



Nouvelles architectures supramoléculaires à base de ligands phosphorés fluorescents : synthèse, études photophysiques et applications

Minh-Huong Ha-Thi

► To cite this version:

Minh-Huong Ha-Thi. Nouvelles architectures supramoléculaires à base de ligands phosphorés fluorescents : synthèse, études photophysiques et applications. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2007. Français. NNT : . tel-00254039

HAL Id: tel-00254039

<https://theses.hal.science/tel-00254039>

Submitted on 13 Feb 2008

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

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

**THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Présentée par

Minh-Huong HA-THI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN

Spécialité : Chimie Physique

**Nouvelles architectures supramoléculaires à base de ligands
phosphorés fluorescents:
Synthèse, études photophysiques et applications**

Soutenue le 21 septembre 2007, devant la Commission d'Examen :

M. A.-J. ATTIAS	Rapporteur
Mme. M. BLANCHARD-DESCE	
M. J. DELAIRE	Président
M. T. GUSTAVSSON	Rapporteur
Mlle. I. LERAY	
Mlle. V. MICHELET	

Laboratoire de Photophysique et de Photochimie
Supramoléculaires et Macromoléculaires
PPSM - UMR 8531
Ecole Normale Supérieure de Cachan
61, avenue du Président Wilson
94235 Cachan Cedex

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, au sein du Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires. Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur le Professeur Jacques Delaire pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, de m'avoir donnée envie de continuer la Photochimie depuis ses cours de Mastère jusqu'à mes derniers jours de manips et d'avoir accepté de juger mon travail. Je le remercie vivement pour ses nombreuses explications, sa passion de la Photochimie et ses qualités scientifiques et humaines qui m'ont toujours confortées et soutenues lors de ces années de préparation de thèse.

Je souhaite remercier tout particulièrement ma directrice de thèse, Docteur Isabelle Leray, Chargée de Recherche au CNRS, avec qui j'ai énormément appris non seulement par ses connaissances scientifiques mais aussi par sa méthodologie de recherche. Je la remercie pour ses encouragements, sa compréhension et ses qualités humaines pendant toutes ces années qui m'ont permis de persévérer jusqu'au bout de cette thèse.

Je tiens également à remercier à ma seconde directrice de thèse, Docteur Véronique Michelet, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir accordée une formation très approfondie en synthèse organique, complétant ainsi ma formation en chimie physique de mastère. Je la remercie aussi pour sa bonne humeur, ses conseils et ses encouragements pendant ces trois années.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur André-Jean Attias et Monsieur Thomas Gustavsson, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je voudrais également remercier Madame Mireille Blanchard-Desce, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a permis d'effectuer des mesures d'absorption à deux photons dans son laboratoire. Je suis très heureuse de l'avoir comme membre du jury.

J'aimerais adresser mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail au travers de collaborations : Keitaro Nakatani et Valérie Alain pour les mesures en optique non linéaire, Delphine Drouin pour les mesures en absorption à deux photons, Mael Penhoat et Abdelwahed Hamdi pour la synthèse organique et Pierre Audebert pour l'électrochimie.

Les trois ans passés dans la bonne ambiance du laboratoire PPSM me sont inoubliables. Merci à Jean-Pierre et J.J qui m'ont donné de leur temps lors des expériences au laser, à Jacky qui m'a aidé à résoudre tous les problèmes informatiques mais aussi pour sa gentillesse. J'aimerais également remercier Andrée et Christian pour leur disponibilité à répondre à toutes les questions administratives. Je remercie les Professeurs Bernard Valeur et Elizabeth Bardez pour leur connaissance et leur grande passion de la fluorescence. Merci à tous les membres de mon ancien bureau : Vincent, avec qui j'ai partagé les bons et les mauvais moments au bureau, à la paillasse et aussi aux spectros, merci pour sa grande sympathie et sa patience pour la correction de mon manuscrit, J.B. pour sa bonne humeur et ses aides nombreuses, Valérie, et les nouveaux arrivés Jean-Pierre et Emilie, merci pour tes relectures. Je remercie aussi Arnaud S et Khaled (vivent les mariages!), Arnaud B, Stéphane, François, Minako, Yasukuni, Han avec qui nous avons passé ensemble des moments agréables autour de la table pendant les repas. Un grand merci à tous les membres et anciens membres du PPSM qui m'ont accompagnée et supportée pendant ces trois années : Rémi, Elena, Rachel, Gilles, Cécile, Sophie, Marie-Claude, Karine, Joanne, Robert, Fabien, Serge, Valérie, Laurent, Thanh, Jean Alexis, Michel, Emilie, Seb...

Je tiens à remercier mes amis qui m'ont toujours soutenue et encouragée dans les bons et surtout dans les mauvais moments. Merci aux amis de ma promotion de Magistère : Caro, Ariane, Lan-Tam, Charlotte, qui m'ont accompagnée depuis mes premiers jours en France et qui m'ont procuré de bons moments. Je voudrais remercier aussi mes amis "Kchanais", mes amis de ma promotion K3 au Vietnam, qui sont un peu partout dans le monde, pour leurs compréhensions et leurs encouragements. Un grand merci à Jacques et Yvette, "ong" Loc, "ba" Mai, Van-Oanh et Pierre pour leur soutien moral et leurs encouragements.

Merci à toi, Lam, d'être toujours présent à mes côtés quoi qu'il arrive, de m'avoir offert des moments de joie et de bonheur mais aussi de m'avoir épaulée lors des périodes difficiles.

Je convie ma très vive reconnaissance vers mes parents et ma petite sœur, qui, de loin n'ont jamais cessé de m'entourer de leur soutien et leur amour.

INTRODUCTION GENERALE.....1**Chapitre I : Oxydes et sulfures de phosphine
fluorescents monodentes**

INTRODUCTION	5
I.1 PRESENTATION DES FLUOROPHORES	6
I.1.1 Composés à transfert de charge à base de fonctions phénylacétylène	6
I.1.2 Oxydes et sulfures de phosphine fluorescents	8
I.2 SYNTHESES.....	10
I.2.1 Analyse rétrosynthétique	10
I.2.2 Synthèses des oxydes et sulfures de phosphine	11
I.2.2.1 Synthèse des oxydes de phosphine substitués par trois bras fluorescents : PO3, PN3 et PN32.....	11
I.2.2.2 Synthèse des oxydes de phosphine substitués par un bras fluorescent : PO1, PN1 et PNa.....	13
I.2.2.3 Synthèse du sulfure de phosphine fluorescent modèle	14
I.3 PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES ET OPTIQUES DES OXYDES ET SULFURE DE PHOSPHINE MODELES	16
I.3.1 Propriétés photophysiques par absorption et fluorescence des fluorophores	16
I.3.1.1 Résultats obtenus par spectroscopie d'absorption	16
I.3.1.2 Résultats obtenus par spectroscopie de fluorescence stationnaire.....	18
I.3.1.3 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.....	24
I.3.1.4 Résultats obtenus en fluorescence résolue dans le temps	26
I.3.2 Propriétés en optique non linéaire du deuxième ordre des oxydes de phosphine....	30
I.3.2.1 Introduction à l'optique non linéaire du deuxième ordre	30
I.3.2.2 Mesure EFISH du produit $\mu\beta$ et mesure du moment dipolaire.....	32
I.3.2.3 Résultats obtenus par mesure EFISH et par modélisation moléculaire	33
I.3.3 Etude de la fluorescence par absorption à deux photons des oxydes de phosphine fluorescents.....	36
I.3.3.1 Introduction à l'absorption à deux photons.....	36
I.3.3.2 Absorption à deux photons des oxydes de phosphine fluorescents	38
CONCLUSION.....	43
Référence bibliographique.....	45

**Chapitre II : Ligands bidentes à base d'oxydes et de sulfures de phosphine :
propriétés photophysiques et complexation avec des métaux lourds
polluants**

II.1 DETECTION DE METAUX LOURDS PAR FLUORESCENCE.....	48
II.1.1 Toxicité des métaux lourds et méthodes actuelles de détection	48
II.1.1.1 Les métaux lourds et leur toxicité.....	48
II.1.1.2 Les méthodes de détection actuelles	51
II.1.2 Sondes fluorescentes pour la détection de cations polluants : fluoroionophores ...	53
II.1.3 Choix de l'entité complexante - l'ionophore	54
II.1.3.1 Architecture des entités complexantes.....	54
II.1.3.2 Classification de Pearson - choix des atomes donneurs.....	55
II.1.3.3 Complexants de métaux lourds comportant les fonctions P=O et P=S.....	56

II.1.4 Les différents types de fluoroionophores pour la détection des métaux lourds polluants	58
II.1.4.1 Fluoroionophores du type transfert d'électron photoinduit (PET)	58
II.1.4.2 Fluoroionophores du type transfert de charge photoinduit (PCT).....	62
II.1.4.3 Fluoroionophores du type transfert d'énergie.....	65
II.1.4.4 Fluoroionophores par formation d'excimère ou d'exciplexe	66
II.1.4.5 Autres types de fluoroionophores	69
II.1.5 Présentation des fluoroionophores : ligands bidentes à base d'oxyde et de sulfure de phosphine fluorescents	70
II.2 SYNTHÈSE	73
II.2.1 Synthèse de ligands symétriques	73
II.2.1.1 Analyse rétrosynthétique	73
II.2.1.2 Synthèse des oxydes de phosphine symétriques : DPPEOc, DPPEOl et DPPMOL.....	73
II.2.1.3 Synthèse des sulfures de phosphine symétriques : DPPESc et DPPESl.....	75
II.2.2 Synthèse de ligands dissymétriques : POPO, PPS, PSPO.....	76
II.2.2.1 Analyse rétrosynthétique	76
II.2.2.2 Synthèse du composé POPO.....	76
II.2.2.3 Synthèse des composés PSPO et PPS.....	77
II.3 PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUES ET COMPLEXATION DES LIGANDS BIDENTES A BASE D'OXYDE DE PHOSPHINE FLUORESCENTS	80
II.3.1 Etudes des systèmes avant complexation	80
II.3.1.1 Caractérisation par absorption et fluorescence stationnaire.....	80
II.3.1.2 Etude par fluorescence résolue en temps	82
II.3.2 Complexation du cadmium et du plomb par les ligands chélatants d'oxyde de phosphine	88
II.3.2.1 Etude de la complexation par absorption et fluorescence stationnaire	88
II.3.2.2 Etude de la complexation par fluorescence résolue en temps.....	100
II.3.2.3 Etude de la complexation par absorption à deux photons.....	104
II.4 ETUDES PHOTOPHYSIQUES ET COMPLEXATION DES LIGANDS A BASE DE SULFURE DE PHOSPHINE.....	110
II.4.1. Propriétés photophysiques des ligands avant complexation.....	110
II.4.1.1 Etude par absorption et fluorescence stationnaire.....	110
II.4.1.2 Etude par fluorimétrie résolue en temps.....	111
II.4.2 Etude de la complexation du mercure par des ligands de type sulfure de phosphine dans un milieu partiellement aqueux.....	113
II.4.3 Sensibilité et sélectivité de la détection du mercure.....	120
II.4.3.1 Sensibilité de la détection du mercure par les ligands DPPESc, PSPO et PPS.....	121
II.4.3.2 Sélectivité de la détection du mercure par les ligands DPPESc, PSPO et PPS.....	122
CONCLUSION.....	129
Référence bibliographique.....	130

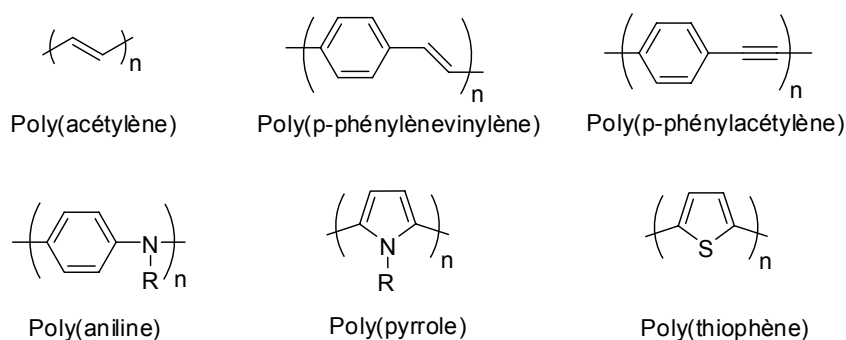
Chapitre III : Complexation avec des lanthanides

INTRODUCTION	135
III.1 COMPLEXES DES LANTHANIDES.....	136
III.1.1 Les lanthanides : structures et caractéristiques d'émission	136
III.1.2 Mécanisme du transfert d'énergie des chromophores vers les lanthanides	138
III.1.3 Quelques exemples de chromophores organiques utilisés comme ligands de lanthanides.....	139
III.1.4 Oxydes de phosphine pour la complexation des lanthanides	141

III.1.5 Ligands bidentes à base d'oxydes de phosphine fluorescents.....	143
III.2 LIGANDS BIDENTES A BASE D'OXYDE DE PHOSPHINE POUR LA COMPLEXATION AVEC L'EUROPIUM (III)	144
III.2.1 Etude de la complexation du dérivé DPPEOc avec Eu(NO ₃) ₃ par absorption et fluorescence stationnaires	144
III.2.2 Etude de la complexation par fluorescence résolue dans le temps	147
III.2.3 Etude du transfert d'énergie du ligand vers l'euporium.....	149
III.3 ETUDES D'EMISSION DANS L'INFRAROUGE DES LIGANDS D'OXYDE DE PHOSPHINE AVEC ND(III) ET YB(III)	160
III.3.1 Etudes de la complexation avec les lanthanides.....	160
III.3.2. Emission des terres rares en infrarouge.....	161
CONCLUSION.....	166
Référence bibliographique.....	167
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	 170
 Partie expérimentale	
IV.1 SYNTHÈSE	174
IV.1.1 Généralités	174
<i>Solvants et chromatographies</i>	<i>174</i>
<i>Spectres RMN.....</i>	<i>174</i>
<i>Analyses élémentaires, spectroscopie de masse et points de fusion.....</i>	<i>174</i>
IV.1.2 Protocoles de synthèse	174
IV.1.2.1 <i>General experimental procedure for Sonogashira reactions</i>	<i>175</i>
IV.1.2.2 <i>Syntheses of mono phosphane oxides and mono phosphane sulfide</i>	<i>175</i>
IV.1.2.3 <i>Syntheses of bidentate ligands of phosphane oxide and phosphane sulfide</i>	<i>186</i>
IV.2 MESURES SPECTROSCOPIQUES	201
IV.2.1 Instrumentations.....	201
IV.2.1.1 <i>Spectroscopie d'absorption UV-visible</i>	<i>201</i>
IV.2.1.2 <i>Spectroscopie de fluorescence stationnaire.....</i>	<i>201</i>
IV.2.1.3 <i>Fluorimétrie impulsionnelle par comptage de photons uniques</i>	<i>201</i>
IV.2.1.4 <i>Absorption transitoire et fluorescence résolue dans le temps à l'échelle nanoseconde</i>	<i>203</i>
IV.2.1.5 <i>Mesure de $\mu\beta$ par la méthode EFISH</i>	<i>204</i>
IV.2.2 Produits et solvants	205
IV.2.3 Protocoles expérimentaux	206
IV.2.3.1 <i>Mesure du rendement quantique de fluorescence</i>	<i>206</i>
IV.2.3.2 <i>Détermination des constantes de complexation</i>	<i>206</i>
IV.2.3.3 <i>Modélisation orbitaux moléculaire par la méthode ZINDO</i>	<i>207</i>
IV.2.3.4 <i>Mesures du coefficient d'absorption molaire de l'état triplet et du rendement quantique singulet-triplet par absorption transitoire.....</i>	<i>207</i>
Référence bibliographique.....	211
 PUBLICATIONS	 212

INTRODUCTION GENERALE

Les composés organiques π -conjugués ont été largement étudiés pendant ces 30 dernières années.^[12,3,4] La plupart des structures π -conjuguées décrites dans la littérature sont des dérivés des fonctions poly(acétylène), poly(phénylvinyène), poly(phénylacétylène), poly(thiophène)... Leur intérêt résulte de la grande variété de propriétés de ces systèmes, comme un transfert de charge et d'électron efficace et une fluorescence importante. L'origine de ces propriétés photophysiques et photochimiques peut être directement attribuée à la conjugaison π qui s'étend tout au long de l'axe moléculaire principal. Ces matériaux organiques interviennent donc dans diverses applications telles que des dispositifs électroniques (diodes électroluminescentes organiques OLEDs), des matériaux pour l'optique non linéaire ou des capteurs moléculaires fluorescents. Leur nature organique permet la fabrication de matériaux flexibles, légers et peu coûteux.



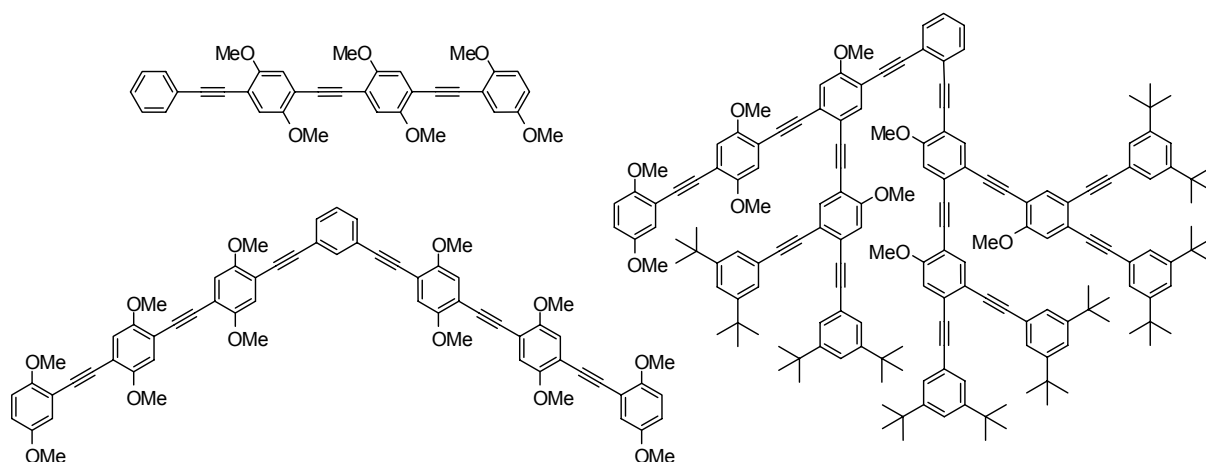
Parmi ces systèmes π -conjugués, les composés à base de fonction poly(phénylacétylène) sont particulièrement attrayants du fait de leur structure rigide, leurs bonnes propriétés électroluminescentes et photoluminescentes ainsi que leur stabilité chimique et photochimique.^[5,6] C'est pour ces raisons que nous nous sommes intéressés à ces fonctions dans le cadre de ce travail.

Une des propriétés les plus intéressantes des poly(phénylacétylènes) est la communication électronique efficace qui se produit le long de leurs structures linéairement conjuguées. Ceci provient de la structure cylindrique de la fonction phénylacétylène, qui maintient la conjugaison des électrons quelque soit le degré de rotation. Comme le transport d'électrons est extrêmement facile dans de tels systèmes, de nombreux travaux ont été effectués sur ce processus pour différentes architectures phénylacétylènes (substituées ou non substituées).^[7,8] Il a été démontré que le transfert d'électron dans de tels systèmes dépendait considérablement de leur conformation moléculaire. De plus, il a été établi que le noyau phénylène pouvait facilement tourner, avec une faible barrière de rotation,^[9,10] ce qui est à l'origine d'une conjugaison incomplète qui abaisserait la capacité de transfert d'électron dans ces ponts.

Par ailleurs, ces systèmes de grandes dimensions possèdent souvent des propriétés luminescentes remarquables, comme un coefficient d'absorption molaire et un rendement quantique de fluorescence élevés. La modification de la longueur de la chaîne conjuguée permet de changer sa propriété luminescente. Par exemple, une extension de la chaîne conduit à un déplacement bathochromique des spectres d'absorption et de fluorescence des

polyphénylacétylènes. Le maximum de la bande d'absorption de plus basse énergie varie selon la longueur de la chaîne, il est d'environ 280 nm pour le diphénylacétylène ($\text{Ph}\equiv\text{Ph}$) et de 320 nm pour le 1,4-di(phényléthynyl)benzène.^[8]

En ce qui concerne la préparation de tels systèmes à base de phénylacétylène, ceux-ci peuvent être synthétisés par une méthodologie convergente et efficace en utilisant la réaction du couplage de Sonogashira comme étape clé.^[11] La substitution de ces systèmes par différentes fonctions organiques, le changement de la conjugaison et de la structure moléculaire permettent de moduler ses propriétés optiques et physiques.^[12,13,14] Les polyphénylacétylènes peuvent donner lieu à une grande variété d'architectures supramoléculaires originales, de types linéaires, multibranchées ou dendrimères.^[14,15]



Les ligands phosphorés sont particulièrement intéressants grâce à leur diversité de structures de différentes valences et coordinations ainsi que leur bonne affinité pour des métaux. Ces ligands interviennent dans différents domaines, allant de la catalyse homogène^[16] aux applications en matériaux optiques.^[3] L'incorporation de ces ligands dans des systèmes π conjugués peut conduire à des nouveaux matériaux avec des propriétés photophysiques et électroniques uniques et prometteuses.

Le but de ce travail a été de construire des architectures supramoléculaires fluorescentes à base de ligands phosphorés et de mettre en évidence leurs applications dans le domaine des matériaux optiques et des capteurs de cations. Les propriétés remarquables et la diversité des applications des phénylacétylènes nous ont conduites à sélectionner cette fonction pour l'ingénierie de nos systèmes de transfert de charge intramoléculaire. Ces systèmes comportent des groupements donneurs (NMe_2 ou Oalkyle) et des groupements accepteurs ($\text{P}=\text{O}$ ou $\text{P}=\text{S}$) liés par une chaîne π conjuguée de noyaux phénylacétylènes.

Dans un premier temps, nous avons voulu synthétiser de nouveaux fluorophores composés d'un seul groupe accepteur oxyde ou sulfure de phosphine avec différents groupes donneurs. Deux systèmes ont été considérés, comportant un ou trois bras fluorescents (Schéma 1). Les études de propriétés photophysiques de ces fluorophores modèles permettent une optimisation des structures de nouveaux systèmes plus complexes pour la suite du travail.

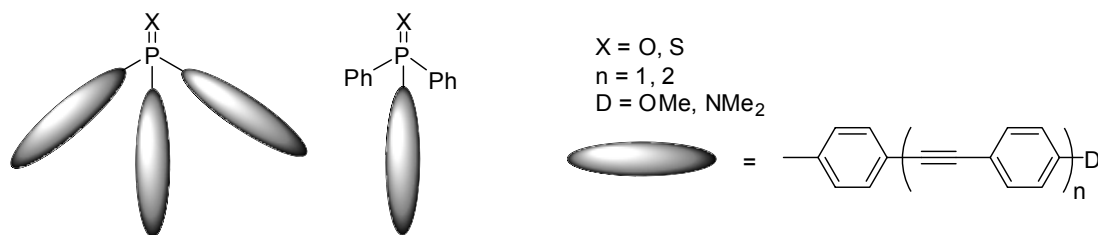


Schéma 1 : Oxydes et sulfures de phosphine monodentes fluorescents.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux ligands bidentes à base d'oxydes et/ou de sulfures de phosphine. Ce travail avait pour objectif de renforcer la capacité complexante de tels systèmes. Différentes structures supramoléculaires ont été envisagées, en modifiant la distance entre deux groupements phosphorés, la longueur de la chaîne phénylacétylène ainsi que le nombre de bâtonnets fluorescents (Schéma 2).

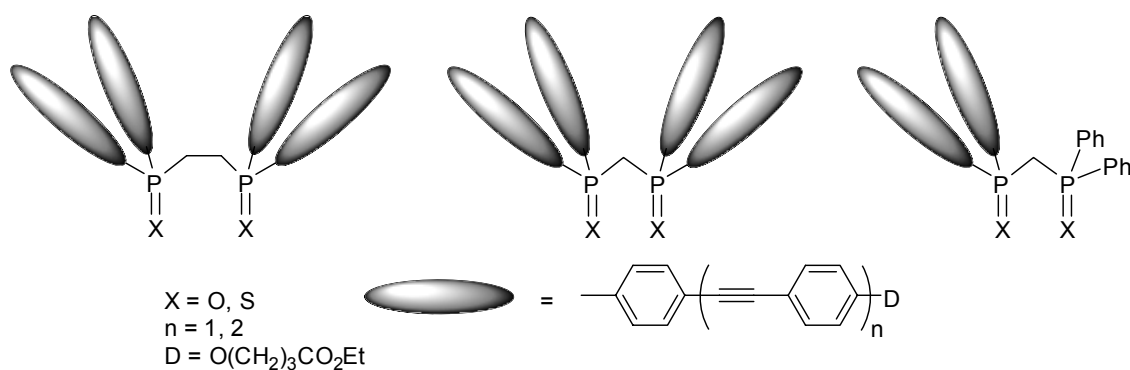


Schéma 2 : Ligands de type oxydes et sulfures de phosphine fluorescents.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous développerons une méthode générale et efficace de synthèse des monooxydes et des monosulfures de fluorescence. Ensuite, leurs propriétés photophysiques et leurs applications en optique non linéaire et en absorption à deux photons seront détaillées.

Le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse et aux études photophysiques des ligands ainsi qu'à leurs propriétés complexantes avec des métaux lourds polluants comme le plomb et le cadmium. Nous présenterons la caractérisation du ligand et des complexes avec ces deux cations d'une part par absorption et fluorescence à un photon, et d'autre part par fluorescence par absorption à deux photons. Enfin, les études de complexation des sulfures de phosphine fluorescents avec le mercure seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

Finalement, les ligands bidentes à base d'oxyde de phosphine ont été considérés pour la sensibilisation des terres rares. Le dernier chapitre de ce manuscrit traitera des études de complexation et de luminescence des complexes des ions lanthanides (europium, néodyme, ytterbium) avec les ligands. En particulier, la détermination du mécanisme de transfert d'énergie d'un des ligands vers l'ion europium sera également détaillée.

Références bibliographiques

- [1] T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, *"Conjugated polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization"*, CRC Press, **2007**.
- [2] P. F. H. Schwab, J. R. Smith and J. Michl, *"Synthesis and Properties of Molecular Rods. 2. Zig-Zag Rods"*, Chem. Rev., **2005**, *105*, 1197-1280.
- [3] T. Baumgartner and R. Reau, *"Organophosphorus pi-Conjugated Materials"*, Chem. Rev., **2006**, *106*, 4681-4727.
- [4] F. J. M. Hoebe, P. Jonkheijm, E. W. Meijer and A. P. H. J. Schenning, *"About Supramolecular Assemblies of pi-Conjugated Systems"*, Chem. Rev., **2005**, *105*, 1491-1546.
- [5] U. H. F. Bunz, *"Poly(aryleneethynylene)s: Syntheses, Properties, Structures, and Applications"*, Chem. Rev., **2000**, *100*, 1605 - 1644.
- [6] P. F. H. Schwab, M. D. Levin and J. Michl, *"Molecular Rods. 1. Simple Axial Rods"*, Chem. Rev., **1999**, *99*, 1863-1934.
- [7] J. F. Smalley, S. B. Sachs, C. E. D. Chidsey, S. P. Dudek, H. D. Sikes, S. E. Creager, C. J. Yu, S. W. Feldberg and M. D. Newton, *"Interfacial Electron-Transfer Kinetics of Ferrocene through Oligophenyleneethynylene Bridges Attached to Gold Electrodes as Constituents of Self-Assembled Monolayers: Observation of a Nonmonotonic Distance Dependence"*, J. Am. Chem. Soc., **2004**, *126*, 14620-14630.
- [8] M. Biswas, P. Nguyen, T. B. Marder and L. R. Khundkar, *"Unusual Size Dependence of Nonradiative Charge Recombination Rates in Acetylene-Bridged Compounds"*, J. Phys. Chem. A, **1997**, *101*, 1689-1695.
- [9] M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz and M. A. Garcia-Garibay, *"Steps To Demarcate the Effects of Chromophore Aggregation and Planarization in Poly(phenyleneethynylene)s. 1. Rotationally Interrupted Conjugation in the Excited States of 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene"*, J. Am. Chem. Soc., **2001**, *123*, 4259-4265.
- [10] A. Beeby, K. Findlay, P. J. Low and T. B. Marder, *"A Re-evaluation of the Photophysical Properties of 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene: A Model for Poly(phenyleneethynylene)"*, J. Am. Chem. Soc., **2002**, *124*, 8280-8284.
- [11] R. Chinchilla and C. Najera, *"The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry"*, Chem. Rev., **2007**, *107*, 874-922.
- [12] J. A. Marsden, J. J. Miller, L. D. Shirtcliff and M. M. Haley, *"Structure-Property Relationships of Donor/Acceptor-Functionalized Tetrakis(phenylethynyl)benzenes and Bis(dehydrobenzoannuleno)benzenes"*, J. Am. Chem. Soc., **2005**, *127*, 2464-2476.
- [13] J. N. Wilson, M. Josowicz, Y. Wang and U. H. F. Bunz, *"Cruciform pi-systems: hybrid phenylene-ethynylene phenylene-vinylene oligomers"*, Chem. Commun., **2003**, 2962-2963.
- [14] Y. Yamaguchi, T. Ochi, S. Miyamura, T. Tanaka, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara and Z.-i. Yoshida, *"Rigid Molecular Architectures That Comprise a 1,3,5-Trisubstituted Benzene Core and Three Oligoaryleneethynylene Arms: Light-Emitting Characteristics and pi-Conjugation between the Arms"*, J. Am. Chem. Soc., **2006**, *128*, 4504-4505.
- [15] Y. Pan, M. Lu, Z. Peng and J. S. Melinger, *"Synthesis and Optical Properties of Unsymmetrical Conjugated Dendrimers Focally Anchored with Perylenes in Different Geometries"*, J. Org. Chem., **2003**, *68*, 6952-6958.
- [16] B. Cornils and W. A. Herrmann, *"Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds"*, VCH, New-York, **1996**.

