound* as a yellow solid (0.063 g, 0.307 mmol); yield 58 %; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.94 (d, *J* = 8.3 Hz, 8H), 7.49 (d, *J* = 8.3 Hz, 8H), 6.49 (s, 8H), 3.55 (t, *J* = 6.9 Hz, 8H), 1.68 (h, *J* = 7.1 Hz, 8H), 1.31 (h, *J* = 7.3 Hz, 8H), 0.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.8 (8C), 142.0 (16C), 122.3 (8CH), 116.7 (8CH), 115.7 (8CH), 41.8 (4CH<sub>2</sub>), 31.4 (4CH<sub>2</sub>), 20.3 (4CH<sub>2</sub>), 13.9 (4CH<sub>3</sub>) ppm. IR(ATR platinum) 2957.2, 2928.6, 2899.3, 2868.6, 1610.2, 1587.2, 1560.0, 1541.9, 1475.4, 1450.2, 1414.2, 1356.1, 1319.9, 1302.1, 1257.1, 1243.9, 1216.9, 1191.7, 1131.3, 1109.8, 1066.1, 1029.8, 994.8, 926.1, 862.6, 845.1, 831.3, 812.2, 791.9, 755.4, 741.1, 724.7, 715.1, 701.6, 667.1, 654.3, 626.7, 603.8, 593.4, 574.9, 552.1, 501.5, 464.6, 452.4, 440.8, 423.5 cm<sup>-1</sup>. HRMS (MALDI, DCTB): M<sup>+</sup> found 884.482 for C<sub>64</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub> required 884.48125. m.p. > 350 °C.

### [5]cyclo-N-butyl-2,7-carbazole [5]CBuCbz

The *title compound* was obtained through the previous synthesis as a second product as a yellow solid (0.015 g, 0.068 mmol); yield 13 %;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.02 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.57 (dd,  $J = 8.3, 1.5$  Hz, 2H), 6.99 (d,  $J = 1.5$  Hz, 2H), 3.85 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 1.66 (p,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 1.39 – 1.22 (m, 4H), 0.86 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H). MS (MALDI, DCBT): Found ( $[\text{M}]^+$ , 1106.2 ;  $\text{C}_{80}\text{H}_{75}\text{N}_5$  required 1106.5.

### [4]cyclo-N-hexyl-2,7-carbazole [4]CHexCbz



The *title compound* was synthesized using the general procedure for nanoring synthesis.

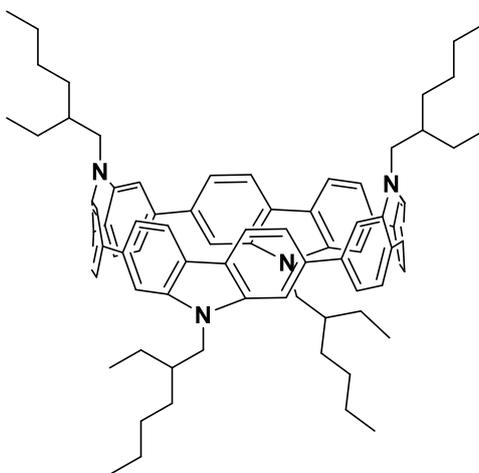
1<sup>st</sup> step: **HexCbzBpin<sub>2</sub>** (0.250 g, 0.497 mmol, 1.0 eq) cesium fluoride (0.453 g, 2.98 mmol, 6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (0.186 g, 0.497 mmol, 1.0 eq) in anhydrous THF (30 mL)

2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (1.95 g, 7.45 mmol, 15 eq) was then added to the crude product in 1,2-dichlorobenzene (20 mL).

The residue was purified by flash chromatography on silica gel through two consecutive columns: A [column conditions: silica cartridge (80 g); solid deposit on Celite<sup>®</sup>;  $\lambda$ detection (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (1:9) at 60 mL/min; collected fraction: 70-85 min], B [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite<sup>®</sup>;  $\lambda$ detection (254 nm, 280 nm); dichloromethane/cyclohexane (2:98) at 50 mL/min] giving the *title compound* as a yellow solid (0.030 g,  $3.01 \times 10^{-2}$  mmol); yield 24 %;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.93 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H), 7.49 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H), 6.49 (s, 8H), 3.54 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 1.64 (q,  $J = 6.9$  Hz, 6H), 1.31

– 1.17 (m, 24H), 0.86 (t,  $J = 5.5$  Hz, 12H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.8 (8C), 142.0 (16C), 122.3 (8CH), 116.6 (8CH), 115.7 (8CH), 42.1 (4 $\text{CH}_2$ ), 31.5 (4 $\text{CH}_2$ ), 29.1 (4 $\text{CH}_2$ ), 26.7 (4 $\text{CH}_2$ ), 22.6 (4 $\text{CH}_2$ ), 14.2 (4 $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (ATR platinum) : 2954.7, 2921.8, 2854.1, 1610.4, 1587.2, 1562.3, 1549.5, 1476.3, 1450.3, 1414.1, 1376.1, 1353.4, 1319.4, 1301.6, 1257.7, 1243.9, 1218.9, 1178.5, 1130.0, 1062.7, 1028.4, 994.6, 862.8, 847.3, 821.6, 797.9, 757.6, 744.7, 725.1, 654.4, 625.3, 551.7, 458.2  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ASAP, 330 °C): Found  $[\text{M}^+]$ , 996.6061,  $\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{N}_4$  required 996.60645. m.p. > 350 °C.

#### [4]cyclo-N-(2-ethylhexyle)-2,7-carbazole [4]CEtHexCbz



The *title compound* was synthesized using the general procedure for nanoring synthesis.

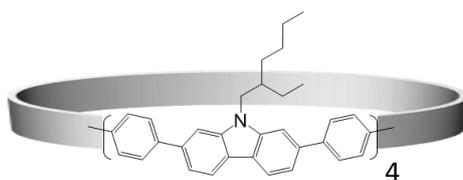
1<sup>st</sup> step: **EtHexCbzBpin<sub>2</sub>** (0.250 g, 0.470 mmol, 1.0 eq) cesium fluoride (0.429 g, 2.82 mmol, 6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (0.176 g, 0.470 mmol, 1.0 eq) in anhydrous THF (20 mL)

2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (1.85 g, 7.06 mmol, 15 eq) was then added to the crude product in 1,2-dichlorobenzene (30 mL).

The residue was purified by flash chromatography on silica gel through two consecutive columns: A [column conditions: silica cartridge (80 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (1:9) at 60 mL/min; collected fraction: 70-85 min], B [column conditions: silica cartridge (12 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection (254 nm, 280 nm); dichloromethane/cyclohexane (2:98) at 40 mL/min] giving the *title compound* as a yellow solid (0.023 g,  $2.07 \times 10^{-2}$  mmol); yield 18 %;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.93 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H), 7.48 (d,  $J = 8.4$  Hz, 8H), 6.53 (s, 8H), 3.43 (d,  $J = 7.1$  Hz, 8H), 1.95 – 1.78 (m, 4H), 1.28

(tp,  $J = 15.1, 7.5$  Hz, 32H), 0.94 – 0.81 (m, 24H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.2 (4C), 144.0 (4C), 141.9 (4C), 122.2 (4CH), 116.5 (4CH), 115.7 (4CH), 45.9 (4CH<sub>2</sub>), 39.6 (4CH), 30.8 (4CH<sub>2</sub>), 28.9 (4CH<sub>2</sub>), 24.2 (4CH<sub>2</sub>), 23.1 (4CH<sub>2</sub>), 14.2 (4CH<sub>3</sub>), 10.8 (4CH<sub>3</sub>) ppm. IR (ATR platinum) 2957.0, 2923.8, 2873.4, 2854.3, 1609.6, 1587.2, 1560.3, 1541.0, 1475.2, 1448.9, 1413.7, 1375.5, 1345.9, 1319.2, 1308.2, 1252.7, 1240.4, 1219.2, 1189.9, 1130.9, 1060.7, 863.3, 848.6, 827.3, 816.2, 795.4, 757.7, 746.3, 726.3, 655.6, 621.0, 592.6, 549.9, 482.2, 455.6, 443.6  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ASAP, 300 °C): Found  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 1109.7390,  $\text{C}_{80}\text{H}_{93}\text{N}_4$  required 1109.73947. m.p. > 350 °C.

#### [4]cyclo-N-(2-ethylhexyle)-2,7-diphenylcarbazole [4]C-2,7-EtHexPh<sub>2</sub>Cbz



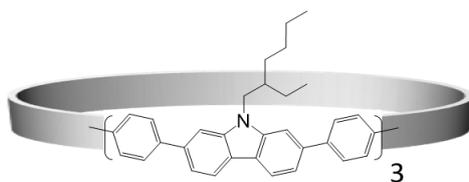
The *title compound* was synthesized using the general procedure for nanoring synthesis.