Chapitre I : Oxydes et sulfures de phosphine fluorescents monodentes

INTRODUCTION

Notre choix de fluorophores s'est porté sur des composés à base de ligands phosphorés de type donneur-accepteur reliés par des fonctions phénylacétylène conjuguées. L'étude photophysique des oxydes de phosphine fluorescents avait déjà été initiée au laboratoire pour le groupe donneur $-\text{OCH}_3$.^[1] Dans le cadre de ce travail, notre but était d'effectuer une étude systématique des propriétés photophysiques des fluorophores en fonction de la nature des substituants ainsi que de la longueur de la chaîne conjuguée. Une famille d'oxydes de phosphine comportant différents groupes donneurs (NMe_2 , OMe) et des tailles variables de chaînes phénylacétylène, a été préparée. Par la suite, nous avons abordé une autre famille de molécules similaires dans lesquelles l'oxyde est remplacé par le sulfure de phosphine, afin de comparer les propriétés photophysiques de différents systèmes de transfert de charge intramoléculaire.

La présentation des nouvelles familles de fluorophores et de leurs diverses applications fera l'objet de la première partie du chapitre. La deuxième partie traitera du travail de synthèse des nouveaux fluorophores modèles. Dans la dernière partie du chapitre, nous présenterons les propriétés photophysiques des nouveaux fluorophores obtenues par différentes études spectroscopiques (absorption, fluorescence stationnaire et résolue en temps), les propriétés d'optique non linéaire du second ordre et d'absorption à deux photons, ainsi que les résultats de calcul de modélisation moléculaire.

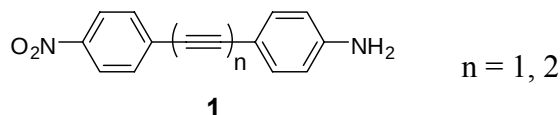
I.1 PRESENTATION DES FLUOROPHORES

I.1.1 Composés à transfert de charge à base de fonctions phénylacétylène

Les chromophores de type transfert de charge intramoléculaire (TCI) interviennent fréquemment dans des matériaux organiques. De manière la plus simple, les molécules de type TCI, dites “push-pull”, présentent un groupe électrodonneur (D) et un groupe électroattracteur (A) interagissant au travers d’un transmetteur, composé d’un système π conjugué (D- π -A).^[2] Dans ces systèmes, l’excitation lumineuse induit le phénomène de transfert de charge intramoléculaire qui correspond à une redistribution de charge entre le groupe donneur et le groupe accepteur. Ceci peut conduire à une exaltation importante du moment dipolaire à l’état excité. De nombreux effets linéaires et non linéaires intéressants peuvent être produits lors de ce changement. Des composés TCI sont caractérisés par une bande d’absorption large et intense ainsi que par un solvatochromisme important du spectre d’émission. De plus, comme les molécules de type donneur-accepteur conjuguées ne disposent pas de centre de symétrie, celles-ci peuvent présenter une valeur significative de l’hyperpolarisabilité moléculaire du second ordre pour des applications en optique non linéaire. Ces effets vont être discutés dans les parties suivantes du chapitre.

De nombreuses familles de chromophores de type “push-pull” possédant comme transmetteur une fonction à base de motifs phénylacétylène avec différents groupes donneur et accepteur, ont été étudiées.^[3-7] La synthèse de ces fluorophores est basée sur une ou plusieurs réactions de couplage de Sonogashira, réaction connue comme l’une des meilleures techniques de synthèse d’une grande variété de matériaux organiques conjugués par des fonctions éthyne.^[8]

Les premières études de transfert de charge d’une famille de molécules de type **1** contenant les groupements donneur et accepteur NH_2 et NO_2 ont été abordées par Stiegman *et al.*^[9] Ces composés présentent une bande d’absorption (de plus faible énergie) vers 380 nm, large et intense. Cette bande disparaît lors de l’addition de HCl dans la solution. Elle est donc attribuée à la transition de TCI de la paire d’électron de l’azote du groupe donneur NH_2 vers une orbitale π^* libre du groupe accepteur NO_2 . Ces molécules présentent également une bande d’émission intense issue de l’état de transfert de charge.

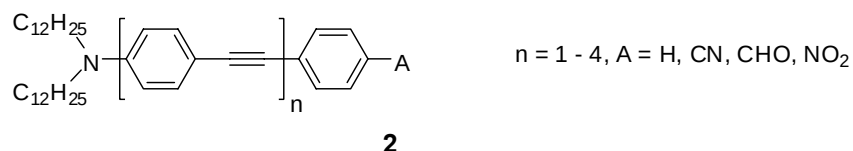


Différentes séries de composés de cette catégorie, obtenues en faisant varier les groupements donneurs – accepteurs, ont été synthétisées et étudiées par la même équipe.^[3,10] Des effets résultant soit du changement de la structure moléculaire, soit de la force des groupes donneurs et accepteurs ont été décrits. Les propriétés en optique non linéaire de ces composés ont également été étudiées. Il a été montré que la valeur de l’hyperpolarisabilité du second ordre β en optique non linéaire augmente avec la force des groupes donneurs et accepteurs ($\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{C(O)OCH}_3, > \text{SO}_2\text{CH}_3 > \text{C(O)CH}_3$, et $\text{N(CH}_3)_2 > \text{NHCH}_3 > \text{NH}_2 >$

$\text{CH}_3\text{S} > \text{CH}_3\text{O}$). Il a aussi été établi que dans cette famille de molécules, les composés substitués par des groupements NMe_2 et NO_2 comme donneur - accepteur disposent d'une meilleure valeur de β . En revanche, l'augmentation de la longueur de la chaîne par une ou deux fonctions acétylène ne produit aucun effet sur la valeur de β .

L'effet de solvant sur le phénomène de transfert de charge photoinduit a été également étudié pour plusieurs molécules de ce type.^[5,11] La séparation de charge dans ces molécules se traduit par une exaltation du moment dipolaire de l'état excité de transfert de charge. L'augmentation du moment dipolaire suivie par la stabilisation dans le solvant à l'état excité conduit à un déplacement important de la bande de fluorescence vers les grandes longueurs d'onde lorsque la polarité du solvant augmente. Par exemple, le maximum d'émission du p-N,N-diméthylamino-4'cyano-diphénylacétylène est de 380 nm dans le cyclohexane alors qu'il est de 565 nm dans l'acétonitrile. L'exaltation du moment dipolaire à l'état excité de ce produit a été estimée à 24 D.^[5]

Ces premiers travaux ont inspiré de nombreuses équipes qui ont étudié les propriétés optiques et électroniques d'autres structures donneur-accepteur substituées par une ou plusieurs fonctions phénylacétylène. Plusieurs séries de molécules à base de phénylacétylène **2**, portant le groupe donneur de $\text{N}(\text{alkyle})_2$ et différents groupes accepteurs (CN , CHO , NO_2) ont été synthétisées par Meier *et al.*^[7] Le maximum d'absorption de différentes séries a été étudié en fonction de la longueur de la chaîne conjuguée. L'auteur a conclu que deux paramètres pouvaient influencer l'énergie de transition : l'extension de la longueur de conjugaison et l'effet de transfert de charge. En absence du groupe accepteur ($\text{A}=\text{H}$), l'énergie d'absorption diminue lorsque la chaîne conjuguée est plus grande. En revanche, le phénomène inverse a été observé pour les trois autres séries de donneur-accepteur, pour lesquelles l'effet de transfert de charge joue le rôle principal pour la transition. Cet effet diminue avec la distance entre les groupes donneur et accepteur. Un déplacement hypsochrome des spectres d'absorption a été observé avec l'augmentation de la longueur de la chaîne conjuguée.



D'autres structures moléculaires à deux ou trois dimensions ont également été étudiées en vue d'applications en optique non linéaire. Ces structures sont intéressantes en termes de non linéarité significative et de propriété β non nulle à plusieurs polarisations de la lumière incidente. Ce type de structure comporte souvent plusieurs groupes donneurs et accepteurs. Les structures multibranches (par exemple la molécule **3**) possèdent souvent des valeurs de l'hyperpolarisabilité β plus importantes que celles à une branche, en gardant une même transparence.^[12] Ces nouveaux types de structure permettent ainsi une optimisation des propriétés d'optique non linéaire des chromophores organiques.



I.1.2 Oxydes et sulfures de phosphine fluorescents

The figure displays the chemical structures of three phosphonium salts (PO₃, PN₃, and PN₃₂) and their corresponding cations (PO₁, PN₁, and PNa). The salts are shown as phosphonium cations with a central phosphorus atom double-bonded to an oxygen atom and single-bonded to three other groups. The cations are shown as phosphorus atoms double-bonded to an oxygen atom and single-bonded to three other groups.

PO₃ R =

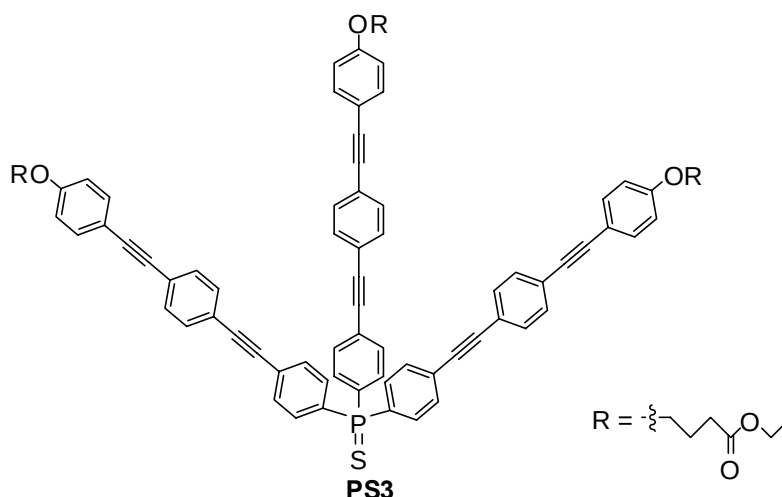
PN₃ R =

PN₃₂ R = NMe₂

PO₁ R =

PN₁ R =

PNa R =



La synthèse des oxydes de phosphine avec le groupement donneur de type OMe avait déjà été initiée au laboratoire.^[1] Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi le groupe donneur de type $-\text{NMe}_2$ à la place de $-\text{OMe}$. Le groupe diméthylamino étant plus électrodonneur que le groupe méthoxy, nous pouvions potentiellement observer une exaltation des effets de transfert de charge intramoléculaire. Nous avons envisagé d'introduire un ou trois bras fluorescents sur les dérivés phosphorés pour pouvoir étudier les interactions interchromophoriques des systèmes substitués par trois bras. Nous avons aussi synthétisé un chromophore possédant une fonction anthracène afin de concevoir des fluorophores dont la longueur d'onde d'absorption est déplacée dans la région visible (**PNa**).^[14] Les propriétés photophysiques des systèmes comportant un ou trois "bâtonnets" fluorescents, en modifiant les groupes donneurs ou accepteurs, ont été évaluées et comparées.

D'une façon analogue aux oxydes de phosphine, les sulfures de phosphine, possédant un groupe donneur (fonction Oalkyle) ainsi qu'un groupe accepteur (fonction $\text{P}=\text{S}$), pourraient permettre d'obtenir des systèmes de transfert de charge efficace à l'état excité. Nous nous sommes intéressés aux propriétés photophysiques de thiophosphine comparées à celles des oxydes de phosphine.

De plus, les oxydes de phosphine substitués par des noyaux phénylacétylène sont de bons candidats pour l'optique non linéaire en raison de leur bonne transparence dans le visible. En vue de la réalisation de nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire, il a aussi été envisagé de tirer profit du caractère de transfert de charge intramoléculaire du donneur vers l'accepteur au travers d'un système π -conjugué ($\text{D}-\pi-\text{A}$). Ce type de molécules peut présenter des non linéarités quadratiques significatives selon le donneur et le système π choisis.^[10,12] Les propriétés en optique non linéaire, suivant la longueur de la chaîne phénylacétylène, le nombre de chromophores ainsi que la capacité des groupes donneurs ($-\text{NMe}_2$, $-\text{OMe}$) ont été évaluées.

Enfin, la structure de type dipôle ($\text{D}-\pi-\text{A}$) des ligands phosphorés fluorescents pourrait conduire à des valeurs de section efficace σ significatives en absorption à deux photons. L'effet de structure (un ou trois bras fluorescents) ainsi que l'influence du groupe électrodonneur ($-\text{OMe}$ et $-\text{NMe}_2$) en absorption à deux photons ont été étudiés.

I.2 SYNTHÈSES

I.2.1 Analyse rétrosynthétique

Les synthèses des oxydes et sulfures de phosphine mono- ou trisubstitués avec des motifs phénylacétylène fonctionnalisés par différents groupements donneurs ont été envisagées selon le schéma rétrosynthétique ci-dessous (Schéma I-1). Ces dérivés peuvent être issus des dérivés phosphorés possédant une fonction acétylénique vraie de type **5** ou **6**, celle-ci pouvant être substituée par un couplage de Sonogashira. Les oxydes ou sulfures de phosphine peuvent être préparés à partir du 4-bromo-triméthylsilylphénylacétylène commercial **7** selon une séquence réactionnelle dont l'étape déterminante est l'introduction du phosphore sur la fonction phénylacétylène par l'intermédiaire d'un organomagnésien.

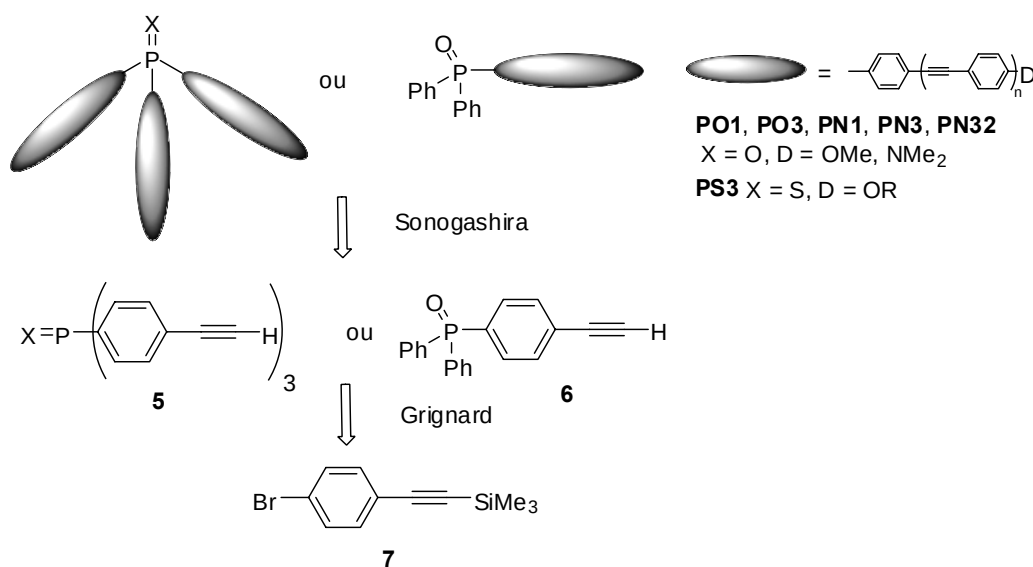


Schéma I-1 : Rétrosynthèse des fluorophores modèles.

Méthodologie de synthèse par le couplage au palladium

Le couplage catalysé par le palladium des alcynes terminaux avec des halogénures ou des triflates aromatiques est connu depuis 1975. Les réactions de ce type, nommées Sonogashira^[15] sont probablement à ce jour les plus utilisées pour former des liaisons C-C en chimie organique.^[8]

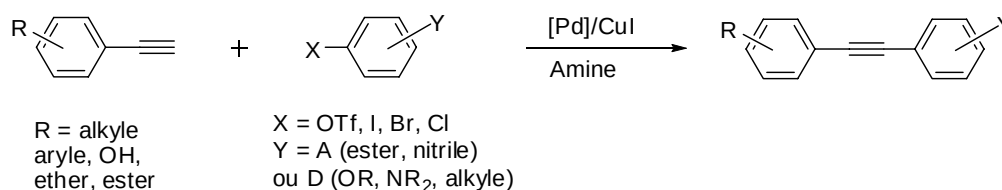


Schéma I-2 : Réaction de Sonogashira.

Le mécanisme de cette réaction est présenté dans le Schéma I-3. L'addition oxydante de l'halogénure sur le complexe de palladium (0) permet d'obtenir l'intermédiaire de palladium (II) D. La transmétallation de l'acétylure de cuivre sur cet intermédiaire conduit à un acétylure de palladium E, et ensuite à la formation du produit de couplage attendu F par le processus d'élimination réductrice.

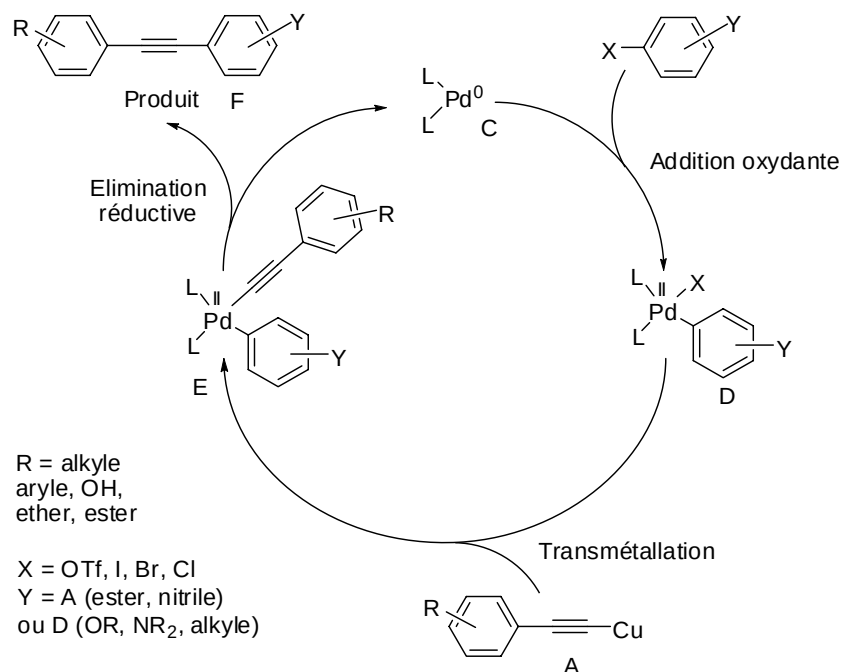


Schéma I-3 : Mécanisme de la réaction de Sonogashira.

Cette réaction peut être réalisée avec tous les dérivés de type triflates, iodures, bromures et chlorures d'aryles. Il est à noter que le couplage est plus efficace lorsque $X = I > OTf > Br > Cl$. Les catalyseurs les plus fréquemment utilisés sont les complexes $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ et $Pd(PPh_3)_4$ avec des quantités variables de CuI .

Les couplages au palladium permettent d'obtenir des produits à base de phénylacétylène de façon sélective dans des conditions douces, en autorisant la présence de nombreuses fonctions organiques différentes (amine, éther, alcool, ester...) et des solvants variés.^[16,17]

I.2.2 Synthèses des oxydes et sulfures de phosphine

I.2.2.1 Synthèse des oxydes de phosphine substitués par trois bras fluorescents : PO3, PN3 et PN32

Le magnésien du dérivé commercial 4-bromo-triméthylsilylphénylacétylène **7** est formé en présence de magnésium au reflux du THF, puis mis à réagir avec le trichlorure de phosphore pour conduire à la phosphine **8** avec un rendement de 30%. L'oxydation de la phosphine par du peroxyde d'hydrogène dans un mélange dichlorométhane/méthanol, suivie de la réaction

de désilylation en présence de carbonate de potassium dans le méthanol, permet d'obtenir l'oxyde de phosphine **9** avec un rendement de 82%.^[1]

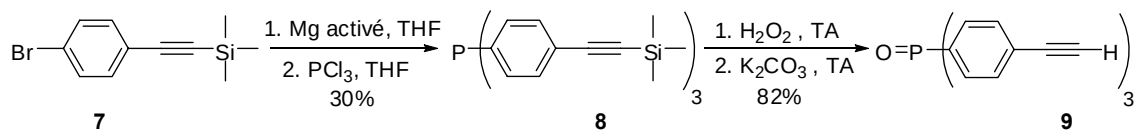


Schéma I-4 : Synthèse de l'oxyde de tris-(4-éthynylphényl)-phosphine **9**.

Les oxydes de phosphine possédant trois bras fluorescents ont été synthétisés à partir du produit **9** par des couplages de Sonogashira impliquant divers dérivés iodés (Schéma I-5). L'oxyde de phosphine **PO3** a été préparé par le couplage entre l'oxyde de triarylphosphine **9** et le dérivé iodé intermédiaire **12**.^[1] Le couplage de Sonogashira classique a été utilisé en présence de 9% molaire de $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ et 18% molaire de CuI pour obtenir l'oxyde de phosphine désiré **PO3** avec un rendement de 75%.

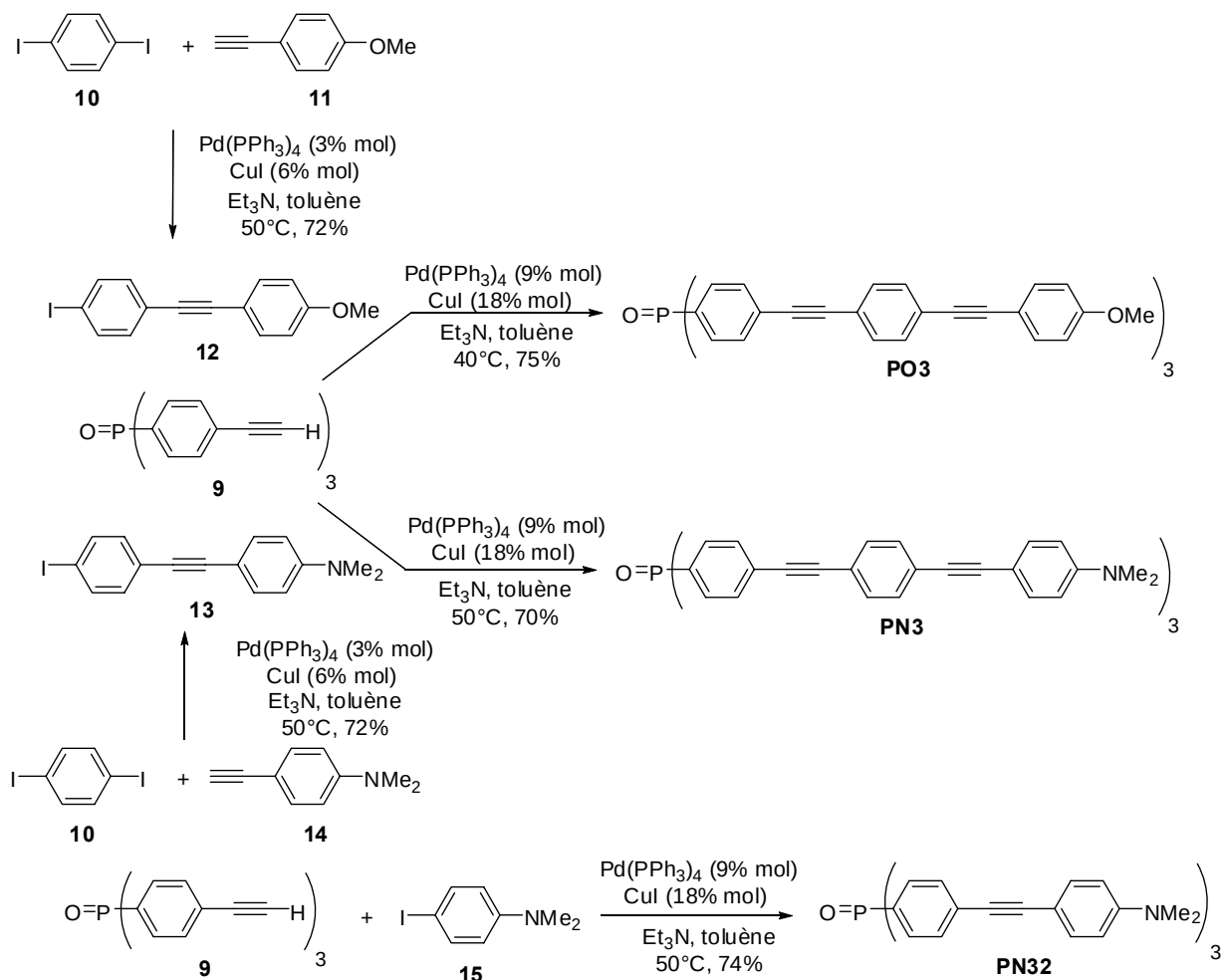


Schéma I-5 : Synthèse des oxydes de phosphine à trois bras fluorescents.

D'une façon analogue au dérivé **PO3**, le composé **PN3** a été synthétisé facilement en présence du dérivé iodé **13**, obtenu à partir des produits commerciaux **10** et **14** par deux couplages successifs de Sonogashira en présence de $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ et CuI , dans un mélange de toluène et de triéthylamine à 50°C (Schéma I-5). La 4-iodo-*N*-diméthylaniline^[18] a été couplée avec l'oxyde de triarylphosphine **9** dans les mêmes conditions expérimentales pour conduire à l'oxyde de phosphine **PN32** avec un rendement de 74%.

Ainsi, les trois nouveaux fluorophores modèles contenant trois "bâtonnets" fluorescents **PO3**, **PN3** et **PN32** possédant à la fois les groupes donneurs (méthoxy et diméthylamino) et l'accepteur (oxyde de phosphine) ont été obtenus avec de bons rendements.

I.2.2.2 Synthèse des oxydes de phosphine substitués par un bras fluorescent : **PO1**, **PN1** et **PNa**

Afin de comparer les propriétés photophysiques des fluorophores substitués par trois bras avec ceux comportant d'un seul, nous avons envisagé de préparer les oxydes de phosphine monosubstitués **PO1** et **PN1**.

Le même protocole expérimental utilisé dans la synthèse de triarylphosphine a permis l'obtention de la monoarylphosphine **16** à partir de la chlorodiphénylphosphine avec un rendement de 51%. Les deux étapes suivantes d'oxydation et de déprotection ont été réalisées avec un très bon rendement de 88% sur les deux étapes pour conduire au produit **17** - Schéma I-6.

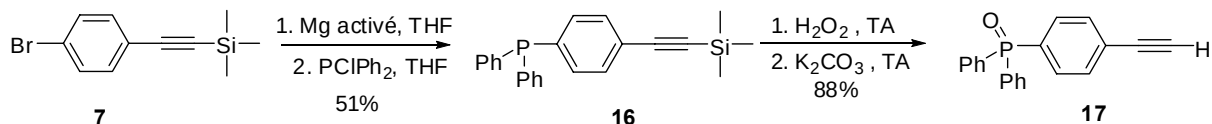


Schéma I-6 : Synthèse de l'oxyde de [4-éthynylphényl]-diphényl phosphine **17**.

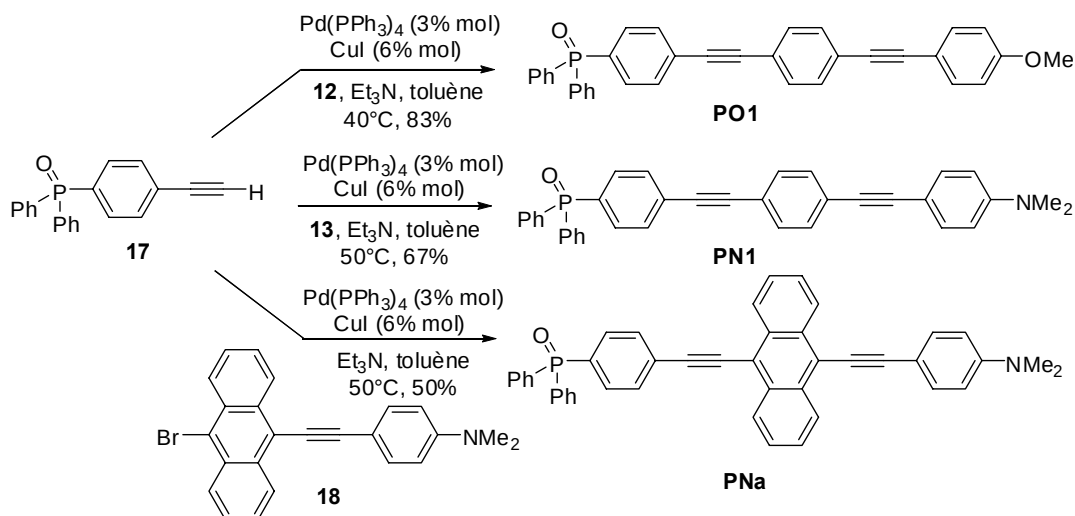


Schéma I-7 : Synthèse des oxydes de phosphine à un bras fluorescent.

Le couplage de Sonogashira de l'oxyde de phosphine **17** a été réalisé avec les dérivés iodés **12**, **13** et avec le bromonaphtyle fonctionnalisé **18**^[14] (Schéma I-7). La quantité de catalyseur pour la synthèse des monoxydes de phosphine a été diminuée à 3% et 6% molaire, respectivement en $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ et CuI . Les oxydes de phosphine correspondants **PO1**, **PN1** et **PNa** ont été obtenus avec de bons rendements (50 – 83%).

I.2.2.3 Synthèse du sulfure de phosphine fluorescent modèle

La réaction classique entre PCl_3 et le dérivé magnésien du 4-bromophénylacétylène triméthylsilane **7** suivie par l'action du soufre élémentaire S_8 dans le toluène permet l'obtention de la thiophosphine **19** avec un rendement de 45% sur les deux étapes. Ce dérivé est ensuite désilylé en présence de K_2CO_3 dans un mélange de dichlorométhane/méthanol pour conduire à l'intermédiaire clé **20**. Compte tenu de la faible solubilité pour les études spectroscopiques de l'oxyde de phosphine **PO3** dans les solvants polaires,^[19] nous avons envisagé de préparer le dérivé iodé **21** avec une chaîne alkyle plus longue. Le couplage de Sonogashira entre la thiophosphine **20** avec trois équivalents du dérivé iodé **21** conduit au produit désiré **PS3** avec un rendement de 64%.

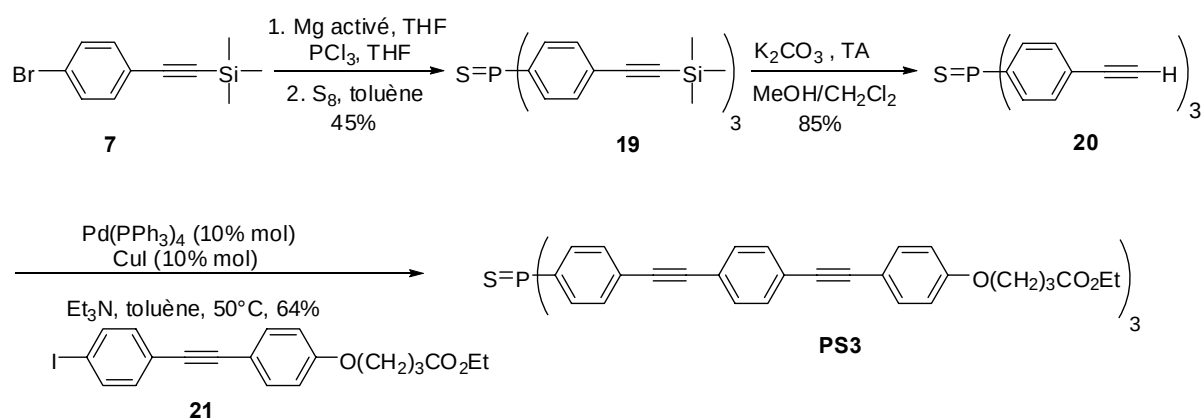


Schéma I-8 : Synthèse de la thiophosphine fluorescente PS3.

La synthèse du dérivé iodé **21** a été réalisée en trois étapes (Schéma I-9), à partir du 4-(4-iodo-phénoxy)-butyrate d'éthyle **23**.^[20] La réaction entre le dérivé iodé **23** et le triméthylsilylacétylène suivie par une désilylation conduit à l'intermédiaire **24**. La dernière étape de couplage de Sonogashira avec le 1,4-diiodobenzène permet d'obtenir le dérivé iodé **21** avec un rendement de 51%.

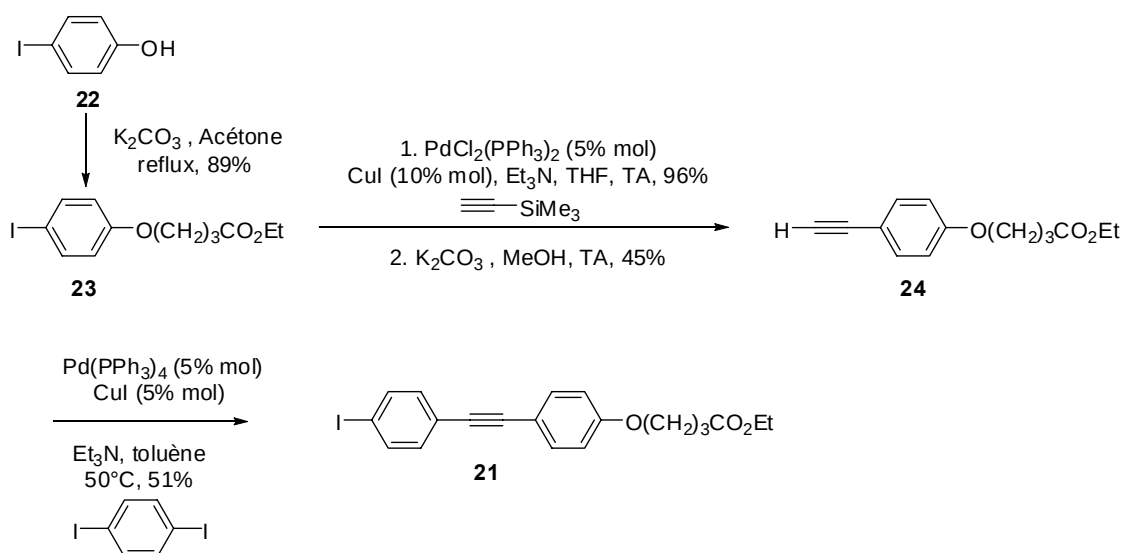


Schéma I-9 : Synthèse du dérivé iodé intermédiaire.

I.3 PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES ET OPTIQUES DES OXYDES ET SULFURE DE PHOSPHINE MODELES

Les études photophysiques des oxydes de phosphine modèles contenant un ou trois bras fluorescents avec deux types de groupements donneurs (méthoxy et diméthylamino) ont été réalisées afin d'évaluer l'efficacité du transfert de charge photoinduit. Les études de solvatochromisme et les mesures de rendement quantique de fluorescence sont effectuées par spectroscopie stationnaire (fluorescence et absorption). La fluorescence résolue dans le temps est utilisée pour déterminer les durées de vie des fluorophores dans divers solvants. Les mêmes études spectroscopiques sur la thiophosphine ont également été réalisées pour évaluer ses propriétés photophysiques et comparer l'efficacité des deux groupements accepteurs P=O et P=S.

Dans un deuxième temps, les propriétés de ces molécules en optique non linéaire et en absorption à deux photons ont été étudiées et comparées suivant la nature du groupement donneur, le nombre de "bâtonnets" fluorescents, ainsi que la longueur de la chaîne phénylacétylène conjuguée.

I.3.1 Propriétés photophysiques par absorption et fluorescence des fluorophores

I.3.1.1 Résultats obtenus par spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption des fluorophores monodentes ont été enregistrés dans le chloroforme et les coefficients d'absorption molaires ont été déterminés (Figure I-1). Les longueurs d'onde caractérisant les valeurs du maximum d'absorption λ_{abs} , les coefficients d'absorption molaires déterminés pour les fluorophores modèles dans le chloroforme sont rassemblés dans le Tableau I-1.

Conformément aux études réalisées sur des composés similaires, les fluorophores synthétisés, à base d'unités phénylacétylène, présentent en solution une bonne transparence dans la région visible. Dans certains composés, deux bandes d'absorption peuvent être observées. La bande de plus basse énergie, large et intense, dans la région UV-visible caractérise la transition de transfert de charge intramoléculaire (TCI) d'un électron non liant n du donneur vers une orbitale antiliante de l'accepteur.^[7,9] Les caractéristiques telles que la position et l'intensité de cette bande dépendent de la taille et de la nature du groupement donneur. Ceci est confirmé par les résultats expérimentaux qui ont montré un déplacement vers le rouge par augmentation de la force du groupe donneur ($\text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$). A titre d'exemple, la première bande d'absorption du composé **PN3** présente un maximum à 369 nm, soit un déplacement de 31 nm vers le rouge par rapport à celle du dérivé **PO3**. La position et la forme de la bande d'absorption du composé **PS3** sont très similaires à celles du dérivé

PO3, indiquant une capacité de transfert de charge comparable entre les groupes accepteurs P=O et P=S.

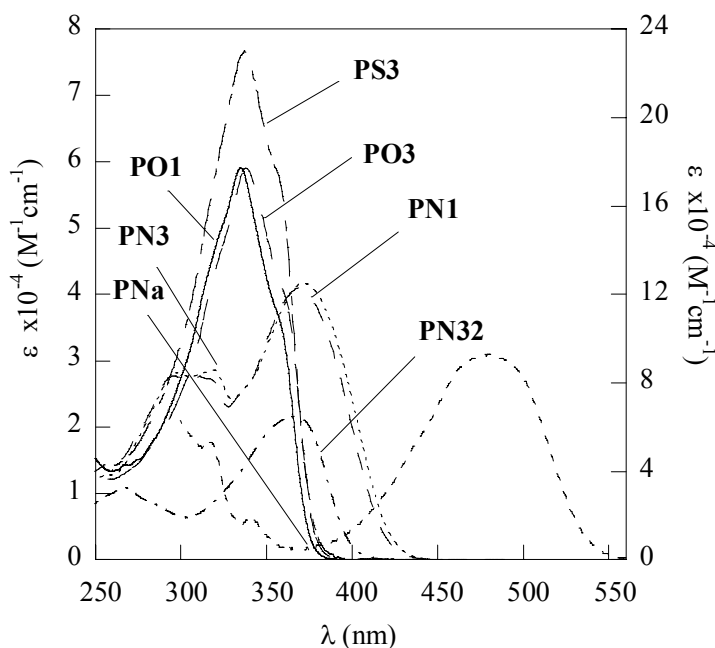


Figure I-1 : Spectres d'absorption des fluorophores dans le chloroforme.

Produit	λ_{abs} [nm]	ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
PO3	338	17,7
PN3	369	12,5
PN32	367	6,5
PO1	335	5,9
PN1	369	4,1
PNa	481	3,1
PS3	340	23,3

Tableau I-1: Propriétés photophysiques des fluorophores modèles dans le chloroforme obtenues par absorption stationnaire.

En plus de la bande large de transfert de charge, une autre bande d'énergie plus élevée est également clairement observée pour les molécules comportant le groupe électrodonneur plus fort, de type NMe_2 (Figure I-1). Cette bande peut être attribuée aux transitions de type π - π^* du système conjugué.^[10] Elle ne peut cependant pas être attribuée à une transition pure mais peut être composée de plusieurs transitions, particulièrement dans le cas des fluorophores composés de "bâtonnets" plus longs. La transition π - π^* apparaît comme une bande distincte située à une énergie plus élevée que la bande de TCI pour des molécules comportant le groupe donneur plus fort (NMe_2). Pour les groupes donneurs plus faibles (OMe , Oalkyle), la bande de TCI est située à une énergie plus élevée, elle recouvre donc partiellement la bande de

transition π - π^* . C'est ainsi que nous avons observé dans le cas des composés **PO1**, **PO3** ou **PS3**, que la bande principale est dissymétrique et composée de deux types de transitions TCI et π - π^* .

L'effet de la longueur de la chaîne phénylacétylène sur la structure du spectre d'absorption peut être examiné en comparant les spectres des fluorophores **PN3** et **PN32**. Nous avons observé que l'énergie de transition de TCI est relativement constante quand la longueur du "bâtonnet" augmente ($\lambda_{\text{max}} = 369$ et 367 nm, respectivement pour les dérivés **PN3** et **PN32**). En revanche, comme nous pouvons le remarquer sur la Figure I-1, l'allongement du système conjugué s'accompagne toujours d'un déplacement bathochrome de la bande de transition π - π^* ($\lambda_{\text{max}} = 270$ et 300 nm, respectivement pour les fluorophores **PN32** et **PN3**). Ceci est dû à l'exaltation de la conjugaison par l'extension du système π en passant de **PN32** à **PN3**. Ces effets ont également été observés pour des composés similaires des séries de $\text{CH}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}\equiv\text{C})_n(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NO}_2$ en faisant varier n .^[10]

La nature du système π conjugué a également des effets sur les spectres d'absorption. Dans le cas du composé **PNa**, un déplacement de 100 nm vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport au dérivé **PN1** est lié à l'extension de la délocalisation des électrons π dans le fluorophore à base d'anthracène.

Nous pouvons également remarquer que la forme et la position du spectre d'absorption du composé **PN3** sont comparables avec celles du dérivé **PN1**. Les coefficients d'absorption molaires mesurés pour le composé **PN3** sont quasiment trois fois plus importants que pour le composé **PN1**. Le même comportement a été observé avec les dérivés **PO3** et **PO1**. Ces effets nous conduisent à penser que les trois "bâtonnets" dans les dérivés **PN3** ou **PO3** sont quasi-indépendants et que l'interaction entre eux est très faible. On peut donc considérer que l'état excité n'est localisé que sur un seul bras fluorescent.

Ces fluorophores présentent donc des propriétés intéressantes en absorption avec des bandes larges caractéristiques des composés de type transfert de charge intramoléculaire ainsi que des coefficients d'absorption molaires importants. Nous avons ensuite étudié leurs propriétés par fluorescence stationnaire.

I.3.1.2 Résultats obtenus par spectroscopie de fluorescence stationnaire

La Figure I-2 montre les spectres d'émission des fluorophores enregistrés dans le chloroforme. Les valeurs du maximum de la bande d'émission et du rendement quantique de fluorescence sont rassemblées dans le Tableau I-2.

Tous ces composés présentent une bande d'émission large et intense à partir de l'état excité de transfert de charge, avec des rendements quantiques variant de $0,56$ à $0,78$ pour les oxydes de phosphine. Le sulfure de phosphine **PS3** a un rendement quantique légèrement plus faible ($0,41$) et présente une bande d'émission quasi superposable avec celle de **PO3**. Ce même effet avait déjà été observé par spectroscopie d'absorption.

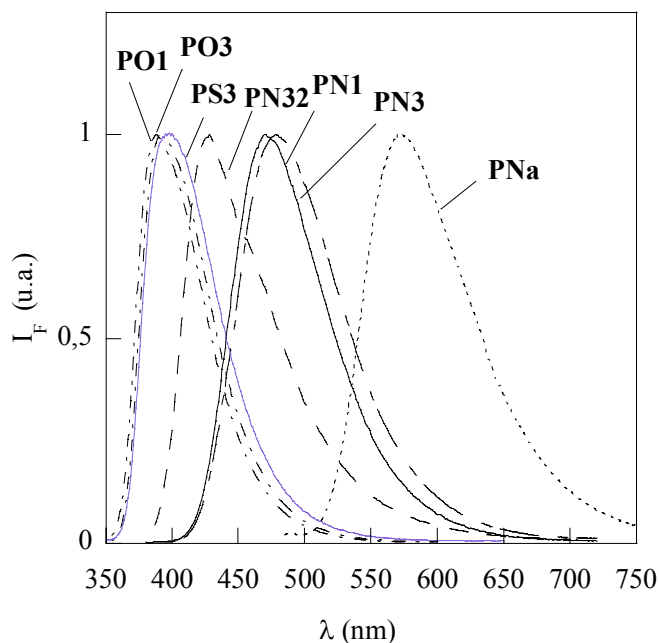


Figure I-2 : Spectres de fluorescence des fluorophores dans le chloroforme.

	PO3	PN3	PN32	PO1	PN1	PNa	PS3
λ_{em} [nm]	392	478	428	388	471	573	395
Φ_F	0,77	0,56	0,58	0,76	0,66	0,78	0,41

Tableau I-2 : Longueurs d'onde du maximum d'émission et rendements quantiques de fluorescence des fluorophores dans le chloroforme.

La position de la bande d'émission des oxydes de phosphine dépend à la fois de la nature du groupement donneur et de la longueur de la chaîne conjuguée. Les mêmes comportements qu'en absorption ont également été observés en fluorescence. Comme prévu, un déplacement bathochrome est observé en augmentant le pouvoir donneur du groupe donneur ($\lambda_{em} = 388$ nm pour **PO1** et $\lambda_{em} = 471$ nm pour **PN1**). Le spectre de fluorescence du dérivé **PN32** présente un maximum à 428 nm, soit un déplacement de 50 nm vers le bleu par rapport à celui du **PN3** dû à la diminution de la longueur de la chaîne π conjuguée. Ces effets sont plus prononcés en émission qu'en absorption. Cette observation est conforme avec une exaltation du moment dipolaire à l'état excité.

Il est intéressant de noter par ailleurs que la position de la bande d'émission et le rendement quantique de fluorescence sont comparables entre les oxydes de phosphine mono- et trisubstitués, contenant le même groupe donneur. Ceci permet de confirmer que l'interaction entre les "bâtonnets" fluorescents dans une molécule trisubstituée est négligeable.

Etude du solvatochromisme

Le “solvatochromisme” est l’effet de changement d’énergie de spectres d’absorption ou de fluorescence avec la polarité de solvant. Cet effet provient de la stabilisation plus ou moins importante selon la nature du solvant de l’état fondamental ou de l’état excité du soluté.^[21] Des déplacements vers les grandes longueurs d’onde (bathochrome) ou vers les courtes longueurs d’onde (hypsochrome) de la position des spectres avec la polarité croissante du solvant sont appelés respectivement solvatochromisme positif ou négatif.

Lorsqu’une molécule de soluté absorbe un photon, son nuage électronique est perturbé. Du fait que la transition électronique est très courte ($\approx 10^{-15}$ s), au cours de l’absorption, les molécules de solvant n’ont pas le temps de se réorienter mais une redistribution des électrons a lieu, d’où une variation quasi instantanée du moment dipolaire. Les molécules de solvant se trouvent donc dans une conformation hors équilibre autour du soluté. Si la durée de vie de l’état excité est suffisamment longue, les molécules de solvant vont se réorienter vers une configuration plus stable. De la même façon, lors de l’émission d’un photon de fluorescence, le soluté retrouve son moment dipolaire fondamental sans changement de la configuration du solvant. Le même phénomène de réorganisation du solvant a lieu autour de l’état fondamental.

Les fluorophores de type transfert de charge intramoléculaire photoinduit possèdent normalement un moment dipolaire à l’état excité plus important que celui à l’état fondamental. Le Schéma I-10 montre l’origine du déplacement de Stokes de la fluorescence ainsi que du déplacement vers le rouge du spectre de fluorescence pour des composés ayant un moment dipolaire à l’état excité plus élevé qu’à l’état fondamental, dans des solvants de polarité croissante. Plus le solvant est polaire, plus le niveau d’énergie de l’état excité relaxé est bas, et plus le déplacement bathochrome du spectre de fluorescence est important. Ces fluorophores subissent alors un solvatochromisme positif.

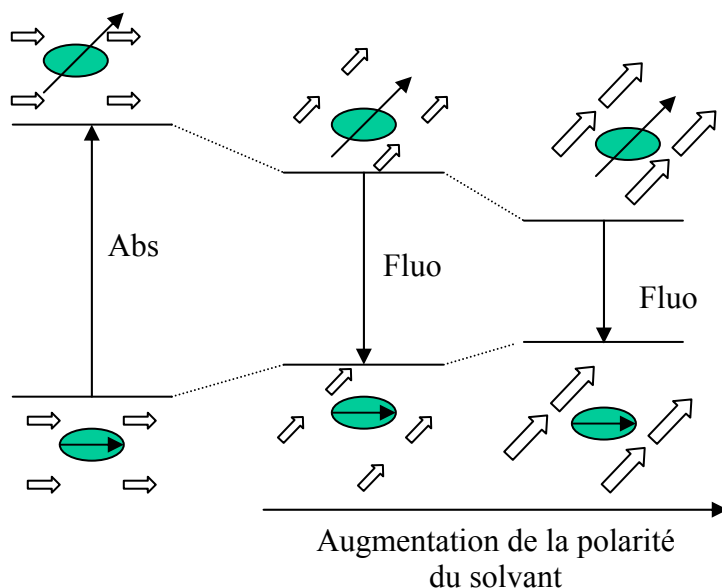


Schéma I-10 : Effet de solvatochromisme positif ($\mu_e > \mu_g$).

Les positions du maximum des spectres d'absorption et de fluorescence dans des solvants de différentes polarités pour les composés étudiés sont rassemblées dans le Tableau I-3.

Composé		Solvant						
		C ₆ H ₁₂	Dioxane	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	DMSO	EtOH	CH ₃ CN
	f	-0,001	0,021	0,149	0,219	0,265	0,290	0,306
PO3	λ_{abs} [nm]	335	336	338	338	338	336	334
	λ_{em} [nm]	366	379	392	406	443	418	428
	Φ_F	0,78	0,89	0,77	0,73	0,71	0,86	0,79
PN3	λ_{abs} [nm]	364	369	370	373	-nd-	-nd-	-nd-
	λ_{em} [nm]	409	464	478	518	-nd-	-nd-	-nd-
	Φ_F	-nd-	0,56	0,57	0,63	-nd-	-nd-	-nd-
PN32	λ_{abs} [nm]	364	359	367	364	371	366	362
	λ_{em} [nm]	374	418	428	463	529	502	516
	Φ_F	0,46	0,43	0,58	0,44	0,06	0,07	0,04
PO1	λ_{abs} [nm]	333	333	335	334	336	333	331
	λ_{em} [nm]	364	374	388	402	434	412	422
	Φ_F	0,77	0,97	0,76	0,78	0,75	0,81	0,94
PN1	λ_{abs} [nm]	363	367	369	370	377	367	367
	λ_{em} [nm]	399	459	471	511	615	579	600
	Φ_F	0,73	0,73	0,66	0,69	0,04	0,10	0,07
PNa	λ_{abs} [nm]	-nd-	480	481	489	501	479	485
	λ_{em} [nm]	-nd-	567	570	603	690	633	665
	Φ_F	-nd-	0,60	0,78	0,51	0,03	0,48	0,08
PS3	λ_{abs} [nm]	338	338	340	339	341	-nd-	337
	λ_{em} [nm]	370	383	395	409	447	-nd-	434
	Φ_F	0,05	0,16	0,41	0,47	0,60	-nd-	0,60

-nd- solubilité insuffisante. Précision sur les Φ_F à 15 % près.

Tableau I-3 : Etude du solvatochromisme des fluorophores.

Les études en absorption ont montré que la bande d'absorption des fluorophores ne varie que très peu avec la polarité du solvant. En revanche, tous les chromophores présentent un comportement solvatochrome positif très important en fluorescence. L'augmentation de la polarité induit un déplacement bathochrome vers les longueurs d'onde plus élevées ainsi qu'un élargissement de la bande d'émission. Comme l'illustre la Figure I-3, le maximum de la bande d'émission de **PN1** se situe entre 399 nm et 615 nm, suivant la nature du solvant employé. Ce comportement traduit une plus grande stabilisation de l'état excité que de l'état fondamental par le solvant et démontre que tous les fluorophores étudiés subissent une augmentation du moment dipolaire lors de l'excitation. Ces caractéristiques, liées au phénomène de transfert de charge photoinduit, ont été observées pour des molécules de type

donneur-accepteur similaires.^[5,11] Afin d'évaluer le moment dipolaire de l'état de transfert de charge de ces fluorophores, nous avons effectué une étude du solvatochromisme des fluorophores.

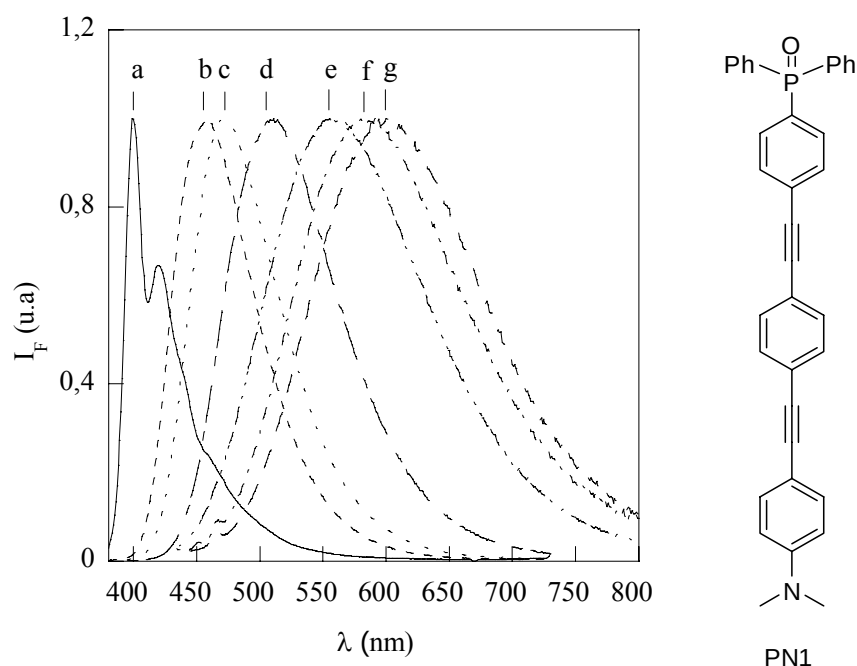


Figure I-3 : Spectres de fluorescence corrigés ($\lambda_{exc} = 370$ nm) du dérivé PN1 dans des solvants de polarité croissante : a. Cyclohexane, b. Dioxane, c. $CHCl_3$, d. CH_2Cl_2 , e. EtOH, f. CH_3CN , g. DMSO.

Suivant l'équation de Lippert et Mataga,^[22] le déplacement de Stokes peut être relié à la différence de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité :

$$\Delta\nu = \nu_{abs} - \nu_{flu} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \Delta f + \text{const} \quad \text{Eq. I-1}$$

$$\text{avec } \Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad \text{Eq. I-2}$$

où a est le rayon de la cavité d'Onsager du soluté, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, Δf la polarisabilité orientationnelle du solvant, ϵ sa constante diélectrique statique et n son indice de réfraction.

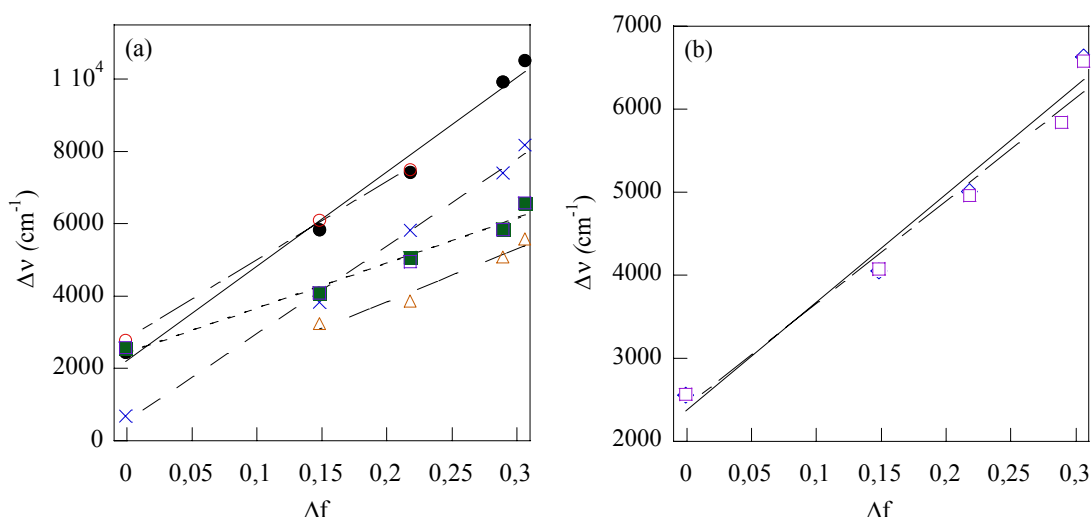
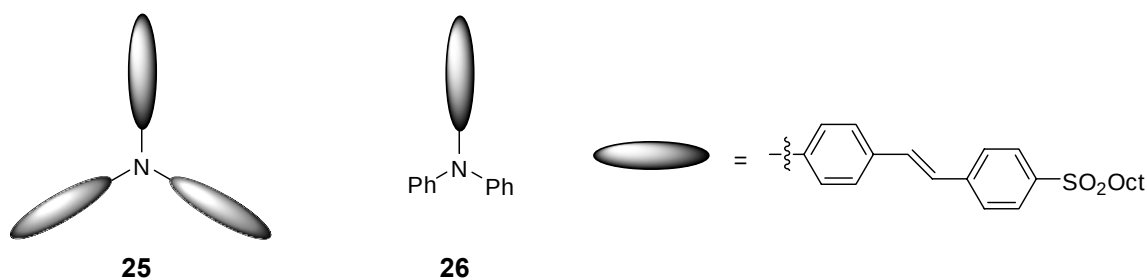


Figure I-4 : Corrélation entre le paramètre Δf et le déplacement de Stokes pour les composés (a) $\square$ (PO3) $\circ$ (PN3) $\times$ (PN32) $\blacksquare$ (PO1) $\bullet$ (PN1) $\triangle$ (PNa) et (b) $\square$ (PO3) et $\diamond$ (PS3).

A partir des données du Tableau I-3, la corrélation entre le déplacement de Stokes et la polarisabilité orientationnelle pour différents solvants est tracée dans la Figure I-4. Une bonne corrélation linéaire entre le déplacement de Stokes et le paramètre Δf est obtenue pour ces composés. La pente de la droite augmente avec le pouvoir donneur du substituant D et l'exaltation du moment dipolaire à l'état excité est plus importante. La pente est la même pour les composés contenant le même groupement donneur (comparaison entre **PO3** et **PO1**, **PN3** et **PN1**). Ceci peut être expliqué par le fait que l'état excité est de même nature dans le cas de la molécule à trois bras fluorescents que dans celui à un seul; autrement dit, l'état excité se délocalise sur un seul bras. Le même comportement a été observé avec les molécules dérivées de la triphénylamine **25** et **26** comportant plusieurs bras fluorescents par Katan *et al.*^[23] L'étude du solvatochromisme montre en effet une même valeur de pente pour les composés monosubstitué **26** ou trisubstitué **25**.



Il est à noter que la pente est également la même pour le composé **PN32** que pour le composé **PN3**. Ceci est lié à une même séparation de charge entre le “bâtonnet” long et le “bâtonnet” court. Pour le dérivé **PNa**, la pente est plus petite et ceci peut être expliqué par une délocalisation de charge à l'état excité due à la présence de la fonction anthracène.

En ce qui concerne l'influence de la nature du groupement accepteur, la Figure I-4 montre le déplacement de Stokes des composés **PO3** et **PS3**. Les pentes sont presque identiques pour

les dérivés **PS3** et **PO3**. Ceci signifie que le transfert de charge photoinduit est aussi efficace dans le cas de l'accepteur P=S que dans le cas du P=O.

Par ailleurs, la théorie du solvatochromisme utilisée ne permet pas une mesure directe de l'exaltation du moment dipolaire puisque cette valeur dépend essentiellement de la détermination du rayon d'Onsager (a) de la cavité sphérique à l'intérieur de laquelle se trouve une molécule de soluté. Dans le cas des molécules de type "bâtonnet", la détermination du rayon (a) en utilisant la distance entre le groupe donneur et l'accepteur peut conduire à des valeurs surestimées. Nous avons donc utilisé le modèle de la cavité ellipsoïdale, qui nous a semblé plus adapté à la géométrie des molécules modèles.^[21] Les variations du moment dipolaire des différents fluorophores sont données dans le Tableau I-4. Même si ces valeurs restent surestimées à cause des différentes approximations, elles permettent néanmoins la prédiction de la présence de forts moments dipolaires à l'état excité des composés modèles. Ces valeurs sont ainsi comparables avec celles de molécules composées d'un ou de trois "bâtonnets" similaires contenant les fonctions phénylène-vinylène.^[23] Une valeur de l'exaltation du moment dipolaire de 14 D a été obtenue pour ces molécules, elle est proche de celle obtenue pour le dérivé **PN32**. D'une manière générale, l'ensemble de ces résultats démontre clairement les caractéristiques du transfert de charge intramoléculaire efficace à l'état excité des fluorophores.