1<sup>st</sup> step : **EtHexCbz(PhBpin)<sub>2</sub>** (0.250 g, 0.366 mmol, 1.0 eq) cesium fluoride (0.333 g, 2.19 mmol, 6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (0.137 g, 0.366 mmol, 1.0 eq) in extra dry DCE (15 mL)

2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (1.43 g, 5.49 mmol, 15 eq) was then added to the crude product in 1,2-dichlorobenzene (20 mL).

The residue was first purified with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection (254 nm, 280 nm); gradient dichloromethane/light petroleum 5% to 60 % at 40 mL/min] and second with recycling size exclusion chromatography ( $\text{CHCl}_3$ ) to give the *title compound* as a pale yellow solid (0.029 g,  $1.35 \times 10^{-2}$  mmol); yield 15 %.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.14 (d,  $J = 8.2$  Hz, 8H), 7.80 (d,  $J = 8.2$  Hz, 16H), 7.70 (d,  $J = 8.3$  Hz, 16H), 7.60 (dd,  $J = 8.1, 1.5$  Hz, 8H), 7.29 (d,  $J = 1.5$  Hz, 8H), 4.03 (dt,  $J = 14.3, 7.3$  Hz, 8H), 2.05 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 1.40 – 1.18 (m, 32H), 0.87 (t,  $J = 7.4$  Hz, 12H), 0.82 (t,  $J = 7.2$  Hz, 12H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.4 (8C), 141.6 (8C), 139.0 (8C), 138.5 (8C), 128.3 (16 CH), 127.1 (16CH), 122.0 (8CH), 121.3 (8CH), 117.2 (8C), 110.4 (8CH), 46.9 (4CH<sub>2</sub>), 39.5 (4CH), 31.0 (4CH<sub>2</sub>), 28.8 (4CH<sub>2</sub>), 24.5 (4CH<sub>2</sub>), 23.2 (4CH<sub>2</sub>), 14.2 (4CH<sub>3</sub>), 11.0 (4CH<sub>3</sub>) ppm. HRMS (MALDI, DCBT): Found  $[\text{M}^+]$ , 1716.979,  $\text{C}_{128}\text{H}_{124}\text{N}_4$  required 1716.9826.

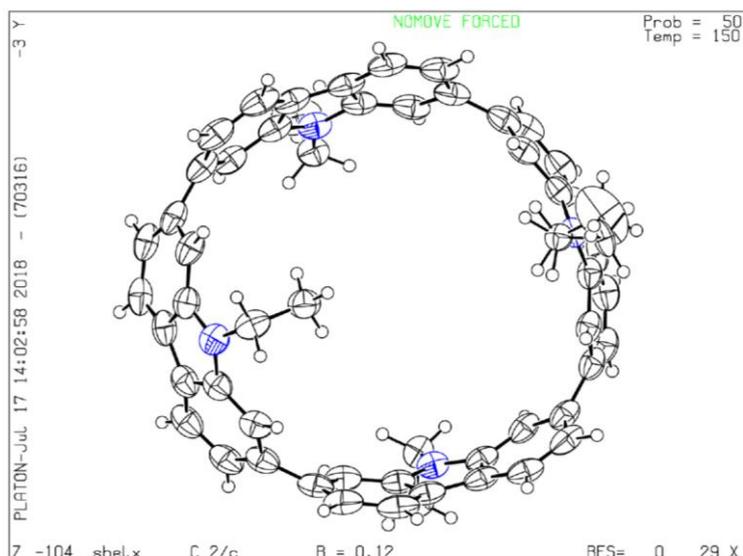
[3]cyclo-N-(2-ethylhexyle)-2,7-diphenylcarbazole **[3]C-2,7-EtHexPh<sub>2</sub>Cbz**