Composé	PO3	PN3	PN32	PO1	PN1	PNa
$\Delta\mu / D$	15	20	15	15	22	12

Tableau I-4 : Exaltation du moment dipolaire des fluorophores.

En ce qui concerne les rendements quantiques de fluorescence dans des solvants de différentes polarités (Tableau I-3), les fluorophores ne se comportent pas de la même façon suivant la nature des groupes donneur et accepteur. Dans le cas d'oxydes de phosphine, les rendements quantiques de fluorescence des composés **PO1** et **PO3** ne varient pratiquement pas en fonction de la polarité du solvant employé. En revanche, ceux des composés **PN1**, **PN3** et **PNa** diminuent rapidement pour les solvants polaires, tels que le DMSO, l'éthanol ou l'acétonitrile. Dans le cas du sulfure de phosphine **PS3**, une augmentation du rendement quantique de fluorescence est observée avec les solvants plus polaires. Ces différents comportements seront abordés dans la partie consacrée à la fluorescence résolue dans le temps.

I.3.1.3 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

Les calculs théoriques des propriétés électroniques ont été effectués par la méthode ZINDO^[24] par le Dr. Pascal Lacroix au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse. Les valeurs expérimentales et théoriques des spectres d'absorption ont été rassemblées dans le Tableau I-5.

Composé	$\lambda_{\text{abs}}(\text{exp.})$ [nm]	$f(\text{exp.})$	$\lambda_{\text{max}}(\text{cal.})$ [nm]	$f(\text{cal.})$
PO3	338	4,06	315	6,1
PN3	369	2,29	317	6,1
PN32	367	1,49	294	4,1
PO1	335	1,42	312	2,4
PN1	369	0,86	319	2,4
PNa	481	0,61	418	1,43
PS3	340	5,6	nd	nd

exp. : expérimental ; cal. : calculé ; nd : non déterminé

Tableau I-5: Valeurs expérimentales et théoriques de la longueur d'onde d'absorption et de la force d'oscillateur des fluorophores.

La force d'oscillateur de l'absorption $S_0 - S_1$ est un paramètre qui définit l'intensité de la transition. Elle a été calculée pour les fluorophores modèles à partir de la relation suivante :

$$f = 4,315 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad \text{Eq. I-3} \quad [25]$$

$$\text{En première approximation : } f \approx 4,315 \cdot 10^{-9} \varepsilon_{\text{max}} \cdot \Delta\nu_{1/2} \quad \text{Eq. I-4}$$

A l'instar des résultats expérimentaux, le calcul des forces d'oscillateur indique des intensités à peu près trois fois supérieures pour les molécules contenant trois bras. Tous les spectres expérimentaux et calculés présentent de façon dominante une bande d'absorption principale intense de TCI, avec un décalage vers les plus faibles énergies (environ 50 nm) lorsque l'on passe des spectres expérimentaux aux spectres calculés.

Les orbitales frontières ainsi que l'état de transfert de charge associé des dérivés **PO1** et **PN1** sont représentées sur le Schéma I-11. Dans les deux cas, il apparaît un transfert de charge entre les fragments D-C₆H₄-C≡C- et les fragments -C≡C-C₆H₄-P(O)(C₆H₅)₂. Il est plus marqué dans le cas du groupe NMe₂ que dans le cas du groupe OMe, ce qui est en parfait accord avec le pouvoir électrodonneur plus important du groupement diméthylamino. Ceci est également en accord avec ce que nous avons observé en absorption stationnaire de la bande TCI.

Les valeurs de l'exaltation du moment dipolaire $\Delta\mu$ sont également déterminées pour les composés **PN1** et **PO1** par le calcul ZINDO, et sont respectivement égales à 17 D et 10 D. Bien que ces valeurs soient plus faibles que celles trouvées expérimentalement (22 D et 15 D pour **PN1** et **PO1**), elles marquent clairement un transfert de charge à l'état excité plus important dans le cas du groupe donneur NMe₂.

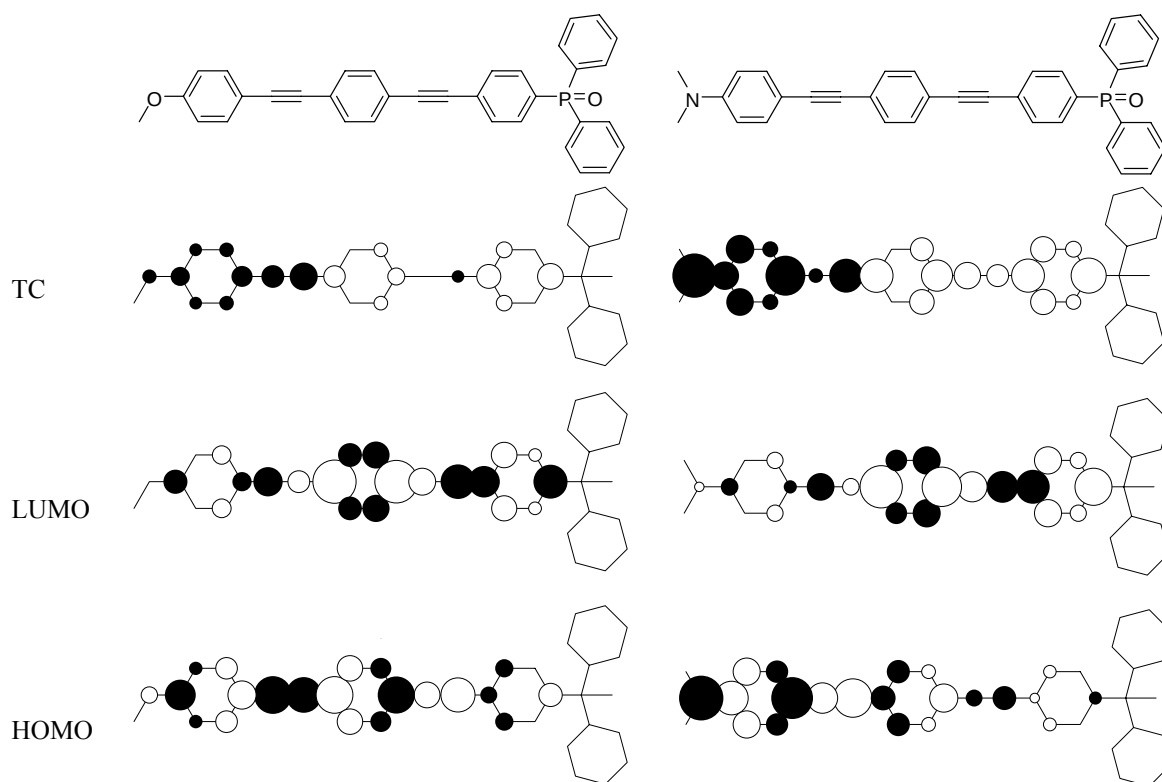


Schéma I-11 : Orbitales de PO1 (gauche) et de PN1 (droite).

Ces résultats présentent donc une corrélation satisfaisante entre le calcul d'orbitales moléculaires et le modèle expérimental. Cependant, les résultats numériques des simulations montrent des décalages face aux valeurs expérimentales. En effet, les calculs sont faits sur des molécules isolées et ne tiennent pas compte de l'influence de l'environnement comme le solvant. En revanche, la hiérarchie est bien respectée et on peut voir une corrélation satisfaisante des tendances des valeurs du maximum d'absorption et de la force d'oscillateur.

I.3.1.4 Résultats obtenus en fluorescence résolue dans le temps

Les déclins de fluorescence des fluorophores modèles ont été enregistrés dans différents solvants. Dans un premier temps, nous voulions comparer le comportement émissif de différents fluorophores dans le même solvant. La Figure I-5 illustre les déclins de fluorescence des composés modèles obtenus dans le chloroforme. Les déclins obtenus sont monoexponentiels. L'ajustement numérique des déclins permet d'accéder aux durées de vie présentées dans le Tableau I-6. Les déclins monoexponentiels des fluorophores étudiés confirment la présence d'un seul état émissif. Nos résultats sont en accord avec les études sur des motifs poly(phénylacétylène), pour lesquels une durée de vie monoexponentielle a été également observée.^[26,27] Ceci exclut également la présence de plusieurs conformations de l'état excité des fluorophores dues à la rotation libre de la fonction phényle.

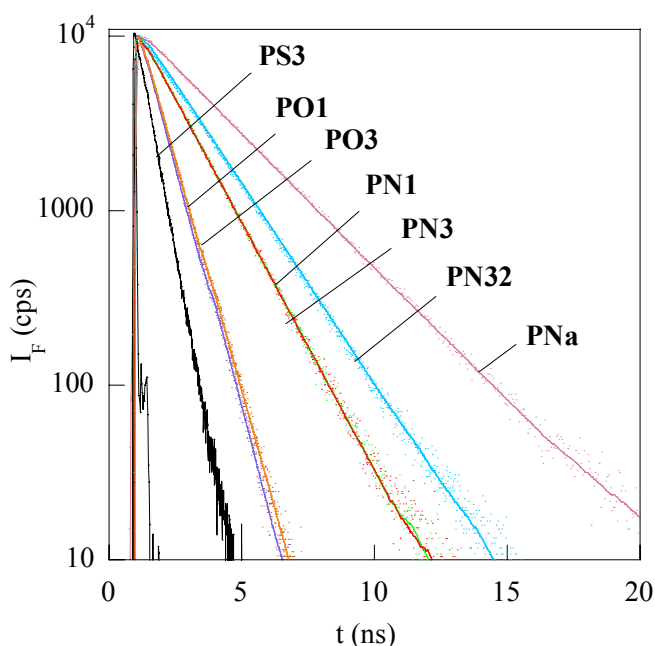


Figure I-5 : Superposition des déclin de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) des fluorophores modèles dans le chloroforme.

Les constantes de vitesse radiatives et non radiatives de l'état singulet fluorescent sont calculées à partir des valeurs du rendement quantique et de la durée de vie de fluorescence obtenues dans chaque solvant au maximum de l'émission par les relations classiques :

$$k_r = \frac{\Phi}{\tau} \quad \text{Eq. I-5} \quad k_{nr} = \frac{1 - \Phi}{\tau} \quad \text{Eq. I-6}$$

Les constantes k_r et k_{nr} sont pratiquement égales, respectivement, pour les oxydes de phosphine **PO3**, **PO1** et **PN3**, **PN1**. Ceci confirme à nouveau notre hypothèse que l'interaction entre les "bâtonnets" dans une molécule à trois bras fluorescents est nulle ou très faible et que l'état excité se délocalise sur un seul bras fluorescent.

Composé	Φ_F	τ [ns]	$k_r [10^8 \text{ s}^{-1}]$	$k_{nr} [10^8 \text{ s}^{-1}]$
PO3	0,77	0,74	10,41	3,11
PN3	0,56	1,52	3,68	2,89
PN32	0,58	1,88	3,09	2,23
PO1	0,76	0,78	9,74	3,08
PN1	0,66	1,52	4,34	2,24
PNa	0,78	2,81	2,78	0,78

Tableau I-6: Paramètres photophysiques des fluorophores modèles dans le chloroforme.

Dans un deuxième temps, l'effet de polarité du solvant sur la durée de vie de fluorescence des fluorophores a été examiné. Nous voulions, d'une part étudier les constantes radiatives et

non radiatives de **PN1** et **PO1**, afin d'expliquer les comportements différents de rendements quantiques de fluorescence de ces deux séries d'oxydes de phosphine. D'autre part, nous souhaitons aborder les comportements des dérivés **PO3** et **PS3** afin de comparer les propriétés engendrées par les groupements P=O et P=S.

Le Tableau I-7 présente les rendements quantiques, les durées de vie de fluorescence et les constantes radiatives et non radiatives correspondantes pour des dérivés **PO1** et **PN1** dans différents solvants.

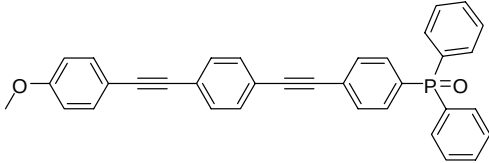
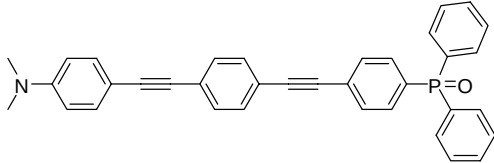
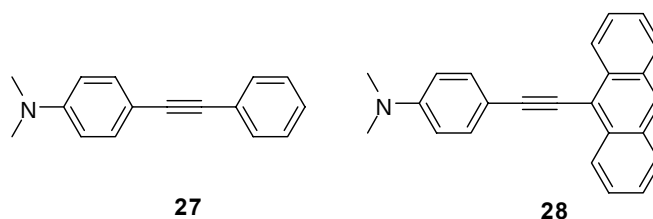
PO1					PN1			
								
Solvant	Φ_F	τ /ns	$k_r/10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}/10^8 \text{ s}^{-1}$	Φ_F	τ /ns	$k_r/10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}/10^8 \text{ s}^{-1}$
Cyclohexane	0,77	0,63	12,22	3,65	0,76	0,87	8,74	2,76
Dioxane	0,92	0,73	12,60	1,10	0,73	1,43	5,10	1,89
CHCl ₃	0,76	0,78	9,74	3,08	0,66	1,52	4,34	2,24
CH ₂ Cl ₂	0,78	0,87	8,97	2,53	0,69	2,12	3,25	1,46
DMSO	0,75	1,17	6,41	2,14	0,06	0,42	1,43	22,38
EtOH	0,81	1,03	7,86	1,84	0,18	0,76	2,37	10,79
CH ₃ CN	0,89	1,13	7,88	0,97	0,11	0,61	1,80	14,59

Tableau I-7 : Propriétés photophysiques des fluorophores PO1 et PN1 dans des solvants de différentes polarités.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le rendement quantique de fluorescence du dérivé **PN1** ne varie que très peu dans les solvants peu polaires, mais diminue rapidement dans les solvants plus polaires. Ce comportement particulier n'a pas été observé pour le composé **PO1**.^[1] Cet effet a déjà été observé dans le cas des fluorophores de type PCT comportant des groupes NMe₂ **27** et **28**.^[28,29]



Alors que la constante radiative du dérivé **PN1** ne varie pratiquement pas, la constante non radiative augmente très vite dans les solvants polaires. La diminution du rendement quantique dans ces solvants peut être expliquée par des interactions spécifiques du groupe NMe₂ avec le solvant polaire, qui favorisent la recombinaison de charge à l'état excité et conduit à la désexcitation non radiative.

La même étude a été effectuée dans le but de comparer les propriétés photophysiques de l'oxyde de phosphine **PO3** et du sulfure de phosphine **PS3**. Les paramètres photophysiques des composés **PO3** et **PS3** sont résumés dans le Tableau I-8.

PO3 $\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \right)_3\text{P}=\text{O}$					PS3 $\left(\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \right)_3\text{P}=\text{S}$			
Solvant	Φ_F	τ /ns	$k_r/10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}/10^8 \text{ s}^{-1}$	Φ_F	τ /ns	$k_r/10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}/10^8 \text{ s}^{-1}$
Cyclohexane	0,78	0,58	13	3,8	0,05	nd		
Dioxane	0,89	0,69	13	1,6	0,16	nd		
CHCl ₃	0,77	0,74	10	3,1	0,41	0,49	8,4	12,1
CH ₂ Cl ₂	0,73	0,85	8,6	3,2	0,47	0,62	7,6	8,6
DMSO	0,71	1,24	5,7	2,3	0,60	1,23*	4,9	3,3
CH ₃ CN	0,79	1,14	6,9	1,8	0,60	1,08	5,6	3,7

* Présence d'une composante minoritaire à 35 ps. R = O(CH₂)₃COOEt

Tableau I-8 : Propriétés photophysiques des composés PO3 et PS3 dans des solvants de différentes polarités.

Notons que les rendements quantiques de fluorescence du dérivé soufré **PS3** sont légèrement plus faibles que ceux obtenus dans le cas du composé **PO3**. Le rendement quantique du composé **PS3** augmente avec la polarité du solvant, ce qui n'avait pas été observé dans le cas du dérivé **PO3**. Notre interprétation de ce comportement du rendement quantique du composé **PS3** repose sur l'évolution de ses constantes radiatives et non radiatives. Les constantes radiatives de ces deux composés sont comparables. En revanche, les constantes non radiatives du composé **PS3** sont plus importantes que celles du dérivé **PO3**. De plus, cette constante diminue avec la polarité croissante du solvant. L'interaction avec le solvant apolaire du groupement P=S favorise donc la désactivation non radiative du composé **PS3**, ce qui n'est pas observé pour le composé **PO3**.

Les études photophysiques par absorption et fluorescence ont mis en évidence les potentialités des oxydes et sulfure de phosphine, avec des rendements quantiques de fluorescence importants et un transfert de charge efficace à l'état excité. Les effets de la nature du groupement donneur, de la longueur de la chaîne π conjuguée ainsi que du nombre de bras fluorescents ont été étudiés. Par la suite, nous avons étudié les propriétés en optique non linéaire des oxydes de phosphine ainsi que l'influence de la structure de ces molécules sur l'efficacité en optique non linéaire.

I.3.2 Propriétés en optique non linéaire du deuxième ordre des oxydes de phosphine

I.3.2.1 Introduction à l'optique non linéaire du deuxième ordre

Depuis l'expérience historique de Franken en 1961, mettant en évidence le doublement de fréquence d'un faisceau laser au travers d'un cristal de quartz, l'optique non linéaire reste toujours un domaine d'actualité. Le champ de ses applications est aussi divers dans le domaine des télécommunications optiques que dans le traitement et le stockage de l'information.^[30]

Lorsqu'un atome ou une molécule est soumis à une onde électromagnétique qui crée un champ local E , l'interaction entre le champ électrique et la distribution de charges induit une variation non linéaire du dipôle avec le champ électrique local E . Ce dipôle induit s'exprime sous la forme d'un développement en série en fonction du champ électrique :

$$\mu_i = \mu_{0i} + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad \text{Eq. I-7}$$

où α_{ij} est le tenseur de polarisabilité linéaire, β_{ijk} et γ_{ijkl} sont respectivement les tenseurs d'hyperpolarisabilités non linéaire quadratique et cubique. Les indices $i, j, k, \dots$ se rapportent au système de coordonnées moléculaires.

De même, sous l'action d'un champ extérieur E , la polarisation induite macroscopique P (dipôle induit par unité de volume) en milieu condensé peut être développée sous la forme :

$$P_i = P_{0i} + \chi_{ij}^{(1)}E_j + \chi_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \chi_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l + \dots \quad \text{Eq. I-8}$$

où les termes $\chi^{(i)}$, tenseurs de rang i , sont appelés susceptibilités du $i^{\text{ème}}$ ordre. Les indices $I, J, K, \dots$ se rapportent au système de coordonnées du matériau.

Les termes des tenseurs $\beta_{ijk}, \gamma_{ijkl} \dots$ sont beaucoup plus faibles que le terme du tenseur α_{ij} à l'échelle moléculaire. D'une façon analogue, à l'échelle macroscopique, les termes des tenseurs $\chi_{ijk}^{(n)}$ ($n \geq 2$) sont beaucoup plus faibles que ceux de $\chi_{ij}^{(1)}$. Ils peuvent donc être négligés dans une première approche. C'est l'approximation de l'optique linéaire pour laquelle le moment dipolaire et la polarisation induite sont proportionnels au champ électrique incident. Cette approximation est valable pour des champs électriques de faible intensité (par exemple, les champs associés aux lampes spectrales ou au rayonnement solaire). Pour des champs plus intenses (sources laser), on peut avoir accès aux termes suivants du développement.

L'optique non-linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes du deuxième et troisième ordre qu'un matériau subit sous l'action d'une onde électromagnétique. La génération du second harmonique (GSH) est un effet qui permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le milieu non linéaire considéré (Schéma I-12). En considérant un champ sinusoïdal de la forme $E = E_0 \cos \omega t$, l'équation I-7, en se limitant au second ordre, s'écrit alors :

$$\mu_i = \mu_{0i} + \alpha_{ij} E_0 \cos \omega t + \beta_{ijk} \frac{1}{2} E_0^2 (1 + \cos 2\omega t) \quad \text{Eq. I-9}$$

Ce terme de polarisation est à l'origine d'une émission d'un rayonnement de fréquence 2ω .

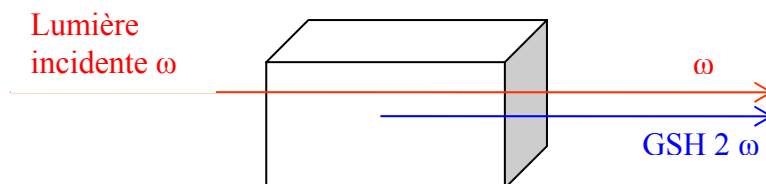


Schéma I-12 : Génération du second harmonique

Les matériaux organiques sont apparus assez rapidement comme très prometteurs dans ce domaine.^[31] Pour qu'une molécule soit active en optique non linéaire (ONL), elle doit avoir une polarisabilité élevée. Ses électrons doivent être fortement délocalisés (par exemple les électrons π dans une molécule organique conjuguée). L'effet est encore plus important pour les molécules à fort transfert de charge intramoléculaire dans lesquelles il y a un groupement électrodonneur et un groupement électroattracteur interagissant à travers un système π conjugué.^[32,33] Ce sont des molécules de type "push-pull", dont la structure la plus simple est présentée dans le Schéma I-13.

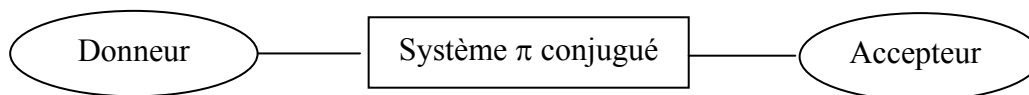


Schéma I-13 : Molécule à forte hyperpolarisabilité β .

Les matériaux organiques sont intéressants en raison principalement de leur facilité de mise en œuvre et de la possibilité de concevoir des matériaux multifonctionnels. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux propriétés ONL des molécules de type "push-pull", composées du groupe accepteur de type $P=O$ et des groupes donneurs de type $-OMe$ ou $-NMe_2$ reliés par une chaîne phénylacétylène. Nous avons également étudié l'influence de la force du groupe donneur ainsi que de la longueur de la chaîne conjuguée sur l'efficacité ONL de cette série de molécules.

Afin de déterminer expérimentalement la projection de β sur μ des oxydes de phosphine modèles en solution, nous avons utilisé la technique « Electric Field Induced Second Harmonic » (second harmonique induit par un champ statique ou EFISH).

I.3.2.2 Mesure EFISH du produit $\mu\beta$ et mesure du moment dipolaire

I.3.2.2.1 Mesure EFISH

La mesure EFISH (voir partie expérimentale IV.2.5) permet de remonter à la valeur du produit $\mu\beta$, le produit de la projection du tenseur de l'hyperpolarisabilité quadratique β sur la direction du moment dipolaire μ . Ceci nécessite des mesures avec des solutions à différentes concentrations du composé étudié.

La mesure du produit $\mu\beta$ se fait par la détermination de $\chi^{(3)}(x)$, valeur de la susceptibilité du troisième ordre pour une fraction massique x du soluté (Eq. I-10).

$$\chi^{(3)}(x) = \chi^{(3)}(0) + x\chi^{(3)*} \text{ avec } \chi^{(3)*} \propto N \left(\gamma + \frac{1}{5} \frac{\mu \cdot \beta}{kT} \right) \quad \text{Eq. I-10}$$

où $\chi^{(3)*}$ est la susceptibilité du troisième ordre intrinsèque du soluté

N est le nombre d'Avogadro

γ est l'hyperpolarisabilité cubique du soluté (généralement faible)

β est l'hyperpolarisabilité quadratique du soluté

Deux solutions de concentrations différentes de chaque composé ainsi que de la référence MNA (2-méthyl-4-nitroaniline) dans le chloroforme sont préparées et la valeur $\chi^{(3)}$ de ces solutions est mesurée. $\chi^{(3)*}$ est donnée par la valeur de la pente de la droite de $\chi^{(3)} = f(x)$.

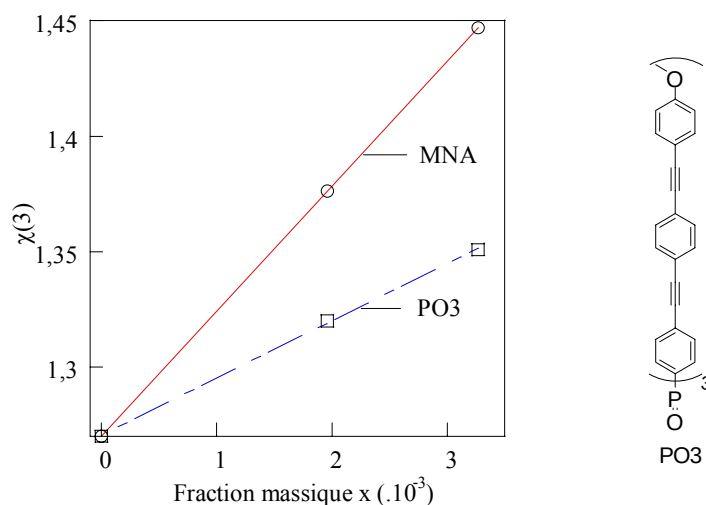


Figure I-6 : Coefficient macroscopique non linéaire des composés PO3 et MNA.

Une fois la valeur de $\chi^{(3)*}$ obtenue, le produit $\mu\beta$ du soluté est déterminé grâce à une comparaison avec la valeur obtenue pour le MNA par application de l'équation I-11.

$$\mu\beta = (\mu\beta)_{\text{MNA}} \frac{\chi^{(3)*}}{\chi^{(3)*}_{\text{MNA}}} \frac{M}{M_{\text{MNA}}} \quad \text{Eq. I-11}$$

où M et M_{MNA} sont respectivement les masses molaires du soluté et du MNA.

I.3.2.2.2 Mesure du moment dipolaire

Le moment dipolaire a été déterminé en utilisant le modèle de Guggenheim (équation I-12) en mesurant la constante diélectrique et l'indice de réfraction de la solution de fluorophore dans CHCl_3 .^[34]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N\mu^2}{9kT} C \quad \text{eq. I-12}$$

où ε est la constance diélectrique de la solution, n son indice de réfraction, N le nombre d'Avogadro, μ le moment dipolaire, k la constante Boltzmann, C la concentration de fluorophore dans CHCl_3 .

En traçant $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ en fonction de la concentration de fluorophore, nous obtenons une droite dont la pente permet de calculer le moment dipolaire. Les valeurs du moment dipolaire obtenues sont rassemblées dans le Tableau I-9.

I.3.2.3 Résultats obtenus par mesure EFISH et par modélisation moléculaire

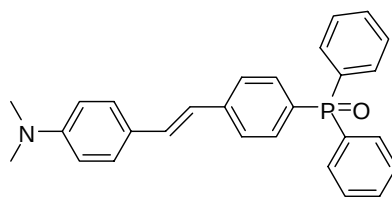
Comme l'EFISH nous donne le produit scalaire $\mu\beta$, avec la mesure indépendante du moment dipolaire μ , il est possible de déterminer la projection du vecteur d'hyperpolarisabilité β_{vec} (noté β pour simplifier) sur la direction du moment dipolaire. Le Tableau I-9 regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux : la valeur du moment dipolaire μ de l'état fondamental et la projection β du tenseur d'hyperpolarisabilité sur le moment dipolaire, ainsi que les résultats obtenus par la modélisation moléculaire.

Composé	μ (D)	$\beta_{\text{exp.}}$ (10^{-30} esu)	$\beta_{\text{cal.}}$ (10^{-30} esu)
PO3	5,1	40	15
PN3	7,1	67	22
PN32	6,0	46	
PO1	4,2	24	45
PN1	4,8	51	84

Tableau I-9 : Valeurs expérimentales et théoriques du moment dipolaire μ et de l'hyperpolarisabilité β .

I.3.2.3.1 Discussion des résultats expérimentaux

Les valeurs de β des oxydes de phosphine substitués par des fonctions phénylacétylène sont du même ordre de grandeur que celle décrite pour le dérivé **29** composé des fonctions phénylène-vinylène ($\beta(0) = 31 \cdot 10^{-30}$ esu).^[35]



29

Les résultats expérimentaux présentés dans le Tableau I-9 permettent de mettre en évidence les effets de la force du groupe donneur et de l'allongement de la chaîne conjuguée sur les propriétés optiques des composés modèles. En effet, ces résultats montrent que la valeur de β est plus grande pour le groupement le plus donneur de type diméthylamino que pour celui de type méthoxy. Ce comportement a été également observé dans le cas du composé $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-D}$ étudié par Stiegman *et al.*^[3]; en remplaçant le groupement OMe par un groupement NMe_2 , la valeur de β varie de 14 à 46 (10^{-30} esu). Cette augmentation de β illustre l'influence de la force du groupe donneur aussi bien dans les molécules à trois bras (**PO3**, **PN3**) que dans celles à un seul bras (**PO1**, **PN1**). Comme prévu, la même tendance a été observée pour la valeur du moment dipolaire μ .

Le composé **PN32** présente des valeurs de μ et de β plus faibles comparées à celles du composé **PN3**. Ceci peut être expliqué par la présence de la chaîne conjuguée plus courte entre les groupements donneur et accepteur dans le cas du dérivé **PN32**. La valeur de β pour le composé **PN32** reste comparable avec ce qui a été trouvé pour le composé analogue constitué du 4,4'-diméthylamino-nitro-diphénylacétylène^[3] (46×10^{-30} esu).

Expérimentalement, le rapport de μ et β pour les molécules tridimensionnelles et unidimensionnelles se trouve compris entre 1,2 et 1,7. Théoriquement, la relation entre les deux types de molécules peut être donnée par les expressions suivantes :^[36]

$$\mu_3 = 3\mu_1 \cos\theta \quad \text{Eq. I-13}$$

$$\beta_3 = 3\beta_1 \cos\theta \quad \text{Eq. I-14}$$

où les indices 1 et 3 correspondent respectivement, à une molécule à un bras et une molécule à trois bras, θ étant l'angle entre chaque bras et l'axe de symétrie C_3 . μ_3 et β_3 sont dans la direction de l'axe C_3 , alors que μ_1 et β_1 sont dans la direction de l'axe de molécule.

Par optimisation de la géométrie par MOPAC avec l'hamiltonien AM1 pour les chromophores à trois bras, nous pouvons déterminer un angle de 104° entre deux bras et un angle de 66° d'un bras avec l'axe C_3 . La somme vectorielle des trois vecteurs β donne un vecteur dont le module vaut $1,22 \beta$. Le rapport β_3/β_1 vaut donc 1,22. Cette modélisation est compatible avec les résultats expérimentaux obtenus pour β par EFISH pour les composés **PO1** et **PO3** ainsi que pour les dérivés **PN1** et **PN3** compte tenu de l'erreur expérimentale.

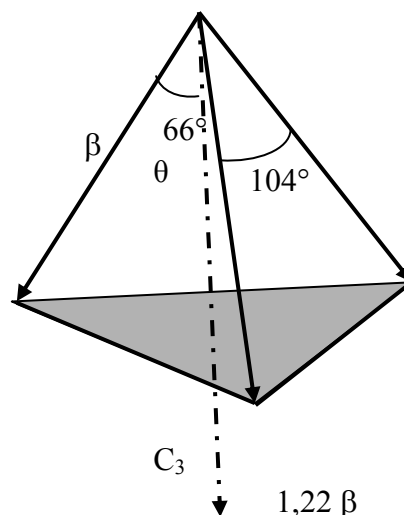


Schéma I-14 : Modèle des composés comportant trois bras.

I.3.2.3.2 Comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs obtenues par la méthode ZINDO

Les calculs théoriques par la méthode ZINDO permettent également de déterminer les valeurs de l'hyperpolarisabilité β . La comparaison entre des valeurs expérimentales et théoriques de β sera discutée pour les systèmes comportant trois et un seul "bâtonnet".

Réponses ONL des composés contenant un bras PN1 et PO1

Dans toutes les molécules conjuguées unidimensionnelles avec des substituants de type donneur-accepteur, un modèle quantique simple, le modèle à deux niveaux (l'état fondamental et le premier état excité) permet de relier l'hyperpolarisabilité quadratique β et le caractère de transfert de charge intramoléculaire selon l'expression suivante :^[37]

$$\beta = \frac{3e^2 \hbar f \Delta\mu}{2mE^3} \times \frac{E^4}{(E^2 - (2\hbar\omega)^2)(E^2 - (\hbar\omega)^2)} \quad \text{Eq. I-15}$$

où $\Delta\mu$ est la différence de moment dipolaire entre le niveau fondamental et le premier niveau excité de la molécule, E et f sont, respectivement, l'énergie et la force d'oscillateur associées à cette même transition, ω est la fréquence du laser utilisé pour la mesure.

Le calcul de β par la méthode ZINDO a montré que dans le cas des composés **PO1** et **PN1**, la transition de plus basse énergie est très intense (valeur de la force d'oscillateur f importante) et peut être considérée comme dominante dans la description des propriétés ONL. Elle se décrit essentiellement comme l'excitation HOMO $\rightarrow$ LUMO (89 % de la transition pour **PO1**, et 83 % pour **PN1**). D'une manière approximative, la connaissance du transfert de charge induit par l'excitation HOMO-LUMO peut donner une vision qualitative de la réponse ONL de ces composés. Avec ces approximations, les valeurs de $\Delta\mu$, f et E permettent de trouver théoriquement des valeurs de β de 43 et 84×10^{-30} esu pour **PO1** et **PN1** respectivement. Ces valeurs de β calculées sont plus grandes comparées à celles trouvées expérimentalement (24 et 51×10^{-30} esu). En revanche, il est connu que l'approximation du modèle à deux niveaux conduit toujours à des incertitudes de l'hyperpolarisabilité moléculaire.^[38] De plus, la réponse linéaire ou non linéaire à un champ électrique extérieur n'est pas nécessairement due à la seule réponse électronique. En effet, les vibrations moléculaires et les variations des différents états électroniques peuvent apporter une contribution importante. De tels effets ne sont pas pris en compte dans les calculs de structures électroniques qui supposent des noyaux totalement immobiles. Les valeurs expérimentales et celles calculées sont en accord sur le fait que le groupe donneur le plus fort (diméthylamino) induit un transfert de charge et, en conséquence, une hyperpolarisabilité plus élevée.

Réponses ONL des composés contenant trois bras PN3 et PO3

Considérons le modèle unidimensionnel suivant l'axe de symétrie C_3 . La projection de la différence de moment dipolaire ($\Delta\mu$) associée aux deux transitions dégénérées est responsable des propriétés ONL des molécules **PN3** et **PO3**. Cette approximation conduit à des valeurs théoriques de l'hyperpolarisabilité respectivement de 15 et 22×10^{-30} esu pour les composés **PO3** et **PN3**. Ces valeurs sont nettement plus faibles que celles trouvées expérimentalement (42 et 67×10^{-30} esu), puisqu'elles sont calculées à partir du modèle simplifié dans lequel on suppose que $\beta \equiv \beta_{zzz}$. Nous n'avons pas tenu compte de la contribution des composants β_{zzx} et β_{zyy} . Contrairement au cas des molécules unidimensionnelles **PN1** et **PO1**, ces résultats nous conduisent à supposer que le modèle simple de transfert de charge ne convient plus à ces systèmes de chromophores à trois bras.

Les nouveaux oxydes de phosphine substitués par des fonctions phénylacétylène présentent des propriétés intéressantes en optique non linéaire. Une étude complète de l'influence de la structure des chromophores a été réalisée par la mesure EFISH ainsi que par les calculs d'orbitales moléculaires par la méthode ZINDO. Nous nous sommes intéressés ensuite aux propriétés d'absorption à deux photons de cette famille de molécules.

I.3.3 Etude de la fluorescence par absorption à deux photons des oxydes de phosphine fluorescents

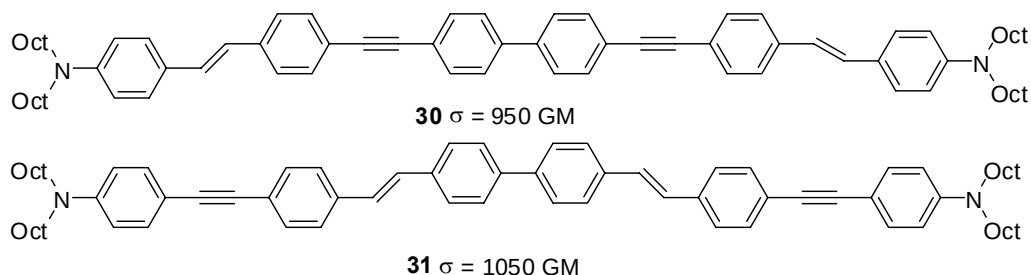
I.3.3.1 Introduction à l'absorption à deux photons

L'absorption à deux photons (ADP) consiste en l'absorption simultanée de deux photons de même fréquence ω ou de fréquences différentes ω_1 et ω_2 . La molécule se trouve alors dans son état excité d'énergie égale à la somme des énergies des deux photons incidents (2ω ou $\omega_1 + \omega_2$). La probabilité du processus d'absorption à deux photons est plus faible en comparaison à l'absorption à un photon, d'où la nécessité d'utiliser une source lumineuse suffisamment intense. En effet, ce processus a été prédit par M. Göppert-Mayer en 1931 lors de sa description théorique de l'absorption à deux quanta, mais il n'a pu être vérifié expérimentalement que 30 ans plus tard par W. Kaiser avec le développement de lasers.^[39] L'efficacité de l'ADP d'une molécule est quantifiée par une section efficace σ . Cette grandeur est exprimée en $\text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ ou en Göppert-Mayer (GM) où $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$.

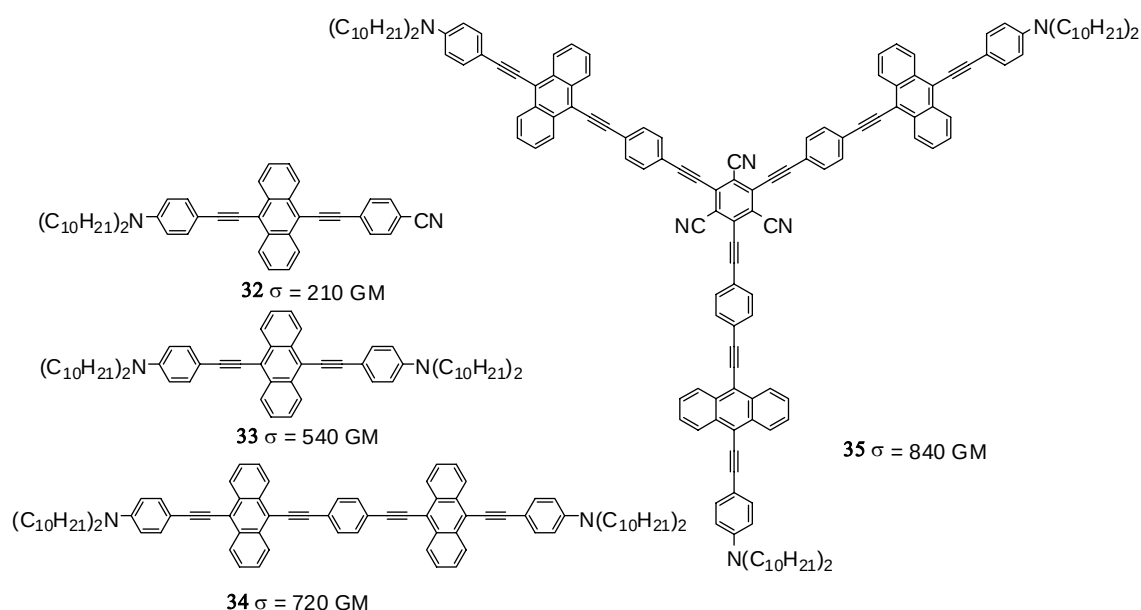
Les techniques spectroscopiques utilisant le phénomène d'absorption multiphotonique ont été très récemment développées pour de nombreuses applications dans divers secteurs tels que le stockage de données optiques, la microfabrication, la thérapie photodynamique et l'imagerie fluorescente par absorption à deux photons.^[40,41,42] Les composés les plus étudiés sont des dipôles de type donneur-pont-accepteur (D- π -A), des quadripôles de type donneur-

pont-donneur (D- π -D), des octupôles et des dendrimères.^[14,43,44] De nombreux travaux ont ainsi été effectués dans le but de moduler et d'améliorer l'efficacité de chromophores à base de phénylacétylène.^[14,45,46] Voici quelques exemples de ces chromophores.

Blanchard-Desce *et al.* ont décrit la synthèse de nouveaux fluorophores "push-push" **30** et **31** à base de noyaux de fluorène ou biphényle, fonctionnalisés avec des groupements amines *via* des motifs mixtes phénylène-vinylène et phénylacétylène préparés par des couplages Sonogashira et des réactions de Wittig-Horner.^[45]

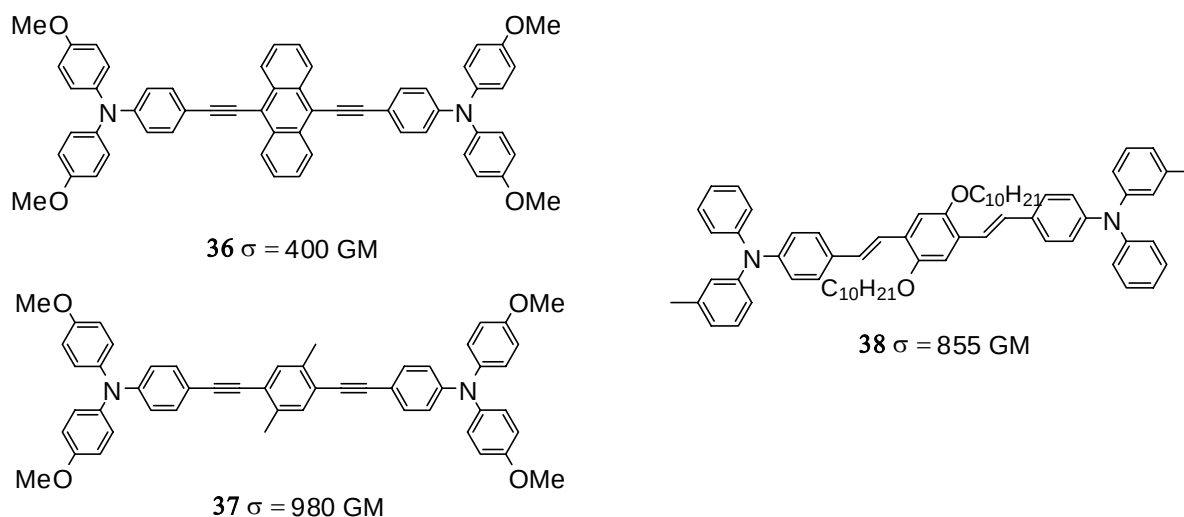


Tous ces fluorophores présentent des bandes d'absorption intenses entre 350 et 450 nm et des rendements quantiques de fluorescence importants. En particulier, les sections efficaces pour l'absorption à deux photons de ces composés se trouvent parmi les plus élevées dans les systèmes conjugués du type quadripôle ou octupôle et de systèmes de masse comparable.



Le groupe de Yang s'est intéressé à une famille de dérivés de l'anthracène substitués avec des groupes donneurs (N(alkyle)_2) et /ou accepteurs (CN) (**32-35**).^[14] Ils ont étudié l'influence de la longueur de la chaîne conjuguée et celle des structures moléculaires (dipôle, quadripôle, ou octupôle) sur l'efficacité de l'absorption à deux photons en mesurant la section efficace σ . Ces travaux ont montré que c'est la structure quadripolaire qui présente la valeur de σ/Masse la plus importante.

Ces travaux ont été suivis par ceux de Strehmel *et al.*^[46] sur des structures similaires, dans le but de comparer l'effet d'un centre anthracène avec celui d'un centre xylène. La mesure de σ montre que l'incorporation de la partie accepteur de l'anthracène (**36**) ne permet pas d'optimiser l'efficacité de ce système par rapport au petit noyau de xylène (**37**). En revanche, la valeur de la section efficace σ du composé **37** est trouvée comparable à celle de la structure phénylène-vinylène correspondante (**38**), ce qui indique une efficacité similaire entre les fonctions phénylacétylène et phénylène-vinylène.



I.3.3.2 Absorption à deux photons des oxydes de phosphine fluorescents

Les mesures de la fluorescence par absorption à deux photons des oxydes de phosphine ont été effectuées dans le groupe du Dr. Blanchard-Desce afin de comparer les propriétés des composés contenant un seul bras (structure dipolaire) avec celles des dérivés contenant trois bras (structure octupolaire).

La section efficace d'absorption à deux photons des oxydes de phosphine a été déterminée dans le chloroforme avec une concentration de 10^{-4} M. La valeur de la section efficace a été calculée en fonction de celle de la référence (la fluorescéine en solution de NaOH 1M) pour chaque longueur d'onde de 700 à 1000 nm. La fluorescence par absorption à deux photons de la référence et de l'échantillon à la même longueur d'onde d'excitation a été mesurée. La section efficace d'ADP a été calculée à partir de celle de la référence par la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_r \frac{S_e \Phi_r C_r n_r}{S_r \Phi_e C_e n_e} \quad \text{Eq. I-16}$$

où les indices e et r indiquent respectivement les valeurs pour l'échantillon mesuré et pour la référence (fluorescéine), S est l'intégrale de l'intensité de fluorescence excitée à deux photons, Φ est le rendement quantique de fluorescence, C et n sont respectivement la concentration et l'indice de réfraction de la solution.

Les spectres d'absorption à deux photons superposés avec ceux à un photon des produits **PO1** et **PO3** sont présentés sur la Figure I-7. Les propriétés d'absorption à deux photons des

chromophores sont présentées dans le Tableau I-10. Nous ne pouvons pas atteindre le maximum d'absorption à deux photons pour les composés **PO1** et **PO3** puisque leurs spectres sont trop déplacés vers le bleu par rapport au faisceau laser d'excitation (700-1000 nm). Nous pouvons remarquer que les spectres d'absorption à un photon et à deux photons des composés **PO3** et **PO1** sont relativement similaires.

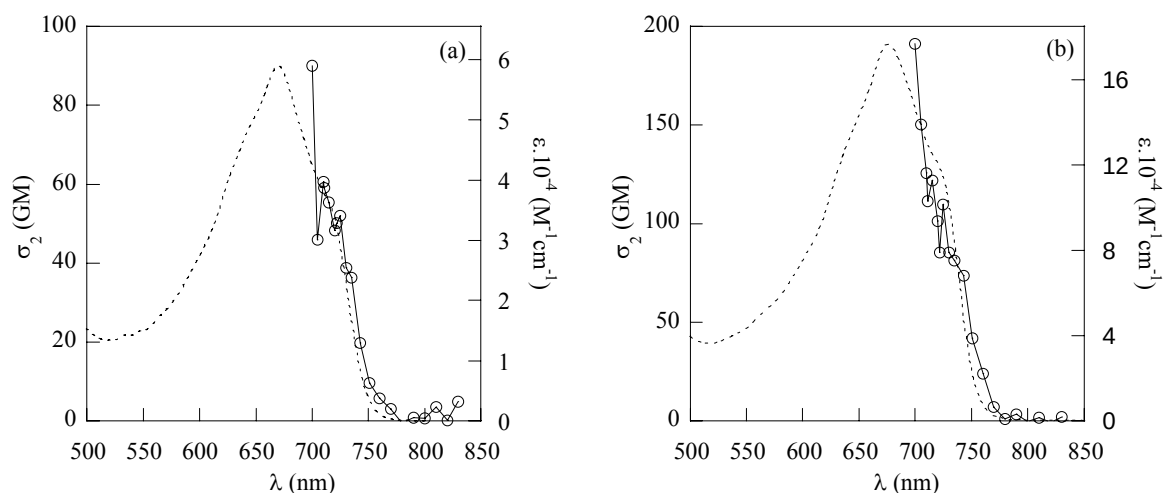


Figure I-7 : Spectres d'absorption à un photon (en pointillés) et spectres d'excitation à deux photons des oxydes de phosphine (a) PO1 et (b) PO3 dans le chloroforme.

La Figure I-8 présente les spectres d'absorption à deux photons des produits **PN1** et **PN3**. Les spectres d'absorption à un photon des composés **PN1** et **PN3** subissent un déplacement bathochrome par rapport aux composés **PO1** et **PO3**, les maxima d'absorption à deux photons ont donc pu être déterminés. Un léger décalage du maximum de l'absorption à deux photons par rapport à l'absorption à un photon a été observé.

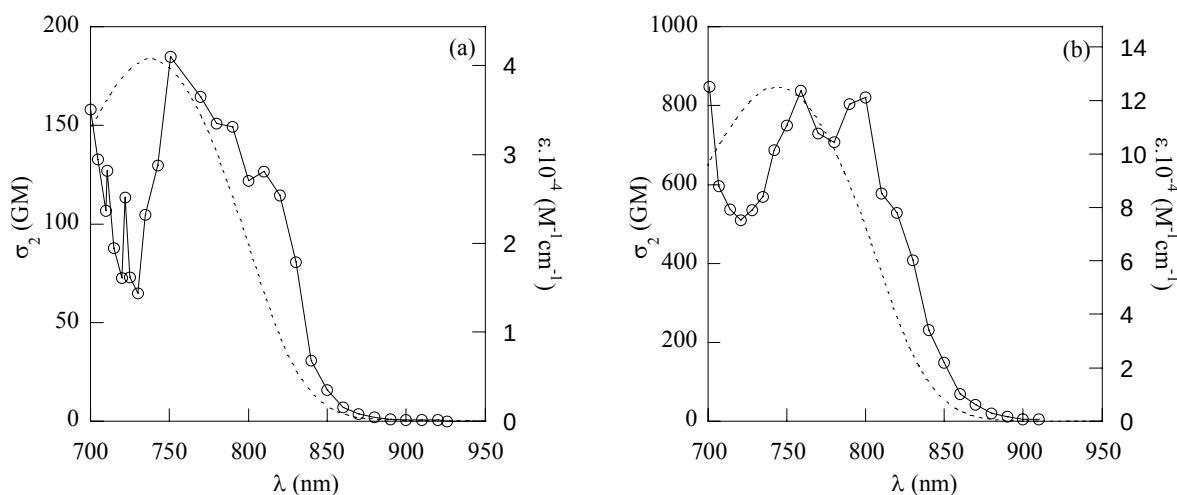
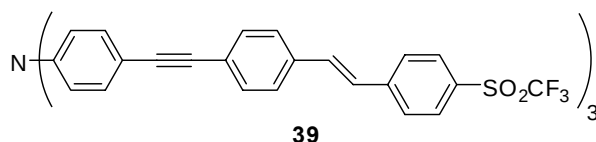


Figure I-8 : Spectres d'absorption à un photon (en pointillés) et spectres d'excitation à deux photons des oxydes de phosphine (a) PN1 et (b) PN3 dans le chloroforme.

Composé	$2\lambda_{\text{max}}^{\text{1 photon}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ADP}}$ (nm)	σ_2 [GM] à 705 nm	σ_2 [GM] à $\lambda_{\text{max}}^{\text{ADP}}$
PO1	670	< 705	46	-
PO3	676	< 705	150	-
PN1	738	~ 780	130	180
PN3	688	~ 790	600	840

Tableau I-10 : Propriétés ADP des composés PO1, PO3, PN1 et PN3 dans le chloroforme.

Ces valeurs de section efficace d'ADP respectivement de 180 et 840 GM sont comparables à celles des systèmes dipôle ou octupôle similaires à base de phénylacétylène (32-35) étudiés par Yang *et al.*^[14] Elles sont, par ailleurs, légèrement plus faibles que celle du composé 39 contenant des doubles liaisons du dérivé de la triphénylamine ($\sigma \approx 1000$ GM).^[13] En revanche, la fonction phénylacétylène présente l'avantage d'être photostable par rapport à la fonction phénylène-vinylène.



Effet du groupement donneur (OMe, NMe₂) sur les propriétés d'ADP

Le changement du groupement donneur de NMe₂ par OMe induit un déplacement bathochrome des spectres d'ADP, comme nous l'avons remarqué dans le cas de l'absorption à un photon. L'augmentation de la capacité de transfert de charge intramoléculaire pour le groupement donneur plus fort NMe₂ s'accompagne également d'une exaltation de l'ADP, que ce soit dans le cas du dipôle ou dans le cas de l'octupôle.

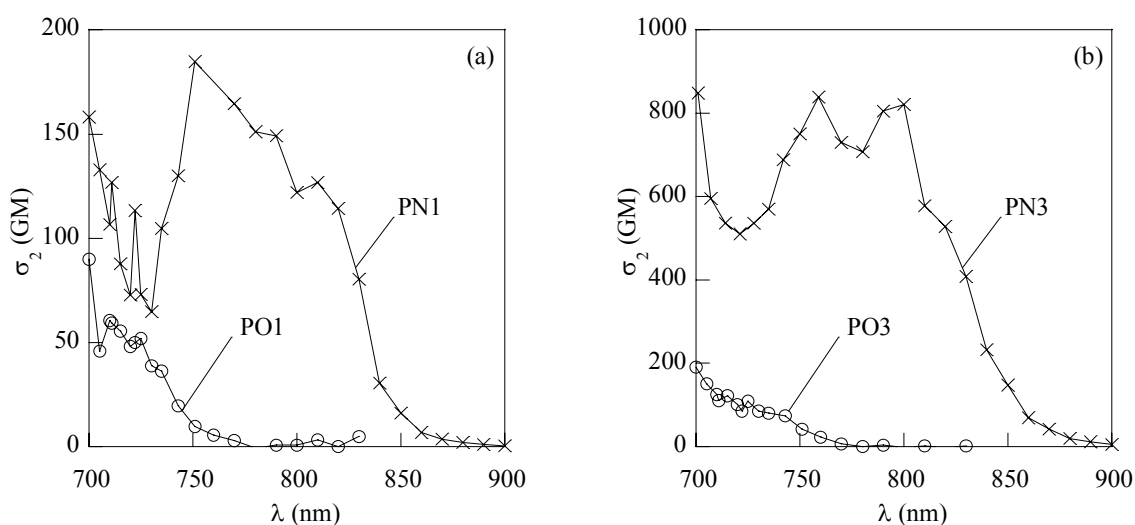
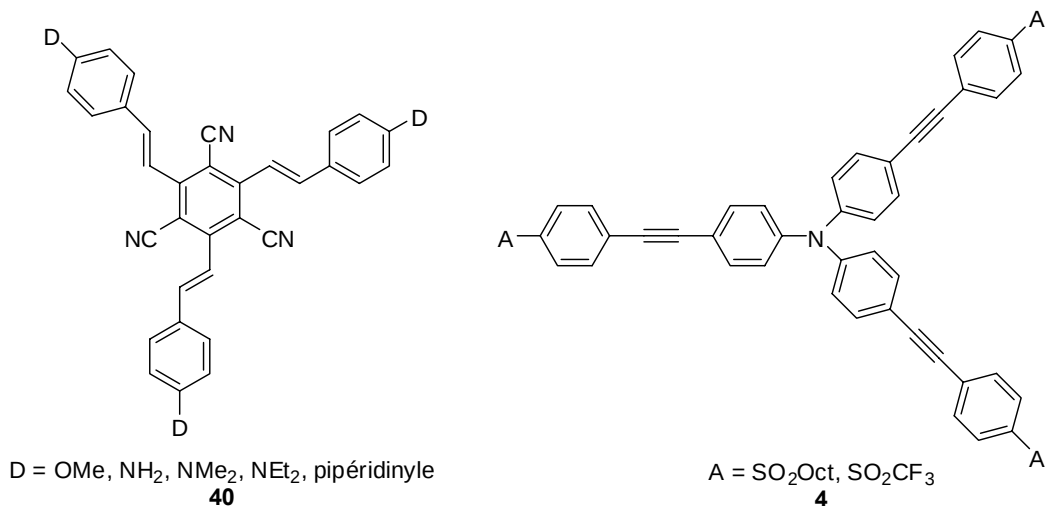


Figure I-9 : Spectres ADP des oxydes de phosphine PO1 et PN1 (a) et PO3 et PN3 (b) dans le chloroforme.

Ce comportement de la section efficace avec la nature du substituant est parfaitement en accord avec d'autres types de chromophores décrits dans la littérature. Les études concernant la variation de la section efficace d'ADP en fonction de la force du donneur (**40**)^[47,48] ou de la force de l'accepteur (**4**)^[13] ont été réalisées par différentes équipes. La valeur de la section efficace d'ADP de ces composés est d'autant plus importante que la force du donneur ou de l'accepteur est élevée. Les spectres d'ADP subissent également un déplacement bathochrome.



Effet de la structure dipôle ou octupôle

Les composés substitués par trois “bâtonnets” présentent une section efficace nettement plus élevée que ceux substitués par un seul. L'effet est plus remarqué lors du passage de **PN1** à **PN3** que dans le cas de **PO1** à **PO3**. La section efficace normalisée par nombre de “bâtonnets” est présentée sur la Figure I-10.

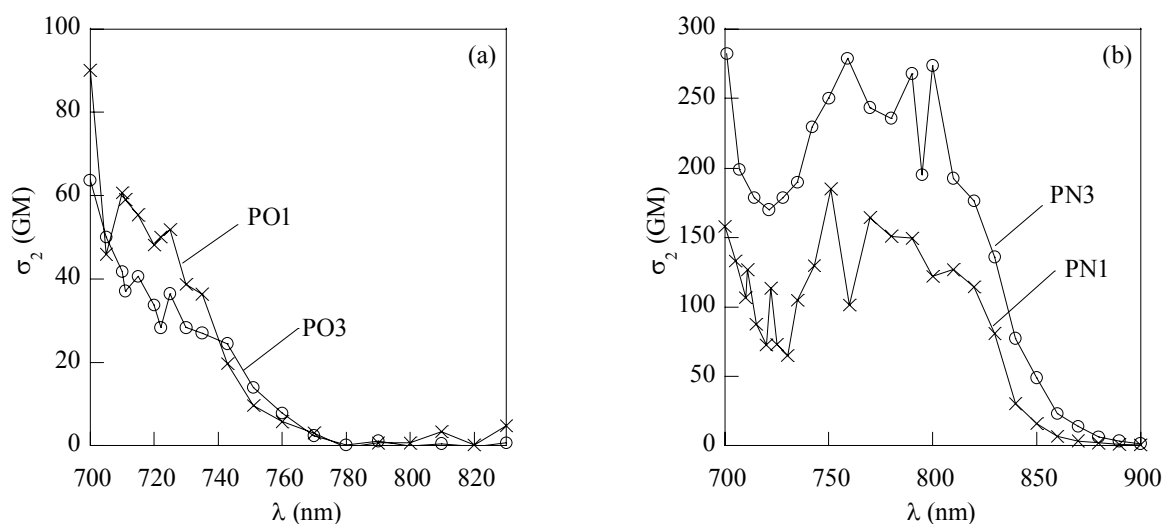
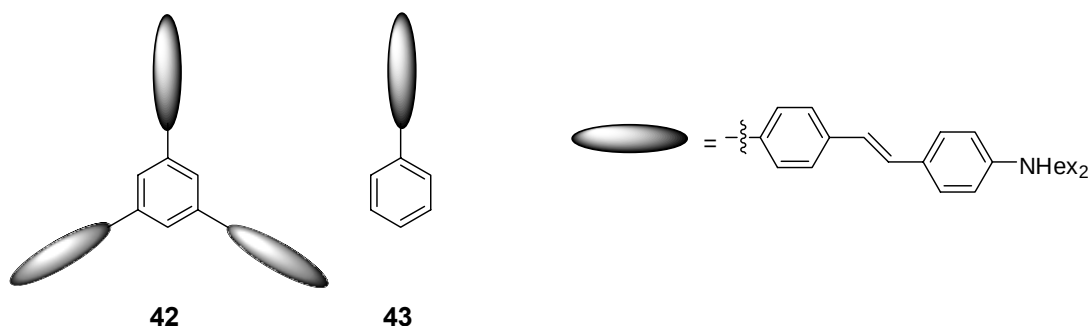


Figure I-10 : Spectres d'ADP par chromophore des fluorophores (a) PO1, PO3 et (b) PN1, PN3.