The *title compound* was obtained through the previous synthesis as a second product as a pale yellow solid (0.05 g,  $0.28 \times 10^{-2}$  mmol); yield 2 %;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.08 (d,  $J = 8.2$  Hz, 6H), 7.82 (d,  $J = 8.7$  Hz, 12H), 7.62 – 7.53 (m, 18H), 7.09 (s, 6H), 3.85 – 3.80 (m, 6H), 2.04 – 1.96 (m, 3H), 1.43 – 1.27 (m, 24H), 0.90 (t,  $J = 7.3$  Hz, 9H), 0.85 (t,  $J = 7.1$  Hz, 9H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.8 (6C), 141.5 (6C), 139.2 (6C), 137.2 (6C), 128.3 (12CH), 126.4 (12CH), 122.1 (6CH), 121.7 (6CH), 116.9 (6C), 111.6 (6CH), 46.5 (3 $\text{CH}_2$ ), 39.6 (3CH), 31.0 (3 $\text{CH}_2$ ), 29.9 (2 $\text{CH}_2$ ), 28.9 ( $\text{CH}_2$ ), 24.5(3 $\text{CH}_2$ ), 23.1 (3 $\text{CH}_2$ ), 14.2 (3 $\text{CH}_3$ ), 11.0 (3 $\text{CH}_3$ ) ppm. HRMS (MALDI, DCBT): Found [ $\text{M}^+$ ], 1287.737,  $\text{C}_{96}\text{H}_{93}\text{N}_3$  required 1287.7364.

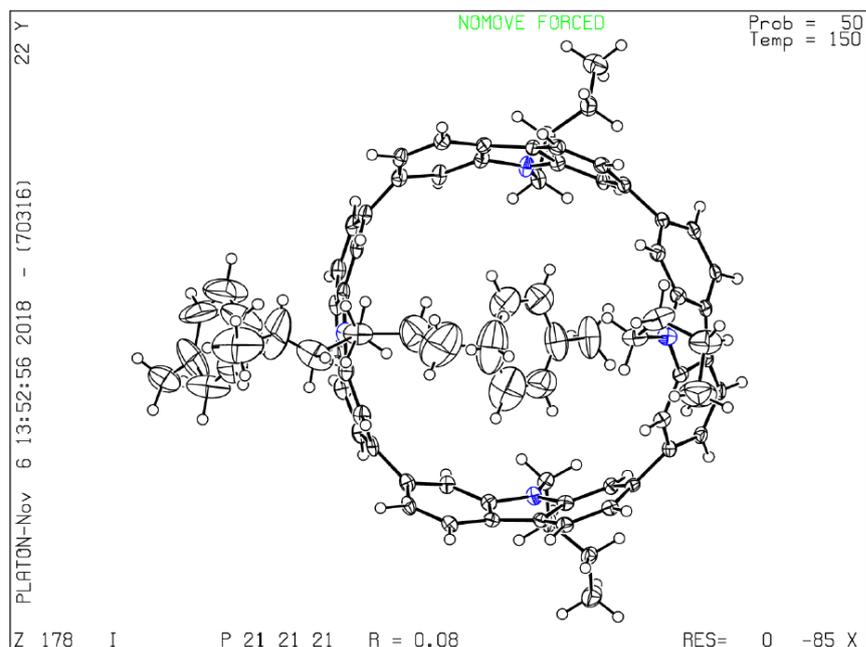
## 9 X-ray diffraction structures and tables