Celle-ci montre que la réponse d'ADP est approximativement proportionnelle au nombre de chromophores dans le cas des composés **PO1** et **PO3**. En effet, la section efficace

normalisée par branche du composé **PO3** correspond à celle du composé monosubstitué **PO1**. L'augmentation du nombre de chromophores n'a donc pas d'influence sur la valeur de la section efficace par chromophore dans le cas des dérivés **PO1** et **PO3**. Ceci montre que l'interaction entre les trois chromophores dans le composé octupôle **PO3** est très faible, autrement dit, les trois branches dans le composé octupôle sont quasi indépendantes, ce que nous avons déjà observé précédemment. Ce phénomène a été observé dans les composés dérivés du triphénylbenzène comme les composés **42** et **43**, pour lesquels l'interaction entre des chromophores est négligeable pour la réponse en ADP.^[49]



Par ailleurs, le passage du dipôle **PN1** à l'octupôle **PN3** conduit à une augmentation de la section efficace par chromophore. Ce phénomène accompagné par un décalage entre les spectres d'ADP et d'absorption à un photon montre donc un couplage excitonique entre les chromophores du composé **PN3**. Ce phénomène est également tout à fait en accord avec les observations du groupe de Blanchard-Desce dans le cas des dérivés de la triphénylamine.^[23]

CONCLUSION

Cette étude avait pour objectif de synthétiser des fluorophores de type oxyde et sulfure de phosphine et d'évaluer leurs propriétés photophysiques pour la réalisation de nouveaux matériaux optiques.

Nous avons réussi à synthétiser de nouveaux fluorophores à base d'oxyde et de sulfure de phosphine contenant différents groupes donneurs (méthoxy et diméthylamino) avec de bons rendements.

L'ensemble de nos études nous a permis de confirmer les potentialités des deux familles d'oxydes et de sulfure de phosphine fluorescents. Ces fluorophores montrent des valeurs élevées des rendements quantiques de fluorescence et des coefficients d'absorption molaire. Les études de solvatochromisme confirment le fort caractère de transfert de charge intramoléculaire de l'ensemble de ces fluorophores. Les propriétés photophysiques de ces fluorophores sont fortement influencées par la nature du groupe donneur et par la longueur et la nature du système π -conjugué. Il est intéressant de noter que les propriétés photophysiques des fluorophores à trois bras et ceux à un seul bras sont très similaires. Un tel comportement peut être interprété par le fait que l'état excité est localisé sur un seul des trois bras dans les composés à trois bras fluorescents.

En ce qui concerne l'aspect optique non-linéaire, l'expérience EFISH a été effectuée pour mesurer les hyperpolarisabilités moléculaires du deuxième ordre des fluorophores. Les résultats expérimentaux permettent de montrer qu'il est possible, en jouant sur le caractère donneur aussi bien que sur la longueur de la chaîne conjuguée, de moduler la valeur de β . Nous avons observé que le chromophore à trois bras conduit à une valeur de β plus importante, pour un même groupe donneur. Par rapport à d'autres molécules analogues décrites dans la littérature, les oxydes de phosphine substitués par des fonctions phénylacétylène présentent des valeurs de β satisfaisantes avec une bonne transparence dans la région visible et une bonne photostabilité.

Les propriétés d'absorption à deux photons des oxydes de phosphine fluorescents ont également été étudiées. Une étude complète de l'efficacité d'ADP en fonction de la structure (dipôle, octupôle) ou de la nature du groupement donneur (OMe, NMe₂) a été réalisée. Cette nouvelle famille de molécules, qui n'a jamais été étudiée précédemment, montre des valeurs significatives de la section efficace d'ADP ($\sigma(\text{PN3}) = 840 \text{ GM}$).

Ces fluorophores modèles, avec leurs propriétés photophysiques remarquables, nous ont semblé extrêmement intéressants en vue de leur sensibilité pour la détection de métaux lourds par fluorescence. Les méthodologies de synthèse convergentes et efficaces de ces fluorophores pourraient être appliquées à la synthèse d'autres produits analogues. Nous nous sommes alors intéressés à la synthèse de chélates constitués de deux groupements oxydes ou

sulfures de phosphine afin d'obtenir des systèmes sélectifs pour la détection de cations. Pour le choix du groupe donneur, bien que les oxydes de phosphine comportant un groupe donneur du type NMe_2 soient plus performants en termes de transfert de charge intramoléculaire, leurs rendements quantiques de fluorescence diminuent énormément dans les solvants polaires utilisés pour la détection de métaux. Pour ces raisons, dans la suite de ce travail, nous avons utilisé les fluorophores contenant le groupement donneur du type Oalkyle, dont le rendement quantique reste important et constant avec la polarité du solvant.

Références bibliographiques

- [1] R. Metivier, R. Amengual, I. Leray, V. Michelet and J.-P. Genet, *"Novel Fluorophores: Efficient Synthesis and Photophysical Properties"*, Org. Lett., **2004**, 6, 739-742.
- [2] J. R. Lakowicz, *"Spectroscopie de fluorescence "*, New York (N.Y.) Kluwer Academic/Plenum **1999**.
- [3] L. T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken and C. W. Spangler, *"Experimental Investigations of Organic Molecular Nonlinear Optical Polarizabilities. 2. A Study of Conjugation Dependences"*, J. Phys. Chem., **1991**, 95, 10643-10652.
- [4] M. Biswas, P. Nguyen, T. B. Marder and L. R. Khundkar, *"Unusual Size Dependence of Nonradiative Charge Recombination Rates in Acetylene-Bridged Compounds"*, J. Phys. Chem. A, **1997**, 101, 1689-1695.
- [5] Y. Hirata, T. Okada and T. Nomoto, *"Photoinduced Intramolecular Charge Separation of p-N,N-dimethylamino-p'cyano-diphenylacetylene in Polar Solvents"*, Chem. Phys. Lett., **1997**, 278, 133-138.
- [6] A. Amini and A. Harriman, *"Intramolecular Charge Transfer in 4-cyano-(40-methylthio)diphenylacetylene"*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2003**, 5, 1344 - 1351.
- [7] B. M. Herbert Meier, Heinz Kolshorn, *"Red- and Blue-Shifts in Oligo(1,4-phenyleneethynylene)s Having Terminal Donor-Acceptor Substitutions"*, Eur. J. Org. Chem., **2004**, 1033-1042.
- [8] R. Chinchilla and C. Najera, *"The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry"*, Chem. Rev., **2007**, 107, 874-922.
- [9] A. E. Stiegman, V. M. Miskowski, J. W. Perry and D. R. Coulter, *"A Series of Donor-acceptor Molecules of the Form $NH_2(C_6H_4)(C\equiv C)_n(C_6H_4)NO_2$. Unusual Effects of varying n"*, J. Am. Chem. Soc., **1987**, 109, 5884-5886.
- [10] A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L.-T. Cheng and J. W. Perry, *"The Electronic Structure and Second-Order Nonlinear Optical Properties of Donor-Acceptor Acetylenes: A Detailed Investigation of Structure-Property Relationships"*, J. Am. Chem. Soc., **1991**, 113, 7658 - 7666.
- [11] L. R. Khundkar, A. E. Stiegman and J. W. Perry, *"Solvent-Tuned Intramolecular Charge-Recombination Rates in a Conjugated Donor-Acceptor Molecule"*, J. Phys. Chem., **1990**, 94, 1224 - 1226.
- [12] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner and R. RWortmann, *"Optimized Two-Dimensional NLO Chromophores with a Threefold Axis"*, Angew. Chem. Int. Ed., **2000**, 39, 1436 - 1439.
- [13] L. Porres, O. Mongin, C. Katan, M. Charlot, T. Pons, J. Mertz and M. Blanchard-Desce, *"Enhanced Two-Photon Absorption with Novel Octupolar Propeller-Shaped Fluorophores Derived from Triphenylamine"*, Org. Lett., **2004**, 6, 47-50.
- [14] W. J. Yang, C. H. Kim, M.-Y. Jeong, S. K. Lee, M. J. Piao, S.-J. Jeon and B. R. Cho, *"Synthesis and Two-Photon Absorption Properties of 9,10-Bis(arylethynyl)anthracene Derivatives"*, Chem. Mater., **2004**, 16, 2783-2789.
- [15] K. Sonogashira, Y. Tohda and N. Hagihara, *"A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines"*, Tetrahedron Lett., **1975**, 16, 4467-4470.

- [16] A. J. Boydston, Y. Yin and B. L. Pagenkopf, *"Synthesis and Electronic Properties of Donor-Acceptor Conjugated Siloles"*, J. Am. Chem. Soc., **2004**, 126, 3724-3725.
- [17] R. Pohl and P. Anzenbacher, *"Emission Color Tuning in AlQ₃ Complexes with Extended Conjugated Chromophores"*, Org. Lett., **2003**, 5, 2769-2772.
- [18] H. Gilman and L. Summers, *"Use of the Halogen-Metal Interconversion Reaction for the Preparation of an Aromatic Iodo Compound"*, J. Am. Chem. Soc., **1950**, 72, 2767-2768.
- [19] Thèse R. Métivier, Ecole Normale Supérieure de Cachan, **2000-2003**.
- [20] P. J. Hajduk, G. Sheppard, D. G. Nettesheim, E. T. Olejniczak, S. B. Shuker, R. P. Meadows, D. H. Steinman, G. M. Carrera, P. A. Marcotte, J. Severin, K. Walter, H. Smith, E. Gubbins, R. Simmer, T. F. Holzman, D. W. Morgan, S. K. Davidsen, J. B. Summers and S. W. Fesik, *"Discovery of Potent Nonpeptide Inhibitors of Stromelysin Using SAR by NMR"*, J. Am. Chem. Soc., **1997**, 119, 5818-5827.
- [21] P. Suppan, *"Invited Review Solvatochromic Shifts: The influence of the Medium on the Energy of Electronic states"*, J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry, **1990**, 50, 293-330.
- [22] N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koizumi, *"The solvent effect on Fluorescence Spectrum. Change of Solute-Solvent Interaction during the Lifetime of Excited Solute Molecule"*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **1955**, 28, 690 - 691.
- [23] C. Katan, F. Terenziani, O. Mongin, M. H. V. Werts, L. Porres, T. Pons, J. Mertz, S. Tretiak and M. Blanchard-Desce, *"Effects of (Multi)branching of Dipolar Chromophores on Photophysical Properties and Two-Photon Absorption"*, J. Phys. Chem. A, **2005**, 109, 3024-3037.
- [24] ZINDO, release 96.0, Molecular Simulations Inc., Cambridge, U.K., **1996**.
- [25] M. Orchin and H. H. Jaffé, *"Symmetry Orbitals, and Spectra"*, Wiley, New York, **1971**, p. 271.
- [26] P. V. James, P. K. Sudeep, C. H. Suresh and K. G. Thomas, *"Photophysical and Theoretical Investigations of Oligo(p-phenyleneethynylene)s: Effect of Alkoxy Substitution and Alkyne-Aryl Bond Rotations"*, J. Phys. Chem. A, **2006**, 110, 4329-4337.
- [27] A. Beeby, K. Findlay, P. J. Low and T. B. Marder, *"A Re-evaluation of the Photophysical Properties of 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene: A Model for Poly(phenyleneethynylene)"*, J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124, 8280-8284.
- [28] Y. Hirata, T. Okada and T. Nomoto *"Significant Quenching of the Photoinduced Charge Separated State of Aminophenyl(phenyl)acetylene and N,N - Dimethylaminophenyl(phenyl) acetylene in Protic Solvents"* J.Phys.Chem., **1998**, 102, 6585-6589.
- [29] T.-I. Ho, A. Elangovan, H.-Y. Hsu and S.-W. Yang, *"Highly Fluorescent N,N-Dimethylaminophenylethynylarenes: Synthesis, Photophysical Properties, and Electrochemiluminescence"*, J. Phys. Chem. B, **2005**, 109, 8626-8633.
- [30] H. S. Nalwa and S. e. Miyata, *"Nonlinear optics of organic molecules and polymers"*, **1997**, CRC Press: Boca Raton.
- [31] J. J. Wolff and R. Wortmann, *"Organic Materials for Second-Order Non-Linear Optics."* **1999**, 32, 121-217.
- [32] S. R. Marder, D. N. Beratan and L.-T. Cheng, *"Approaches for Optimizing the First Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules"*, Science, **1991**, 252, 103-106.
- [33] S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry and J. Skind hoslashj, *"Large First Hyperpolarizabilities in Push-Pull Polyenes"*

- by Tuning of the Bond Length Alternation and Aromaticity*", Science, **1994**, 263, 511-514.
- [34] G.M. Janini and A.H. Katrib "Determination of the Dipole moment of Polar Compounds in Nonpolar Solvents" J. Chem. Edu, 60, **1983**, 1087-1088.
- [35] K. Chane-Ching, M. Lequan, R. M. Lequan, C. Runser, M. Barzoukasb and A. Fortb, "Phosphine Oxides as Novel Acceptor Groups in Molecules presenting Non-linear Optical Properties", J. Mater. Chem, **1995**, 5, 649-652.
- [36] J. Zyss and J. L. Oudar, "Relation between Microscopic et Macroscopic lowest-order Optical Nonlinearities of Molecular crystals with one- or two-dimensional units", Phys. Rev. A, **1982**, 26, 2028 – 2048.
- [37] J. L. Oudar, "Optical Nonlinearities of Conjugated Molecules. Stilbene Derivatives and highly Polar Aromatic Compounds", J. Chem. Phys., **1977**, 67, 446-457.
- [38] D. R. Kanis, M. A. Ratner and T. J. Marks, "Design and Construction of Molecular Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities. Quantum Chemical Aspects", Chem. Rev., **1994**, 94, 195 - 242.
- [39] W. Kaiser and C. G. B. Garrett, "Two-photon Excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ ", Phys. Rev. Letts. , **1961**, 7, 229-232.
- [40] L. Levy, Y. Sahoo, K.-S. Kim, E. J. Bergey and P. N. Prasad, "Nanotechnology: Synthesis and Characterization of Multifunctional Nanoclinics for Biological Applications", Chem. Mater., **2002**, 14, 3715-3721.
- [41] W. R. Zipfel, R. M. Williams and W. W. Webb, "Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences", Nat. Biotechnol., **2003**, 21, 1369-1377.
- [42] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Rockel, M. Rumi, X. Wu, S. R. Marder and J. W. Perry, "Two-photon Polymerization Initiators for Three-dimensional Optical Data Storage and Microfabrication", Nature, **1999**, 398, 51-54.
- [43] C. Le Droumague, O. Mongin, M. H. V. Werts and M. Blanchard-Desce, "Toward "smart" Multiphoton Fluorophores: Strongly Solvatochromic Probes for Two-photon Sensing of Micropolarity." Chem. Commun., **2005**, 2802-2804.
- [44] A. Adronov, J. M. J. Frechet, G. S. He, K.-S. Kim, S.-J. Chung, J. Swiatkiewicz and P. N. Prasad, "Novel Two-Photon Absorbing Dendritic Structures", Chem. Mater., **2000**, 12, 2838-2841.
- [45] O. Mongin, L. Porres, L. Moreaux, J. Mertz and M. Blanchard-Desce, "Synthesis and Photophysical Properties of New Conjugated Fluorophores Designed for Two-Photon-Excited Fluorescence", Org. Lett., **2002**, 4, 719-722.
- [46] B. Strehmel, S. Amthor, J. Schelter and C. Lambert, "Two-Photon Absorption of Bis[4-(N,N-diphenylamino)phenylethynyl]arenes", ChemPhysChem, **2005**, 6, 893-896.
- [47] W. H. Lee, H. Lee, J. A. Kim, J. H. Choi, M. Cho, S. J. Jeon and B. R. Cho, "Two-Photon Absorption and Nonlinear Optical Properties of Octupolar Molecules", J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 10658-10667.
- [48] B. R. Cho, K. H. Son, S. H. Lee, Y. S. Song, Y. K. Lee, S. J. Jeon, J. H. Choi, H. Lee and M. Cho, "Two Photon Absorption Properties of 1,3,5-Tricyano-2,4,6-tris(styryl)benzene Derivatives", J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 10039-10045.
- [49] F. Terenziani, C. Le Droumaguet, C. Katan, O. Mongin and M. Blanchard-Desce, "Effect of Branching on Two-Photon Absorption in Triphenylbenzene Derivatives", ChemPhysChem, **2007**, 8, 723-734.

Chapitre II : Ligands bidentes à base d'oxydes et de sulfures de phosphine : propriétés photophysiques et complexation avec des métaux lourds polluants

II.1 DETECTION DE METAUX LOURDS PAR FLUORESCENCE

II.1.1 Toxicité des métaux lourds et méthodes actuelles de détection

II.1.1.1 Les métaux lourds et leur toxicité

Les métaux lourds sont définis comme des éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³. Parmi ceux-ci, trois d'entre eux se distinguent particulièrement par leur toxicité : le mercure, le plomb et le cadmium. Ces trois cations sont des éléments toxiques, entraînant notamment des lésions neurologiques plus ou moins graves. Les toxicités de ces trois cations ainsi que leurs seuils d'exposition admis seront présentés dans la partie ci-dessous.

II.1.1.1.a Mercure

Le mercure est un composé toxique. Il est à l'origine de dramatiques cas d'empoisonnement dont les deux plus célèbres ont eu lieu à Minamata au Japon et en Irak. En Irak en 1971, 459 morts et au moins 6530 hospitalisations ont été répertoriés par suite de l'utilisation de semences traitées par des dérivés mercuriels afin de leur garantir une meilleure conservation. Mais le cas le plus retentissant fut la contamination de la baie de Minamata, au Japon. Suite au déversement dans cette baie d'une forme organique du mercure (le méthylmercure) par une usine pétrochimique, les poissons puis les hommes consommateurs de poissons furent contaminés. Plus de 2000 cas de "maladie de Minamata" ont été diagnostiqués, maladie à laquelle plus de 1000 morts sont imputés depuis 1956.

Les rejets de mercure dans la biosphère peuvent être classés en trois catégories : (1) les sources naturelles (les volcans, l'évaporation du sol et des surfaces d'eau, la dégradation de minéraux et les feux de forêts) ;^[1] (2) les rejets à partir des impuretés de mercure contenues dans les matières premières telles que les combustibles fossiles (en particulier le charbon) et d'autres minerais ; (3) les rejets résultant de l'utilisation intentionnelle du mercure dans des produits et procédés (rejets pendant des fabrications ou dus à des fuites, etc.). Les informations disponibles indiquent que les sources naturelles sont responsables de moins de 50% de la totalité des rejets. Une étude récente suggère que les activités de l'homme ont contribué à multiplier par environ trois le niveau de mercure dans l'atmosphère.^[2] Les

principaux rejets attribuables à l'activité humaine liée à l'extraction et aux utilisations intentionnelles du mercure sont l'exploitation minière du mercure, l'exploitation minière à petite échelle de l'or et de l'argent (utilisant le procédé d'amalgamation),^[3] la production de chlore et de soude utilisant des cathodes de mercure, l'utilisation de lampes fluorescentes, de batteries, de divers instruments et des amalgames dentaires.^[4] Malgré les efforts pour réduire l'utilisation industrielle du mercure, des concentrations élevées sont encore présentes dans certaines zones de la planète.

Une fois déposé dans l'hydrosphère, le mercure inorganique peut être transformé en méthylmercure par des processus biotiques (sous l'action d'organismes microbiologiques comme des bactéries). Le méthylmercure est ensuite absorbé et s'accumule tout au long de la chaîne alimentaire à l'intérieur des organismes, en particulier les poissons.^[5]

La forme chimique du mercure joue un rôle important sur sa toxicité. Les symptômes sont donc différents dans le cas d'expositions au mercure élémentaire $\text{Hg}(0)$, aux composés inorganiques (Hg^{2+}) ou organiques (methyl- Hg^+ , ethyl- Hg^+ ...) du mercure. Presque toutes les formes chimiques de mercure sont toxiques, mais le méthylmercure présente une toxicité accrue du fait de sa stabilité dans la plupart des organismes et de sa grande liposolubilité lui permettant de traverser facilement les membranes cellulaires ainsi que le système nerveux central. C'est ainsi un neurotoxique qui affecte en particulier le cerveau en phase de développement. Les symptômes d'une atteinte neurologique peuvent être très divers : paralysies, malaises, troubles visuels, ataxie, etc., et l'intoxication peut même être mortelle.^[4] C'est pourquoi le mercure est un composé particulièrement surveillé dans l'environnement.

La toxicité élevée des différentes formes chimiques du mercure pour l'homme ainsi que ses multiples voies d'exposition ont amené les organismes de santé publique à définir un cadre législatif contraignant visant à limiter son utilisation et ses rejets dans l'environnement. La norme relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine a été fixée à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ en mercure par la France en 1991,^[6] harmonisée au niveau mondial par l'Organisation Mondiale de la Santé^[7] en 1996 et au niveau européen en 1998.^[8]

Provenance	Organes cibles	C.M.A
Sources naturelles (volcans, dégazage de l'écorce terrestre), exploitation des minerais, rejets industriels.	Reins, fœtus, système nerveux central.	$1 \mu\text{g.L}^{-1}$

C.M.A : Concentration maximale admissible dans les eaux d'alimentation.

Tableau II-1 : Résumé des effets et valeur officielle sanitaire pour le mercure.

II.1.1.1.b Plomb

Le plomb est issu des divers minéraux dont les principaux sont la galène (PbS), la cérusite (PbCO_3) et l'anglésite (PbSO_4). L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. Caractérisé par un bas point de fusion ($T = 327,5 \text{ }^\circ\text{C}$) et des propriétés mécaniques remarquables (malléabilité, ductilité...), le plomb a été utilisé pour l'élaboration de canalisations et la construction de réseaux de distribution d'eau dès l'antiquité romaine.

L'utilisation du plomb a perduré jusqu'à la fin du vingtième siècle dans l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles, le plomb étant ajouté à l'essence comme antidétonant.

Depuis plus d'une trentaine d'années, l'exposition au plomb a nettement diminué pour la population. L'utilisation du plomb dans l'essence a été arrêtée complètement en 1990. La présence de ce métal est interdite ou limitée dans la fabrication de certains produits tels que la peinture, la vaisselle, etc. Néanmoins, les sources d'exposition du plomb sont encore très répandues, en tenant compte des eaux alimentaires traversant dans les canalisations en plomb, les peintures dans l'habitat ancien et les émissions dans l'atmosphère par les rejets industriels.

La plupart des composés inorganiques du plomb (II) sont peu solubles dans l'eau (PbS , PbCO_3 , PbSO_4 ...). Dans les eaux, le plomb se trouve sous forme de complexes avec des ligands tels que HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- ... Mais le plomb organique (alkyle de plomb) existe également dans les organismes vivants. Contrairement à la forme inorganique, les espèces de plomb sous formes organiques sont facilement absorbées par l'organisme et en conséquence, sont extrêmement toxiques.^[9] Le plomb pénètre dans l'organisme essentiellement par voie digestive et par voie pulmonaire.

L'intoxication au plomb ou saturnisme touche principalement les organes tels que le système nerveux central, les reins et le sang. Le risque d'intoxication au plomb est plus élevé chez les enfants. Ils absorbent environ 50% du plomb ingéré, comparativement à 6% chez l'adulte. Des expositions même à de faibles doses de plomb chez les enfants peuvent entraîner des troubles neurologiques, notamment des déficiences intellectuelles, des troubles du sommeil, des modifications du comportement et de l'irritabilité. Chez les adultes, à fortes doses, celui-ci peut induire des troubles rénaux, cardiaques, vasculaires, neurologiques, digestifs et hématologiques.^[10,11]

S'appuyant sur l'état des connaissances en épidémiologie infantile et en toxicologie, l'Organisation Mondiale de la Santé a recommandé en 1993 une nouvelle valeur guide de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ de plomb dans les eaux alimentaires.^[7] Dans l'Union Européenne, la directive européenne du 3 novembre 1998 relative aux eaux destinées à la consommation humaine, prévoit également la réduction de la teneur maximale autorisée en plomb dans l'eau potable de 50 à $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ au 25 décembre 2003 puis à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ à partir du 25 décembre 2013.^[8]

Provenance	Organes cibles	C.M.A
Canalisations et peintures au plomb, pollution automobile, rejets industriels	Reins, fœtus, foie, squelette, sang, système nerveux central.	$25 \mu\text{g.L}^{-1}$ depuis 2003 $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour 2013

C.M.A : Concentration maximale admissible dans les eaux d'alimentation.

Tableau II-2 : Résumé des effets et valeur officielle sanitaire pour le plomb.

Le cadmium est un métal présent dans des gisements de minerai naturel où l'on trouve aussi habituellement d'autres éléments comme le zinc et le cuivre. Le cadmium est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication d'accumulateurs cadmium-

nickel, de pigments, d'alliages métalliques divers et comme agent stabilisant dans les plastiques et les produits synthétiques.

Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles (éruptions volcaniques) et anthropiques (activités industrielles comme les raffineries, les mines, les fonderies de métaux, la fabrication de pigments, les pneumatiques, les engrais phosphatés...). Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des rejets industriels. Dans l'eau de boisson, il peut également provenir des tuyaux de distribution.^[12]

Le cadmium dans l'environnement existe principalement dans son état d'oxydation unique +2.^[13] Les principaux composés du cadmium sont l'oxyde de cadmium, le chlorure de cadmium et le sulfure de cadmium. En milieu aquatique, le cadmium existe sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques. Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques très variables selon leur solubilité et, donc, leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi, le chlorure de cadmium, soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium, très insoluble. Les composés peuvent être classés par ordre croissant de toxicité : CdS, Cd poudre, CdO, CdSO₄ et CdCl₂.

Chez l'homme, le cadmium est surtout toxique par inhalation ou, plus rarement, par voie digestive (de l'ordre de 5% des quantités ingérées). En revanche, aucun effet significatif n'a été mis en évidence par voie cutanée. Le principal danger du cadmium réside dans son effet cumulatif. Il peut entraîner, notamment, des lésions des tissus rénaux se traduisant par une protéinurie, ainsi qu'une pathologie osseuse dénommée "maladie d'Itaï-Itaï". D'autres effets tels que des troubles respiratoires, des atteintes du squelette, des neuropathies périphériques, des cancers pulmonaires sont également observés sur l'homme après une exposition à long terme de l'organisme au cadmium.^[14,15] En France et plus généralement en Europe, la norme relative à la qualité des eaux d'alimentation a été fixée à 5 µg L⁻¹ en cadmium total par la France en 1991,^[6] harmonisée au niveau européen en 1998.^[8]

Provenance	Organes cibles	C.M.A
Sources naturelles (volcans, dégazage de l'écorce terrestre), et anthropiques (raffineries, mines, fabrication des batteries, des engrais).	Reins, poumons, squelette, système nerveux central.	5 µg.L ⁻¹

C.M.A : Concentration maximale admissible dans les eaux d'alimentation.

Tableau II-3 : Résumé des effets et valeur officielle sanitaire pour le cadmium.

II.1.1.2 Les méthodes de détection actuelles

Du fait de la gravité des effets des métaux lourds sur la santé humaine et des contaminations de l'environnement, un certain nombre de méthodologies ont été développées pour déterminer leur concentration dans l'eau. Le paragraphe suivant présente quelques méthodes de détection

couramment utilisées pour l'analyse des métaux lourds en fonction de la teneur attendue et des limites de détection souhaitées :^[16,17]

- La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS) ou avec atomisation électrothermique (GF-AAS) : ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière caractéristique émise par une lampe à cathode creuse du métal à détecter). La différence se situe au niveau de l'atomisation. En spectroscopie atomique F-AAS, la solution est atomisée dans la flamme oxydante (air/acétylène), tandis qu'en GF-AAS, l'atomisation est effectuée par l'intermédiaire d'un four graphite pyrolytique, permettant une meilleure atomisation et donc une limite de détection plus faible (de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g.L}^{-1}$).

- La spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES) : l'échantillon introduit dans le plasma est réduit à l'état d'atomes indépendants, qui sont excités par le plasma et ré-émettent de l'énergie sous forme lumineuse. Ceci permet d'obtenir un spectre des raies caractéristiques du métal analysé, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de métal présent en solution. Cette méthode présente une très grande sensibilité, avec des limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$.

- La spectroscopie de fluorescence X : cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les atomes. Elle se produit avec les électrons fortement liés des couches profondes (K et L) des métaux lourds et conduit à l'expulsion de ces électrons par effet photoélectrique ainsi qu'à la réorganisation interne des électrons, responsable de l'émission des rayonnements caractéristiques des métaux étudiés. La mesure de l'intensité des raies permet de déterminer la concentration des atomes étudiés. La mesure est rapide et la sensibilité est bonne avec une limite de détection qui peut atteindre quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$.

- La spectroscopie de masse (ICP-MS) : la solution, transformée sous forme d'aérosol liquide est envoyée dans une torche à plasma à très haute température pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Un spectromètre de masse permet l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Il présente une excellente sensibilité, lui permettant de détecter des éléments présents avec une concentration de l'ordre du ng.L^{-1} en solution.

Bien que ces méthodes soient suffisamment performantes pour la détection des métaux lourds, elles présentent certains désavantages non négligeables. Pour les spectroscopies d'absorption et d'émission atomique, des interférences sont possibles suivant le métal analysé. Ces interférences sont souvent dues à la présence éventuelle d'autres éléments métalliques tels que le nickel, l'argent, le fer, le cobalt... L'inconvénient de la spectroscopie de fluorescence X est lié à un problème de dangerosité de la manipulation des rayons X. Surtout, ces méthodes d'analyse demandent des appareils de laboratoire précis et leur mise en œuvre reste très onéreuse.

D'autres méthodes d'analyse des métaux lourds sont l'électrochimie, la colorimétrie (spectrophotométrie) et la fluorescence. Les appareils de mesure utilisant l'électrochimie sont en général portables et peu coûteux. La colorimétrie est également une méthode simple et rapide. En revanche, elle présente de sérieux inconvénients en termes d'interférences spectrales et une limite de détection relativement faible.

L'utilisation de la fluorescence comme moyen de détection offre de nombreux avantages en termes de sensibilité, sélectivité et temps de réponse.^[18,19] Elle permet d'avoir une résolution spatiale par le biais des techniques de microscopie de fluorescence.^[20] De plus, les mesures de fluorescence sont très peu coûteuses par rapport aux autres techniques présentées ci-dessus. Comme les cations ne sont pas fluorescents, l'application de la fluorescence nécessite l'utilisation de sondes fluorescentes qui permettent une réponse spécifique avec le cation à détecter.

II.1.2 Sondes fluorescentes pour la détection de cations polluants : fluoroionophores

Une sonde fluorescente de cation appelée fluoroionophore possède une entité complexante (l'ionophore) liée de façon covalente avec une entité fluorescente (le fluorophore). Le fluorophore joue un rôle de transducteur, permettant de convertir l'information de reconnaissance en un signal optique du fait de changements de ses propriétés photophysiques. En présence d'un cation dans l'entité de reconnaissance (l'ionophore), des perturbations peuvent avoir lieu par un phénomène photoinduit qui peut être principalement de quatre types^[21]: PET (transfert d'électron photoinduit), PCT (transfert de charge photoinduit), transfert d'énergie et formation d'excimères. Ces perturbations au niveau du fluorophore conduisent aux changements des propriétés photophysiques du système (modification du spectre d'absorption ou d'émission ou variation du rendement quantique...). Le Schéma II-1 présente le principe d'une telle sonde de fluorescence.

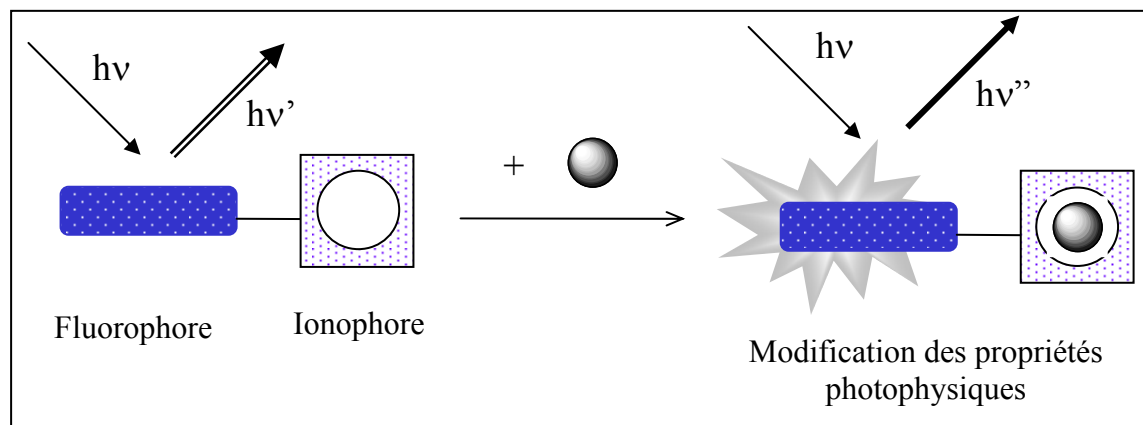


Schéma II-1 : Principe d'une sonde fluorescente: fluoroionophore.

Les caractéristiques importantes de l'ionophore et du fluorophore sont présentées ci-dessous.

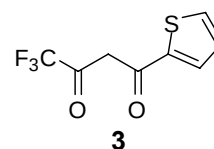
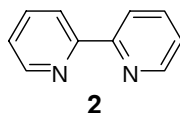
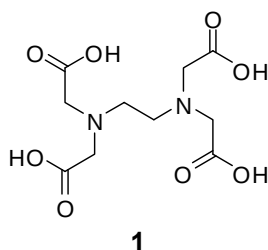
II.1.3 Choix de l'entité complexante - l'ionophore

La partie ionophore est responsable de la sélectivité thermodynamique (le ligand favorise la complexation avec certains cations en présence d'autres). En effet, les caractéristiques de l'ionophore (structure du ligand, nombre et nature des groupes complexants) doivent suivre les caractéristiques du cation cible (rayon ionique, charge, coordination, dureté/mollesse...).

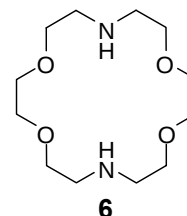
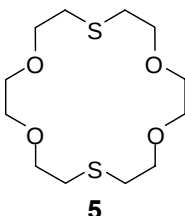
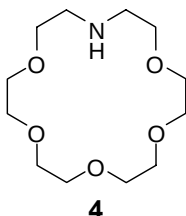
II.1.3.1 Architecture des entités complexantes

Les entités complexantes sont très diverses, allant des ligands chélatants, des éthers couronnes, des cryptands (macrobicycles) à des calixarènes.^[22] Le Schéma II-2 montre quelques exemples de ces différentes entités complexantes.

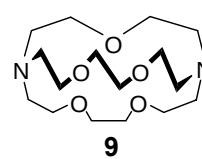
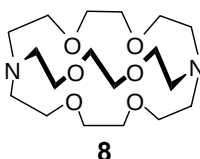
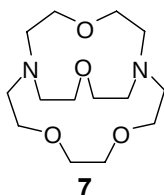
Ligands chélatants



Ethers couronnes



Cryptands



Calixarènes

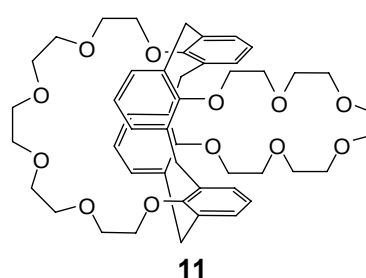
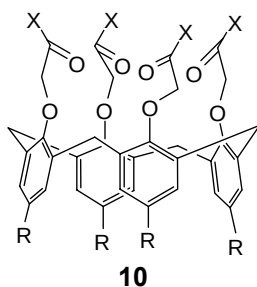
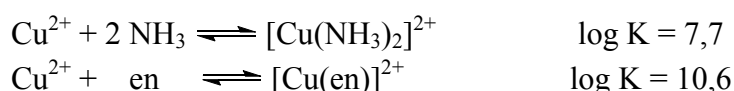


Schéma II-2 : Quelques exemples d'entités complexantes (ionophore).

Les ligands chélatants conduisent souvent à une complexation plus stable par rapport aux complexes possédant un nombre équivalent de ligands monodentes correspondants. Il s'agit de l'effet chélate. La stabilisation supplémentaire est due au fait que la liaison de la première fonction complexante avec le cation favorise entropiquement la complexation de la deuxième fonction qui se trouve à proximité du cation. Par exemple, la constante de stabilité du complexe de Cu^{2+} avec le ligand bidenté éthylènediamine (en) est nettement plus grande que celle du complexe avec deux molécules NH_3 .



L'effet macrocyclique désigne l'augmentation de la stabilité du complexe par l'effet multidentate d'une part et, d'autre part, par la conformation préorganisée du macrocycle. Cependant, le pouvoir de prédiction sur la taille de cation reste faible car les macrocycles sont souvent très flexibles avec différentes conformations qui peuvent facilement s'adapter à des tailles différentes de cations. De plus, le rayon ionique du cation n'est pas non plus une constante, il dépend de la coordination et de la géométrie du complexe.

II.1.3.2 Classification de Pearson - choix des atomes donneurs

La théorie HSAB, introduite par Pearson^[23] dans les années soixante, est très utilisée en chimie pour expliquer l'affinité de certains acides (cations) vis-à-vis de certaines bases (ligands). HSAB est l'acronyme de *Hard and Soft Acids and Bases* (acides et bases durs et mous). Selon Pearson, les acides et les bases durs sont des composés qui sont de petites tailles, à fortes électropositivités ou négativités, difficilement polarisables, et n'ayant pas d'électron non apparié dans la couche de valence, comme des oxygènes ou des fluorures.^[24] A l'opposé, sont mous les acides et les bases de grosses tailles, à faibles électropositivités ou négativités et facilement polarisables tels que des iodures ou des thiolates.

Pearson a classé les acides et les bases en trois catégories : dur, mou et intermédiaire. Le Tableau II-4 montre quelques exemples de cette classification.

Dur	Intermédiaire	Mou
Base: H_2O , OH^- , F^- , PO_4^{3-} , Cl^- , NH_3	Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2	R_2S , I^- , R_3P , CN^- , CO , C_2H_4
Acide: H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Eu^{3+}	Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Hg^{2+}	

Tableau II-4 : Classification des acides et des bases.

Cette théorie est considérée comme une première approche pour prévoir de façon qualitative que tel composé réagit préférentiellement avec tel autre composé : les composés les plus stables résultent de l'association d'un acide dur avec une base dure ou, inversement,

d'un acide mou avec une base molle. Ce sont en effet ces types d'interactions qui permettent le meilleur recouvrement possible des orbitales de chacun des composés.

De telles descriptions de manière qualitative ne permettent pas la quantification des propriétés dures – molles des éléments. En revanche, même si la théorie reste uniquement qualitative, elle est très utile pour avoir la conception de ligands sélectifs d'un cation considéré.^[25]

Cas des métaux lourds polluants : plomb, cadmium et mercure

Suivant cette classification en termes de dureté et de mollesse de Pearson, le plomb et le cadmium peuvent être considérés comme des cations intermédiaires, tandis que le mercure possède un caractère mou très important. Quelques caractéristiques de ces trois cations sont présentées dans le Tableau II-5.

	Diamètre ionique (Å)	Densité de charge ($q \cdot \text{\AA}^{-1}$)	Coordinnances
Pb ²⁺	2,38	1,64	2 à 6
Cd ²⁺	1,94	2,06	4 ou 6
Hg ²⁺	2,04	1,96	4 ou 6

Tableau II-5 : Caractéristiques des cations à détecter.^[26]

Les interactions entre les cations intermédiaires comme le plomb ou le cadmium avec des atomes donneurs intermédiaires tels que l'azote neutre (amine), l'oxygène neutre (éther, cétone, P=O) sont favorisées. En revanche, il est préférable d'utiliser des ligands du type mou tels que le phosphore (R₃P) ou le soufre (R₂S, P=S) pour complexer sélectivement le mercure.

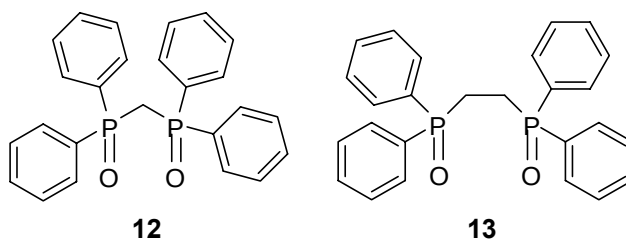
Pour ces raisons, dans le cadre de nos travaux de recherche concernant les ligands phosphorés fluorescents, l'entité complexante du type oxyde de phosphine (P=O) a été utilisée pour la détection du plomb et du cadmium. Vu l'affinité élevée du mercure pour les atomes mous tels que le soufre, l'ionophore du type sulfure de phosphine a été sélectionné en vue de la réalisation d'un ligand sélectif pour la complexation du mercure.

II.1.3.3 Complexants de métaux lourds comportant les fonctions P=O et P=S

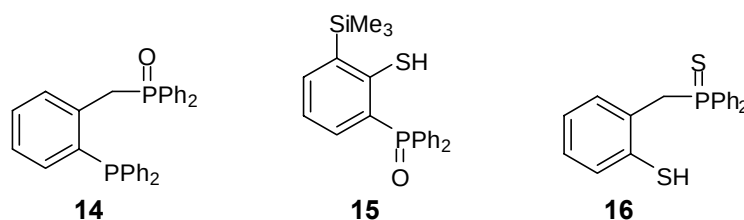
De nombreux travaux ont été décrits sur le développement de nouveaux ligands sélectifs des métaux lourds polluants (Pb²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺) avec les fonctions complexantes du type P=S ou P=O. Quelques exemples de ces systèmes complexant les métaux lourds sont présentés ci-dessous :

II.1.3.3.a La fonction P=O pour la complexation du plomb et du cadmium

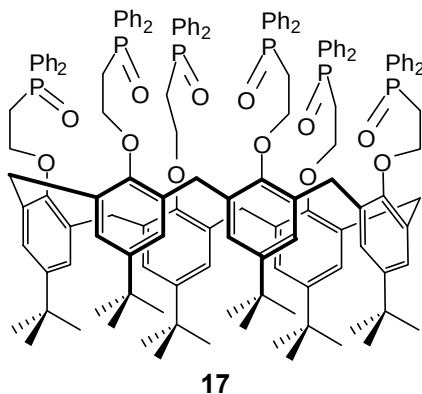
Le premier travail concernant la complexation entre le Cd^{2+} et les ligands $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ ($n = 1$ ou 2 ; $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ ou Se) a été effectué par Dean en utilisant la RMN du ^{31}P à basse température.^[27] Le nombre maximum de coordinations est de 6 dans les complexes d'oxyde de phosphine et de 4 pour les sulfures de phosphine. Les deux complexes ML_2 et ML_3 (un métal avec 2 ou 3 ligands respectivement) existent pour les deux ligands bidentes de type oxyde de phosphine **12** et **13**. Les études de compétition entre les dioxydes, disulfures ou disélénures de diphosphines ont montré que les dioxydes de phosphine présentent de meilleures sélectivités vis-à-vis du cadmium.



D'autres ligands phosphorés comme les dérivés **14**, **15**, **16** ont été développés par le groupe de Pérez-Lourido *et al.*^[28] La synthèse et la caractérisation structurale des complexes du plomb avec des ligands mixtes à base d'oxydes et de sulfures de phosphine ont été réalisées. Quelques exemples sont donnés ci-dessous :

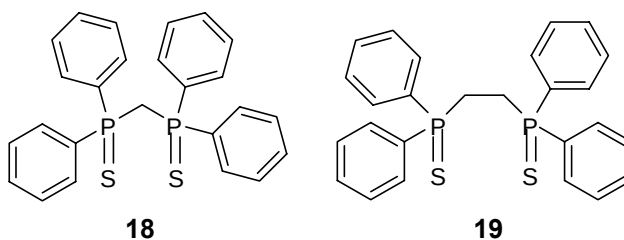


Des *p*-tert-butylcalix[n]arènes ($n = 4, 5, 6$) substitués par les oxydes de phosphine ont été incorporés dans des membranes d'électrode spécifique pour la détection du plomb par électrochimie.^[29] Une très bonne sélectivité vis-à-vis du plomb a été mise en évidence sur ces systèmes par rapport aux cations alcalins et alcalino-terreux. L'interférence avec le calcium, connu comme un interférent majeur du plomb diminue en passant du calix[4]arène au calix[6]arène (**17**).



II.1.3.3.b La fonction P=S pour la complexation du mercure

La synthèse du complexe ML formé par le ligands 1,1 bis(diphénylthiophosphine)méthane **18** avec le mercure, a été effectuée par Wheatland *et al.*^[30] dans les années 70. Le spectre infrarouge de ces complexes indique que le ligand forme des cycles à 6 membres, en se coordonnant avec les deux sites P=S. La formation du complexe HgL_2 (L = **18**) dans différents solvants a également été déterminée plus récemment par des études RMN (^{31}P , ^{199}Hg) et d'électrochimie.^[31]



Les structures cristallines des complexes du ligand chélatant de sulfures de phosphine **19** avec le mercure ont été obtenues en particulier par Lobana *et al.*^[32,33] Les données cristallographiques ont mis en évidence la formation du complexe HgL , avec une faible liaison entre le mercure et l'atome de soufre.

Des composés substitués par des fonctions oxydes et sulfures de phosphine présentent donc une bonne affinité pour des métaux lourds. Ce sont donc de bons candidats pour construire l'entité complexante (ionophore) en vue de la détection des métaux lourds. Nous présentons par la suite la structure de différents types de sondes fluorescentes de métaux lourds décrites dans la littérature.

II.1.4 Les différents types de fluoroionophores pour la détection des métaux lourds polluants

Un grand nombre de fluoroionophores ont été décrits dans la littérature en vue de la détection sélective de métaux lourds. Ces systèmes peuvent être divisés en quatre catégories en fonction de la nature du processus photoinduit responsable des changements des propriétés photophysiques observés (transfert d'électron photoinduit, transfert de charge photoinduit, transfert d'énergie ou formation d'excimère). Il existe aussi d'autres types de sondes de fluorescence utilisant des réactions chimiques en présence du métal à détecter.

II.1.4.1 Fluoroionophores du type transfert d'électron photoinduit (PET)

Nous pouvons classer les fluoroionophores du type PET dans deux catégories : transfert d'électron du ligand vers le fluorophore et transfert d'électron du ligand vers le métal.

Transfert d'électron entre le ligand et le fluorophore

Le Schéma II-3 illustre le principe de fonctionnement d'un fluoroionophore du type PET entre le ligand et le fluorophore. Lors de l'excitation du fluorophore, le transfert d'électron de l'orbitale HOMO du récepteur vers l'orbitale HOMO du fluorophore à l'état excité provoque l'inhibition de la fluorescence. Quand le récepteur interagit avec le cation, son potentiel de réduction augmente, l'énergie de la HOMO de celui-ci devient plus faible que celui du fluorophore. En conséquence, l'efficacité du PET est réduite et une exaltation de la fluorescence est observée. Dans la plupart des cas, le récepteur de cation implique souvent une amine aliphatique ou aromatique (donneur d'électron).

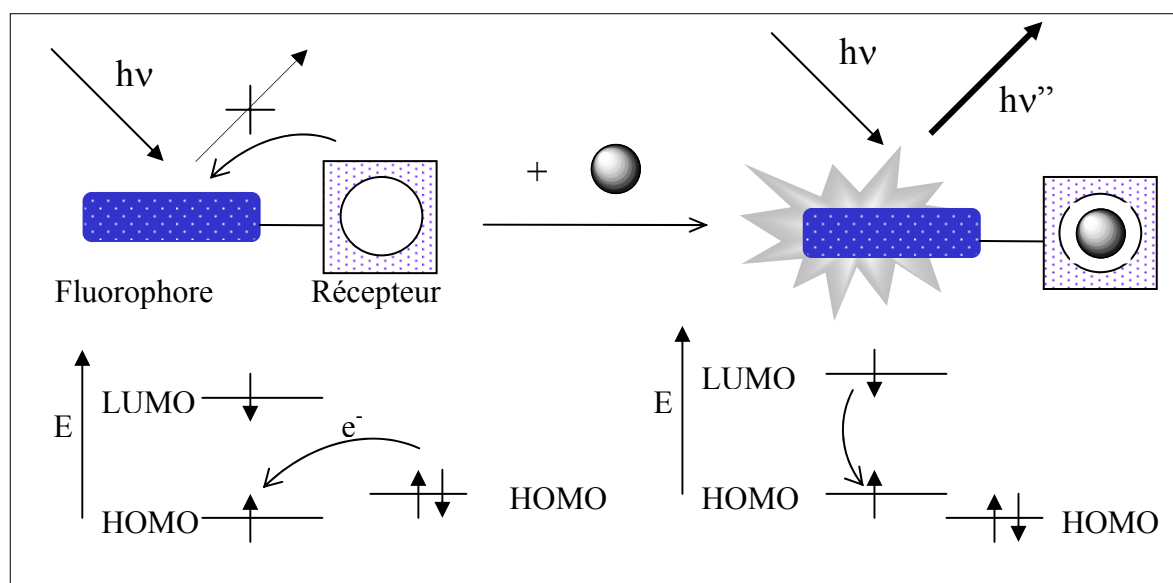
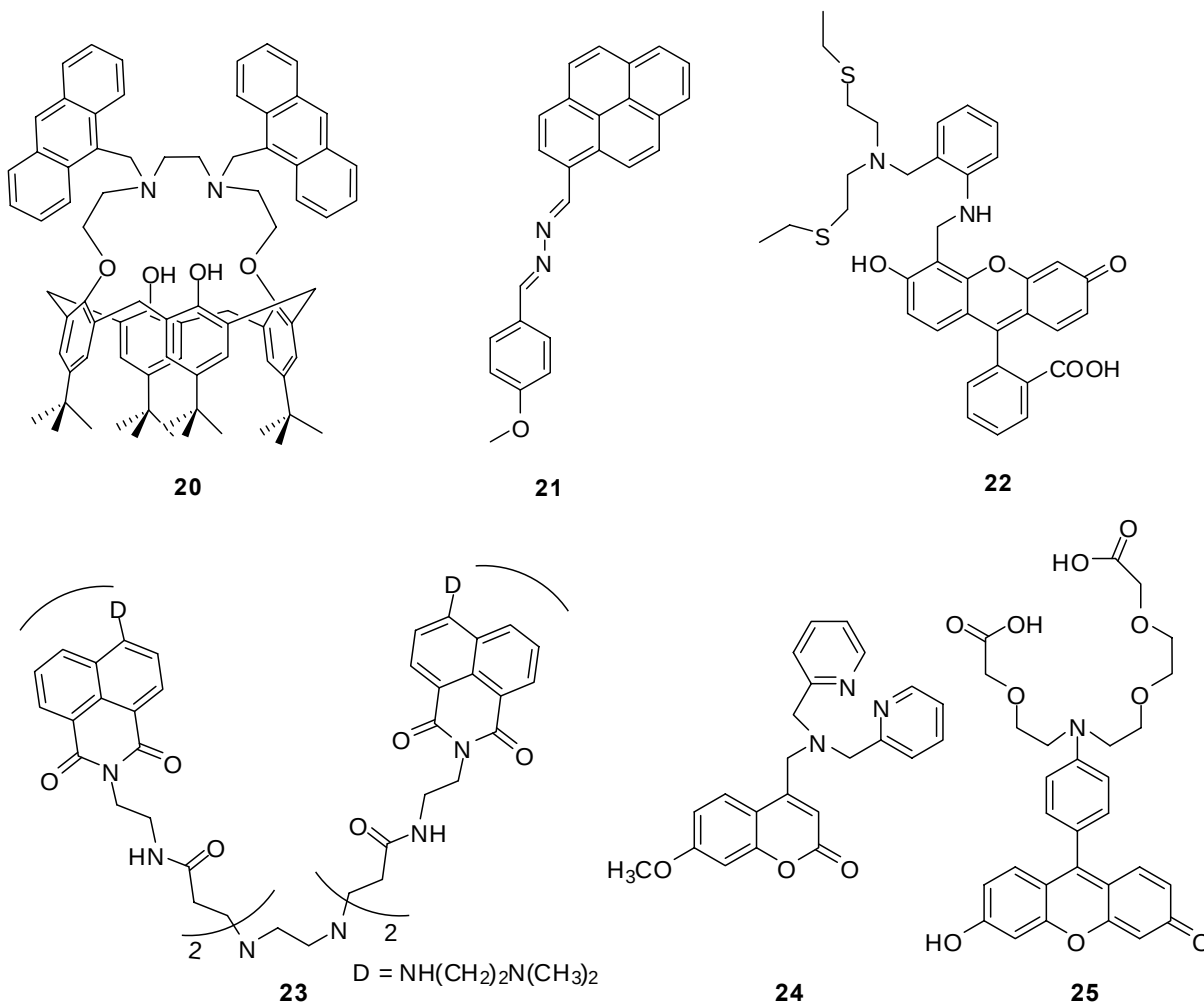


Schéma II-3 : Principe d'une sonde de type PET.

La détection sélective des métaux lourds utilisant les sondes du type PET a fait l'objet d'un grand nombre d'études. A titre d'exemple, le calixarène **20**^[34] possède deux fonctions anthracène comme fluorophore. En l'absence de cation, un transfert d'électron photoinduit des groupements amines vers les anthracènes a lieu, provoquant une extinction de la fluorescence. La complexation du mercure avec les groupements amines induit une inhibition du transfert d'électron et une augmentation du rendement quantique de fluorescence dans un mélange MeOH-THF. Les cations interférents sont le Pb^{2+} , le Cu^{2+} et le Co^{2+} . La limite de détection du mercure est de $6 \cdot 10^{-5}$ M.

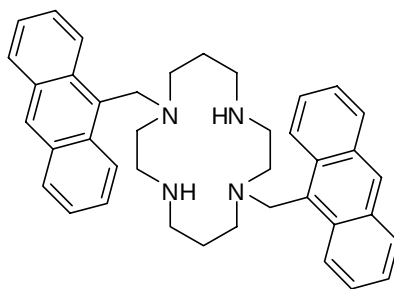
Les fluoroionophores **21**^[35] et **22**^[36] fonctionnent sur ce même mécanisme PET. Un transfert d'électron du doublet libre de l'atome d'azote vers les fluorophores pyrène (**21**) ou fluorescéine (**22**) conduit à un rendement quantique très faible du ligand libre. Une exaltation de la fluorescence a été observée pour le dérivé **21**, ce qui permet une limite de détection de $1,65 \cdot 10^{-6}$ M dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (7 : 3 v/v). Aucun cation interférent n'a été identifié. L'interaction du mercure avec les fonctions thioéther et amine du composé **22**

permet d'atteindre une limite de détection de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau. Le système est réversible et seul le cation interférent Cu^{2+} peut induire une augmentation de la fluorescence.



Des fluoroionophores mettant à profit le processus de PET pour la détection du plomb et du cadmium ont également été conçus. Le fluoroionophore **23**^[37] à base de dendrimère possède des fonctions amines comme entité complexante, et des naphthalimides comme entité fluorescente. Ce composé montre une exaltation de la fluorescence lors de la complexation du cation Pb^{2+} , mais aussi des cations Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} dans le DMF. La coordination des métaux sur les amines défavorise le transfert d'électron photoinduit et exalte la fluorescence. La faible sélectivité de ce composé vis-à-vis du plomb et l'absence de réponse dans un milieu aqueux sont rédhibitoires pour une utilisation en milieu réel.

Plus récemment, le fluoroionophore **24**^[38] a été développé pour la détection des cations Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} . Une exaltation de fluorescence est observée lors de l'ajout de métal à une solution de **24** dans l'acétonitrile. Par ailleurs, la molécule **25** à base de fluorescéine, dont l'efficacité repose sur le même principe, possède une très bonne sensibilité pour le plomb dans l'eau (limite de détection de $15 \mu\text{g.L}^{-1}$) et une bonne sélectivité, le Cu^{2+} étant le seul cation interférent.^[39]



26

L'utilisation du diméthylcyclame **26**^[40] constitué par deux groupements anthracènes conduit à une exaltation de fluorescence avec 100 équivalents (eq) de cadmium dans un mélange CH₃CN/H₂O (9 : 1 v/v). Cette exaltation indique la participation des groupes amines qui empêche le transfert d'électron photoinduit des azotes vers le fluorophore anthracène. La limite de détection est de 1,2 mg.L⁻¹. Ce système n'est par contre pas sélectif par rapport au cadmium. Dans les mêmes conditions, la présence de 100 eq de mercure induit également une exaltation de fluorescence avec une constante de complexation plus élevée.

Transfert d'électron entre le ligand et le cation

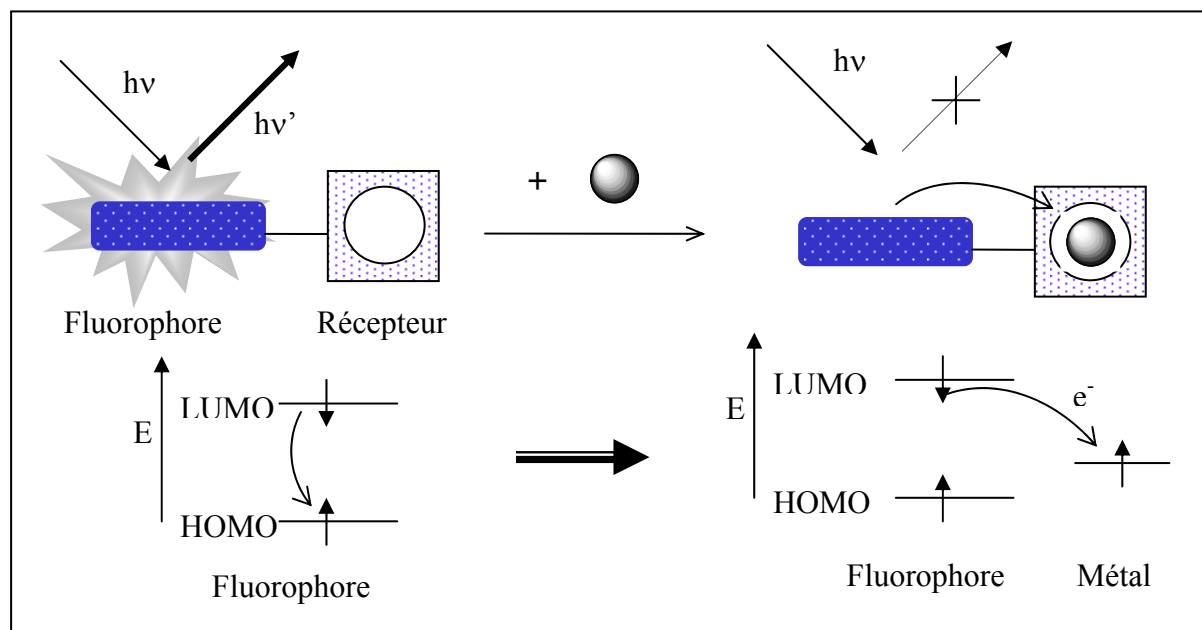
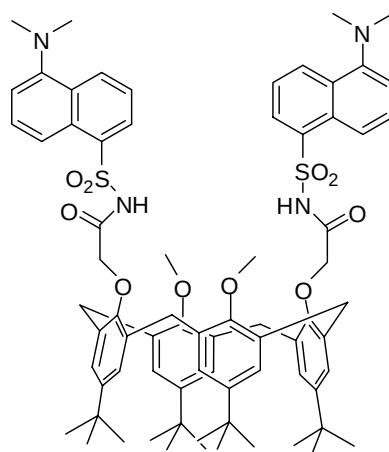


Schéma II-4 : Transfert d'électron du ligand vers le métal complexé.