[4]CEtCbz



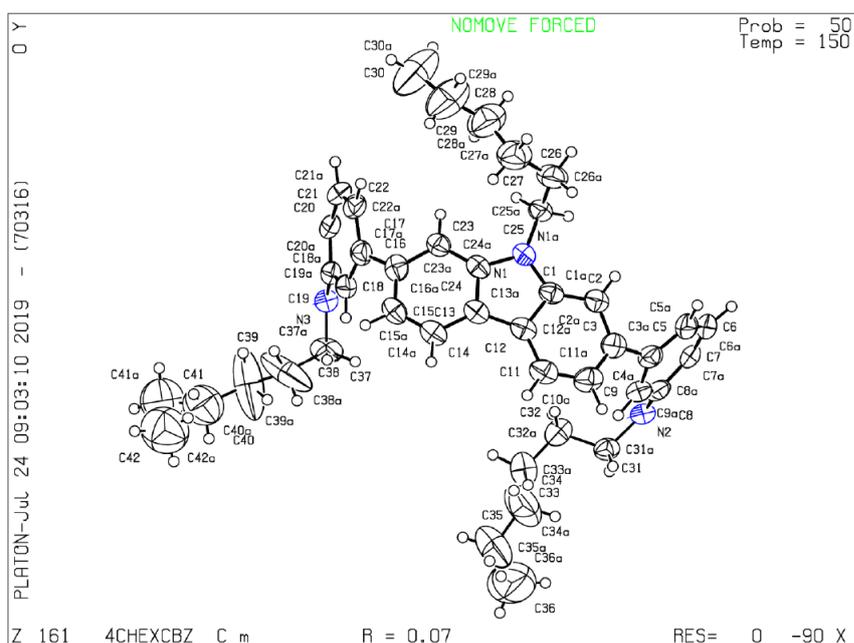
Identification code	shelx
Empirical formula	C <sub>57.25</sub> H <sub>45.25</sub> Cl <sub>3.75</sub> N <sub>4</sub>
Formula weight	922.16
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 26.355(4) Å α = 90°
	b = 9.1895(13) Å β = 96.498(5)°
	c = 41.286(6) Å γ = 90°
Volume	9935(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.233 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.266 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3844
Crystal size	0.13 x 0.03 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.349 to 27.637°
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 33, -11 ≤ k ≤ 10, -53 ≤ l ≤ 53
Reflections collected	46522
Independent reflections	11248 [R(int) = 0.0881]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11248 / 3 / 653
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.093
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1315, wR2 = 0.3529
R indices (all data)	R1 = 0.2068, wR2 = 0.4023
Extinction coefficient	0.0117(10)
Largest diff. peak and hole	2.164 and -0.604 e.Å <sup>-3</sup>

[4]CBuCbz



Identification code	shelx
Empirical formula	C71 H68 N4
Formula weight	977.29
Temperature	150(2) K
Wavelength	71.073 $\mu\text{m}$
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 1706.12(12) $\mu\text{m}$ $\alpha = 90^\circ$ .
	b = 1791.09(15) $\mu\text{m}$ $\beta = 90^\circ$ .
	c = 1890.41(14) $\mu\text{m}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	5.7767(8) $\text{nm}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.124 $\text{Mg}/\text{m}^3$
Absorption coefficient	0.065 $\text{mm}^{-1}$
F(000)	2088
Crystal size	0.13 x 0.05 x 0.04 $\text{mm}^3$
Theta range for data collection	2.155 to 27.513 $^\circ$ .
Index ranges	-22 $\leq$ h $\leq$ 21, -23 $\leq$ k $\leq$ 23, -24 $\leq$ l $\leq$ 23
Reflections collected	59586
Independent reflections	13220 [R(int) = 0.0406]
Completeness to theta = 25.242 $^\circ$	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13220 / 0 / 753
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.082
Final R indices [I $\geq$ 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0794, wR2 = 0.2126
R indices (all data)	R1 = 0.0857, wR2 = 0.2206
Absolute structure parameter	0(5)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.140 and -0.417 $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

[4]CHexCbz



Identification code	shelx
Empirical formula	C72 H76 N4
Formula weight	997.36
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C m
Unit cell dimensions	a = 9.4194(14) Å $\alpha$ = 90°. b = 26.193(3) Å $\beta$ = 101.590(5)°. c = 12.3056(17) Å $\gamma$ = 90°.
Volume	2974.2(7) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.114 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.064 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1072
Crystal size	0.160 x 0.095 x 0.070 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.296 to 27.796°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -27 ≤ k ≤ 34, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	21881
Independent reflections	6886 [R(int) = 0.0681]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6886 / 60 / 401
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1879
R indices (all data)	R1 = 0.1116, wR2 = 0.2128
Absolute structure parameter	0(7)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.342 and -0.266 e.Å <sup>-3</sup>

## References

1. Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M., SIR92 – a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27* (3), 435-435.
2. Sheldrick, G., Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst. C* **2015**, *71* (1), 3-8.
3. Farrugia, L., WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45* (4), 849-854.
4. Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A., Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (23), 4556-4573.
5. Kohn, P. H. a. W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864.
6. Calais, J.-L., Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. *Int. J. Quant. Chem.* **1993**, *47*, 101.
7. Becke, A. D., A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
8. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
9. Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
10. Lee C., Y. W. a. R. G. P., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *phys. rev. B* **1988**, *37*, 785.
11. M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. J. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, **2010**, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
12. Segawa, Y.; Omachi, H.; Itami, K., Theoretical Studies on the Structures and Strain Energies of Cycloparaphenylenes. *Organic Letters* **2010**, *12* (10), 2262-2265.
13. MicroChem SU-8 2000 Permanent Epoxy Negative Photoresist Processing guidelines for SU-8 2000.5, SU-8 2002, SO-8 2005, SU-8 2007, SU-8 2010 and SU-8 2015. [http://www.microchem.com/pdf/SU-82000DataSheet2000\\_5thru2015Ver4.pdf](http://www.microchem.com/pdf/SU-82000DataSheet2000_5thru2015Ver4.pdf).
14. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thierry, S.; Quinton, C.; Jeannin, O.; Biapo, U.; Tondelier, D.; Geffroy, B., 9 H -Quinolino[3,2,1- k ]phenothiazine: A New Electron-Rich Fragment for Organic Electronics. *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22* (50), 17930-17935.





**Titre:** Systèmes  $\pi$ -conjugués pour l'électronique organique : Composés Donneur-*spiro*-Accepteur et Anneaux Moléculaires.

**Mots clés :** Design moléculaire, synthèse organique, composés *spiro*, diodes électrophosphorescentes monocouches, anneaux moléculaires, semi-conducteurs organiques

**Résumé :** L'électronique organique est un domaine de recherche qui vise à développer de nouvelles technologies basées sur des matériaux semi-conducteurs organiques (SCOs). D'une manière générale, deux approches sont utilisées pour le design moléculaire de SCOs. La première approche consiste à assembler des fragments moléculaires, connus pour certaines propriétés, afin de synthétiser des matériaux fonctionnels pour une application visée comme les diodes électrophosphorescentes organiques (PhOLEDs). La seconde approche est plus exploratrice et consiste à développer des nouveaux fragments moléculaires pouvant posséder une ou plusieurs propriétés souhaitées pour une application donnée. Dans ces travaux de thèse les deux approches ont été développées. D'un côté, nous avons élaboré des matériaux hôtes pour des PhOLEDs en ajustant leur propriétés (première approche), et, de l'autre côté, nous nous sommes intéressés à une toute nouvelle

génération de SCOs : les anneaux moléculaires (seconde approche). Dans une première partie, avec comme cadre le développement de nouvelles matrices hôtes pour des PhOLEDs simplifiés dites monocouches, nous présenterons une étude de deux familles de SCOs basé sur un design moléculaire Donneur-*spiro*-Accepteur. Ses travaux ont permis la fabrication de PhOLEDs rouge, verte et bleue présentant les performances globales les plus élevées de la littérature. Dans une seconde partie, après un chapitre bibliographique détaillé sur la synthèse et les propriétés singulières des anneaux moléculaires, nous présenterons une étude approfondie des propriétés de deux familles d'anneaux moléculaires constitués d'unités carbazoles. Ces travaux nous ont permis d'incorporer pour la première fois des anneaux moléculaires dans des transistors organiques à effet de champs afin d'en étudier les propriétés de transport.

**Title:**  $\pi$ -conjugated systems for organic electronics: Donor-*spiro*-Acceptor Compounds and Molecular Nanorings

**Keywords:** Molecular design, organic synthesis, *spiro* compounds, single layer electrophosphorescent diodes, molecular nanorings, organic semiconductors

**Abstract :** Organic electronics is a field of research dealing with the development of new technologies based on organic semiconductor materials (OSCs). In general, two approaches are used for the molecular design of OSCs. The first approach consists in assembling efficient molecular fragments, in order to synthesize functional materials for a specific application such as phosphorescent organic light-emitting diodes (PhOLEDs). The second approach is more risky as it aims to develop new molecular fragments which may have one or several desired properties for a given application. In this thesis work, both approaches have been developed. On the one hand, we have developed host materials for PhOLEDs by adjusting their properties (first approach), and, on the other hand, we have been interested in a new generation of OSCs: molecular nanorings (second approach). In a first part, within the framework of developing new host matrices for simplified

PhOLEDs so called single-layer, we will present a study of two families of SCOs based on a Donor-*spiro*-A-acceptor molecular design. This work has enabled to reach the, green and blue PhOLEDs displaying the highest overall performances ever reported in literature. In a second part, after a detailed bibliographical study on the synthesis and on the singular properties of nanorings, we will present our investigations in the field of nanorings. We report herein the synthesis and the study of two families of molecular nanorings constructed with carbazole units. This work allowed us to incorporate for the first time molecular nanorings in organic field-effect transistors in order to study their transport properties.