En présence des cations de métaux de transition, le phénomène inverse peut se produire.^[41] Les électrons de la couche 3d du métal présentent souvent une activité redox et le transfert d'électron peut avoir lieu du fluorophore excité vers le cation complexé (Schéma II-4). Le fluorophore subit alors une extinction de la fluorescence lors de la complexation.

Un exemple est donné par le fluoroionophore à base de calixarène **27**^[42] qui présente une extinction de la fluorescence en présence du mercure, du fait d'un transfert d'électron oxydatif des fluorophores excités vers le cation Hg²⁺ complexé.

**27**

Le transfert d'électron de ces deux types est possible seulement si ce processus est thermodynamiquement autorisé. En solution, la variation d'enthalpie libre standard d'un tel processus de transfert d'électron peut être présentée sous cette forme :^[43]

$$\Delta G^0 = F[E^0(D^{+/D}) - E^0(A/A^-) - \Delta E_{00}(D)] - \Delta H_{\text{solv}} - w \quad \text{Eq. II-1}$$

où F est la constante de Faraday, $E^0(D^{+/D})$ est le potentiel standard d'oxydation du donneur en volts, $E^0(A/A^-)$ est le potentiel standard de réduction de l'accepteur en volts, ΔE_{00} est l'énergie de l'état excité fluorescent en eV, ΔH_{solv} est l'enthalpie de solvation et w est l'énergie coulombienne de la paire d'ion formée en J.mol^{-1} .

Cette équation, appelée Rehm-Weller, permet de prédire si un tel processus de transfert d'électron est possible ($\Delta G^0 < 0$).

Les fluoroionophores de type transfert d'électron photoinduit complexés aux cations Hg^{2+} , Cd^{2+} ou Pb^{2+} peuvent donc conduire à une exaltation (OFF-ON) de la fluorescence ou à une extinction (ON-OFF) de la fluorescence. On notera également que la complexation ne conduit pas à des déplacements spectraux.

II.1.4.2 Fluoroionophores du type transfert de charge photoinduit (PCT)

Quand un fluorophore comporte un groupement électrodonneur lié avec un groupement accepteur via un système π conjugué, il subit un transfert de charge photoinduit intramoléculaire du donneur vers l'accepteur. L'interaction du cation avec le groupe donneur ou le groupe accepteur peut modifier la capacité de transfert de charge intramoléculaire du système, et par conséquent changer ses propriétés photophysiques (Schéma II-5).

L'interaction entre le cation et le groupe accepteur augmente sa capacité acceptrice et donc renforce le transfert de charge intramoléculaire. Les spectres d'absorption et de fluorescence se déplacent vers le rouge (déplacement bathochrome). C'est le cas du fluoroionophore **28**, pour lequel l'interaction entre le cation complexé et le groupe accepteur carbonyl provoque un déplacement des spectres d'absorption et d'émission vers les plus grandes longueurs d'onde.^[44]

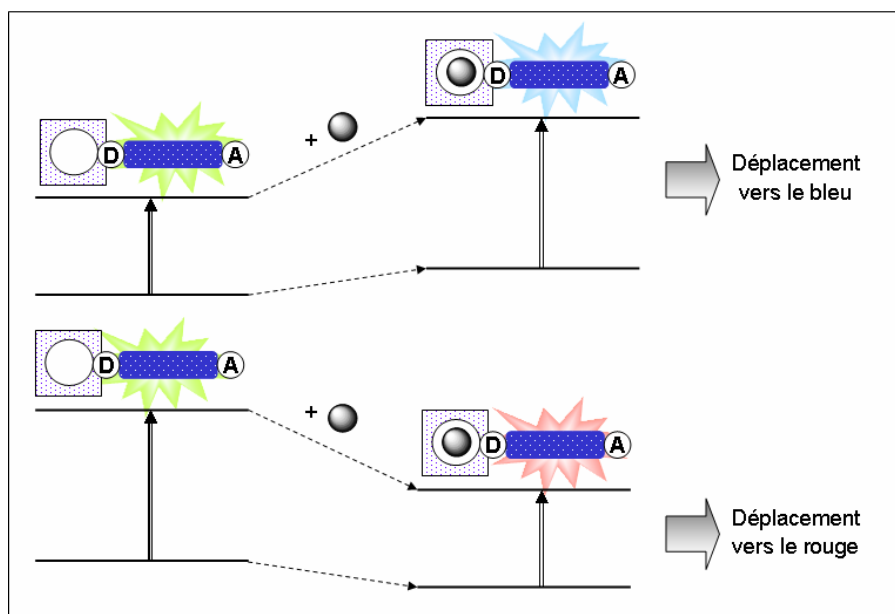
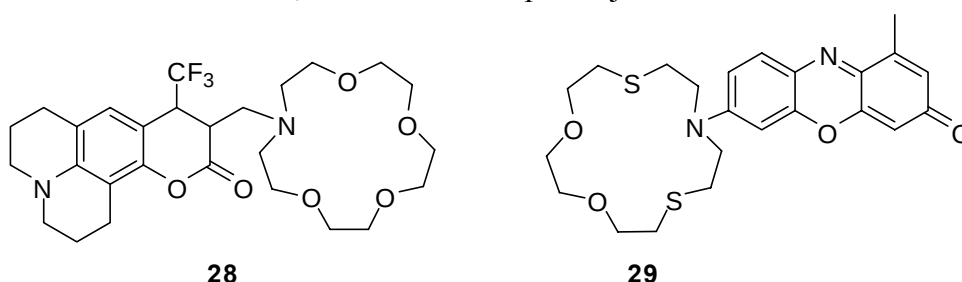
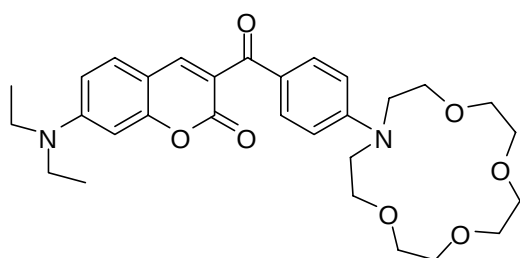
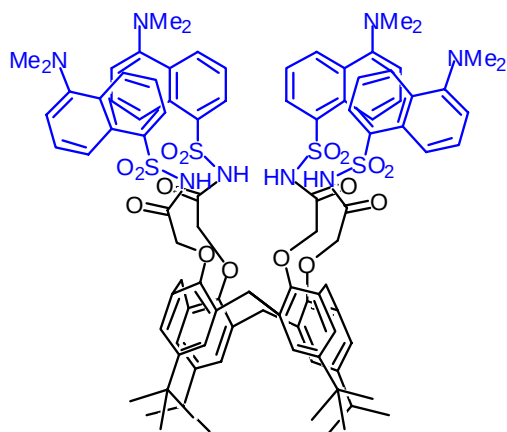


Schéma II-5 : Principe d'une sonde de type PCT.

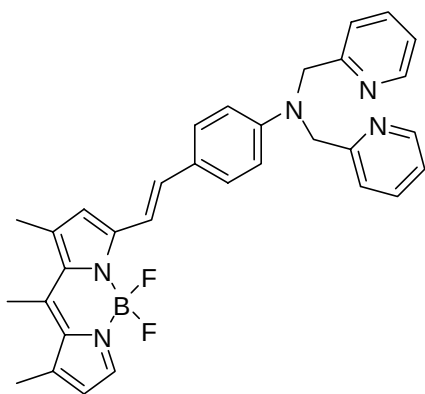
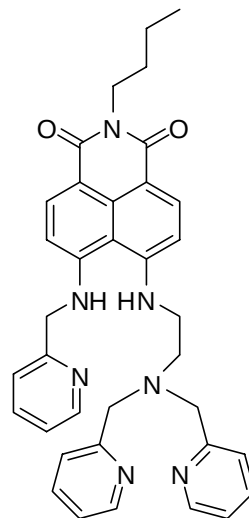
Inversement, lorsque le cation interagit avec le groupe donneur, le transfert de charge est réduit, les spectres se déplacent donc vers le bleu (déplacement hypsochrome). La complexation du cation Hg^{2+} avec le groupe donneur du fluoroionophore à base de phénoxazinone **29** conduit à un déplacement hypsochrome des spectres.^[45] Pour ce type de fluoroionophores, le déplacement hypsochrome est souvent plus important en absorption qu'en fluorescence. Le transfert de charge à l'état excité conduit à une densité de charge positive de l'atome donneur. L'excitation peut induire donc une photorupture de l'interaction entre le cation et l'atome donneur, voire même une photoéjection du cation.^[46]



L'interaction du plomb avec le fluoroionophore **30**^[47] dans l'acétonitrile conduit à la formation d'un complexe M₂L₂ pour lequel le plomb interagit à la fois avec l'éther couronne et la fonction acceptrice de la coumarine. Le déplacement bathochrome du spectre d'absorption est attribué à un renforcement du transfert de charge intramoléculaire par interaction du cation avec le groupement accepteur.


30

31

Le calixarène **31**, développé au laboratoire^[48] met à profit des fonctions dansylamide pour complexer de façon sensible et sélective le plomb. Ce fluoroionophore est utilisable dans un milieu partiellement aqueux $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (4 : 6 v/v) à pH 5,2. L'interaction du plomb induit des déplacements des spectres d'absorption et de fluorescence vers les courtes longueurs d'onde ainsi qu'une exaltation de fluorescence. Ces effets s'expliquent par la déprotonation de trois des quatre fluorophores au niveau de la fonction sulfonamide lors de la complexation. Cette sonde permet une mesure ratiométrique grâce au déplacement du spectre de fluorescence, la limite de détection étant de $4 \mu\text{g}.\text{L}^{-1}$.


32

33

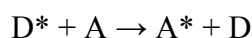
Récemment, les fluoroionophores de type PCT, **32**^[49] et **33**,^[50] utilisant l'entité complexante di-2-picolylamine, ont été étudiés pour la détection du cadmium. Le premier dérivé **32** est utilisable dans un milieu $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (9 : 1 v/v) à pH 7,4. La coordination du cadmium aux groupements amines induit un déplacement vers le bleu des spectres d'absorption et de fluorescence. La constante de complexation est de l'ordre de 10^5 et la sélectivité est bonne pour presque tous les métaux de transition, y compris le zinc. La complexation du deuxième composé **33** induit également un déplacement vers le bleu du spectre d'émission par interaction avec le cadmium dans un milieu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (9 : 1 v/v) à

pH 7,2. Par ailleurs, l'introduction de la fonction pyridine permet la distinction avec le zinc : une déprotonation des fonctions aniline en présence de zinc est observée dans les mêmes conditions, ce qui se traduit par un déplacement vers le rouge des spectres d'absorption et de fluorescence.

La complexation des fluoroionophores de type PCT avec différents cations conduit donc à un déplacement spectral hypsochrome ou bathochrome, ce qui présente l'avantage de pouvoir réaliser aisément des mesures ratiométriques.

II.1.4.3 Fluoroionophores du type transfert d'énergie

Le phénomène de transfert d'énergie implique le transfert d'un fluorophore excité (donneur) vers un autre fluorophore accepteur selon :



Ce processus est possible à condition que le spectre d'absorption du fluorophore accepteur (A) ait un recouvrement avec le spectre d'émission du fluorophore donneur (D). Le transfert d'énergie peut être radiatif, lorsque la lumière émise par D est réabsorbée par A, ou non radiatif, quand il existe des transitions vibroniques iso-énergétiques couplées du D^* et du A (processus résonant entre D^* et A).

Le transfert d'énergie non radiatif entre fluorophores peut résulter de deux mécanismes du type Forster (interaction dipôle-dipôle) ou Dexter (interaction d'échange) (Schéma II-6). Le mécanisme du type Forster implique une interaction coulombienne : le transfert d'énergie a lieu lorsqu'un électron excité du donneur D^* retourne à l'état fondamental parallèlement avec un passage à l'état excité d'un électron de l'accepteur A. Ce mécanisme de transfert d'énergie peut avoir lieu à longue portée (10 à 100 Å). Le mécanisme du type Dexter correspond à un échange de deux électrons entre D et A. Ceci se produit alors uniquement à courte distance lorsque le recouvrement orbitalaire permet l'échange des électrons (< 10 Å).

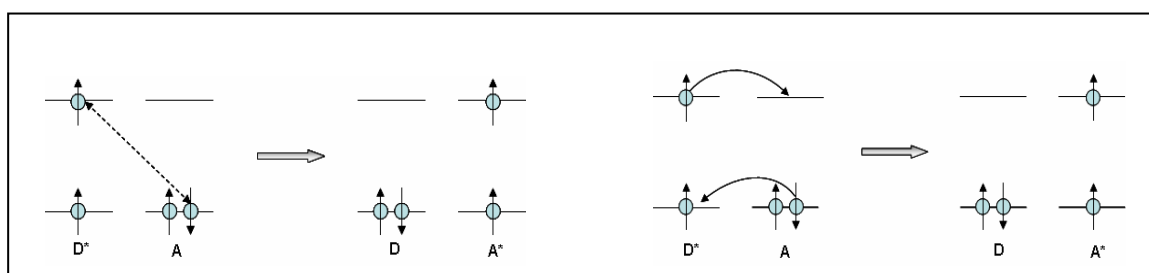
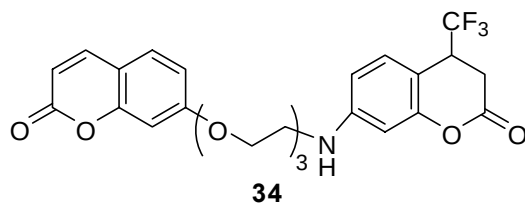


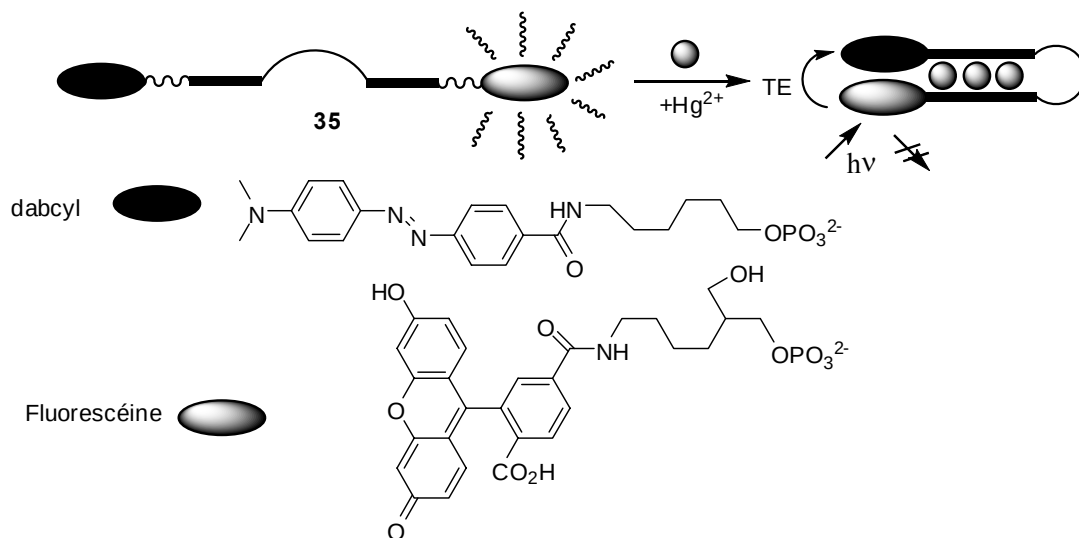
Schéma II-6 : Mécanismes de transfert d'énergie du type Forster (gauche) et du type Dexter (droite).

La plupart des fluoroionophores du type transfert d'énergie sont basés sur le changement de conformation des systèmes lors de la complexation avec le cation. Un exemple de ce type de fluoroionophore est le composé **34**, étudié par Valeur *et al.*^[51] La complexation du plomb par cette molécule s'accompagne d'un rapprochement des fluorophores terminaux, les deux coumarines se comportant alors comme une paire D-A pour le transfert d'énergie.

L'augmentation de l'efficacité de transfert d'énergie conduit à des changements spectraux lors de la complexation avec le plomb.



Le fluoroionophore **35** est composé des bases de thymine reliées avec un groupe donneur (fluorescéine) et un groupe accepteur (dabcy).^[52] L'interaction des ions mercures avec des bases thymines fait approcher les deux chromophores (fluorescéine et dabcy) et induit une extinction de la fluorescence de la fluorescéine par un transfert d'énergie vers le chromophore accepteur non fluorescent (dabcy). Ce fluoroionophore est sélectif pour le mercure en présence de plusieurs métaux de transition et montre une limite de détection de 8 $\mu\text{g.L}^{-1}$.



L'utilisation de ces fluoroionophores permet, comme dans le cas des dérivés de type PCT, d'accéder aisément à une mesure ratiométrique de la quantité de cation complexé.

II.1.4.4 Fluoroionophores par formation d'excimère ou d'exciplexe

Le phénomène de formation d'excimère nécessite également un système contenant au moins deux fluorophores. Un excimère est un complexe à l'état excité entre une molécule à l'état fondamental et une molécule identique à l'état excité. Un tel complexe peut se former lorsque les deux molécules sont suffisamment proches dans une configuration telle que leurs noyaux soient bien parallèles, de manière à maximiser les interactions entre les systèmes aromatiques. L'émission d'excimère se distingue de celle de monomère par un déplacement vers le rouge et la disparition de la structure vibrationnelle.

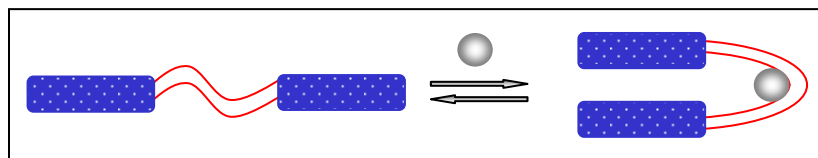
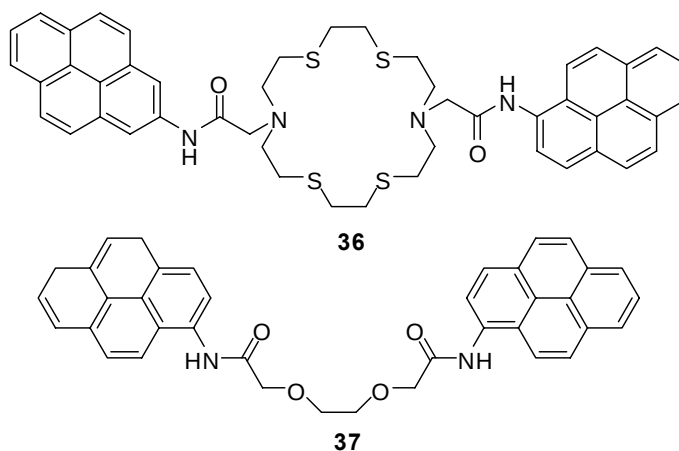


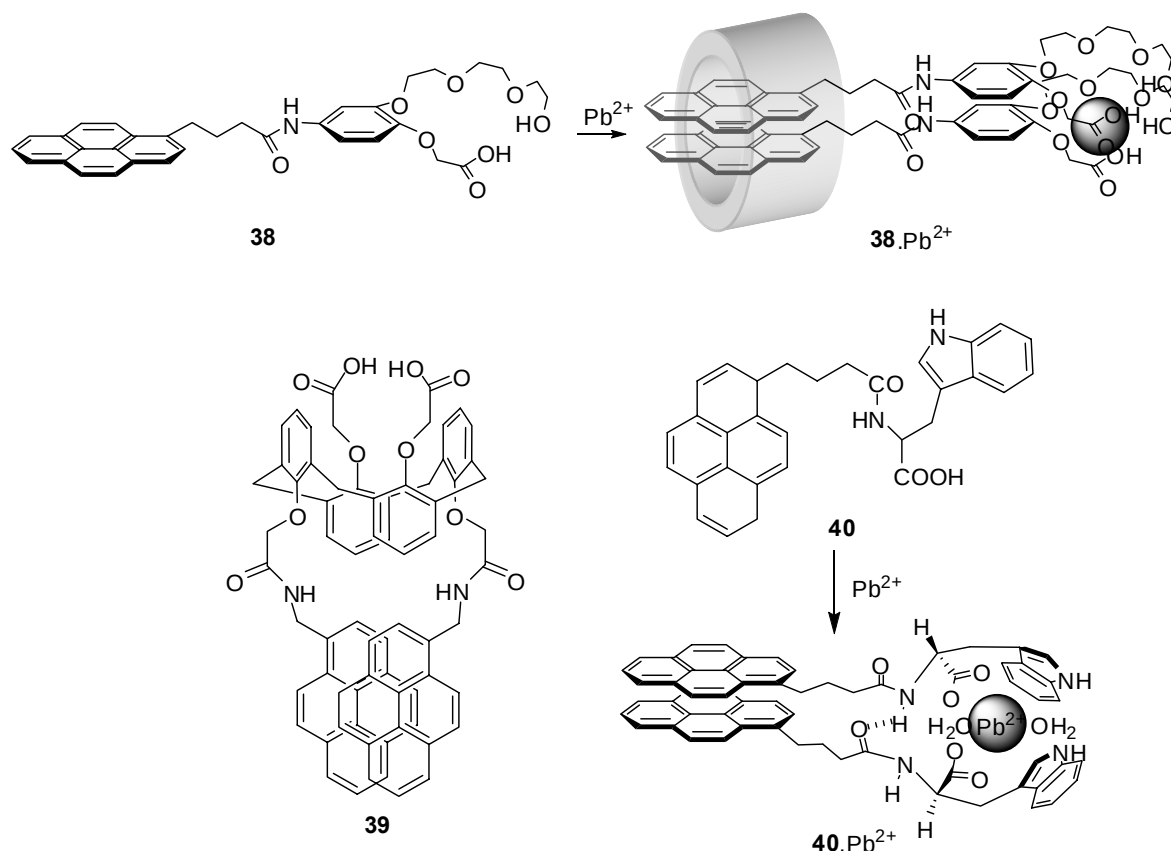
Schéma II-7 : Principe d'une sonde par la formation d'excimère.

Quand un fluoroionophore contient deux fluorophores dont la distance peut être modifiée lors de la complexation, la présence du cation complexé peut favoriser la formation d'excimère, ou la défavoriser suivant la configuration (Schéma II-7). La détection du cation peut s'effectuer par une mesure ratiométrique du rapport des intensités de fluorescence du monomère et de l'excimère avant et après l'introduction du cation.

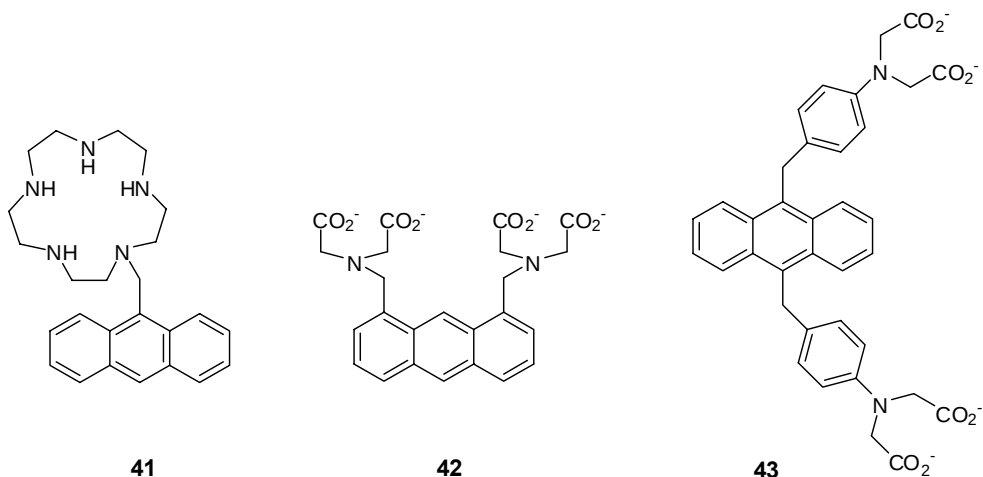
Les fluoroionophores **36**^[53] et **37**^[54] mettent à profit la formation/disparition d'excimère pour la détection du mercure. Dans un milieu CH₃CN/H₂O (9 : 1 v/v), l'interaction avec le cation Hg²⁺ diminue l'émission d'excimère du pyrène et permet ainsi une mesure ratiométrique pour la détection du mercure complexé au dérivé **36**. Ce ligand possède une limite de détection de 0,32 mg.L⁻¹ et une sélectivité relativement bonne (seul le Cu²⁺ peut interférer). D'une façon analogue, la complexation du mercure par le ligand de type podand **37** induit également une diminution de la fluorescence excimère du pyrène. Ce composé possède une même limite de détection (0,32 mg.L⁻¹) dans un mélange MeOH/H₂O (1 : 1 v/v).



De même, les fluorophores **38**,^[55] **39**^[56] et **40**^[57] induisent une modification de la formation d'excimère lors de l'interaction avec le plomb. Deux molécules **38** ont été insérées dans un motif de cyclodextrine (γ -CyD) pour favoriser la formation d'excimère entre les deux fonctions pyrène. La présence du plomb dans cette entité supramoléculaire **38** conduit à une augmentation de la formation d'excimère et une diminution de la fluorescence du monomère. Cette molécule présente une bonne sélectivité vis-à-vis du plomb, la limite de détection est de 2 mg.L⁻¹ dans l'eau à pH = 4,3. En revanche, le calixarène **39** montre une extinction de l'émission de la forme excimère lors de la complexation avec le plomb. Toutefois, ce fluoroionophore ne permet la complexation du plomb que dans l'acétonitrile.



La formation d'excimère intermoléculaire est également observée lors de la complexation du cation Pb^{2+} par le fluoroionophore **40** à base de tryptophane. Le complexe ML_2 (deux ligands pour un métal) conduit à une configuration dans laquelle les deux pyrènes des deux ligands complexés sont en interaction pour former l'excimère correspondant. Ce système fonctionne en milieu aqueux $H_2O/DMSO$ (98 : 2 v/v) et permet une mesure ratiométrique de la fluorescence pour aboutir à une limite de détection du plomb de $31 \mu g.L^{-1}$.



D'autres fluoroionophores utilisant la formation d'exciplexe entre le fluorophore et le métal complexé ont été également développés pour la détection du cadmium. Le premier fluoroionophore utilisé pour la détection du cadmium est formé d'un anthracène substitué par une entité complexante du type aza-couronne (**41**).^[58] Le spectre de fluorescence du ligand

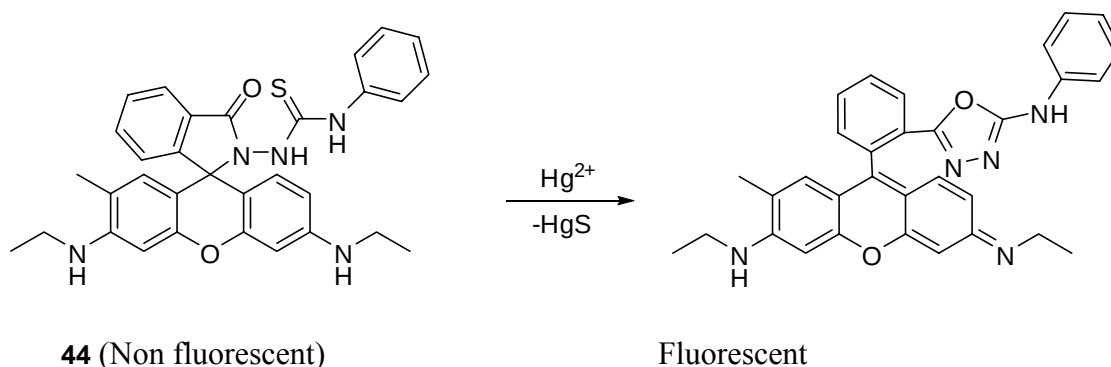
libre montre clairement la structure vibrationnelle du fluorophore anthracène. Lors de la complexation avec le cadmium, un complexe π entre l'anthracène et le cation est formé, conduisant à une apparition d'une bande de fluorescence large déstructurée centrée à 446 nm.

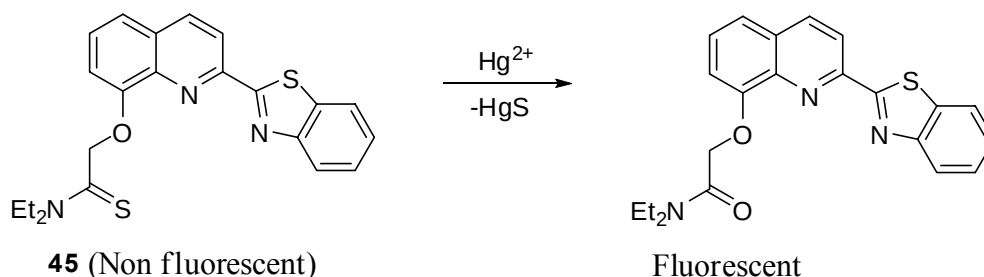
En utilisant le même mécanisme d'interaction entre les électrons d du métal et le système π de l'anthracène pour former un exciplexe à l'état excité, les fluoroionophores **42**^[59] et **43**^[60,61] ont été réalisés. Le premier dérivé (**42**) montre une bande large située à 435 nm lors de la présence du cadmium dans l'eau à pH 7 pouvant s'expliquer par la formation d'exciplexe avec l'anthracène. Il est sélectif vis-à-vis de différents métaux de transition, pour lesquels une extinction de fluorescence a été observée. Le second fluoroionophore (**43**) présente également une large bande centrée à 500 nm. La complexation avec le cation compétitif du cadmium (le zinc) est aussi efficace, mais une exaltation de fluorescence de l'anthracène par le processus PET dans le cas du zinc permet de différencier ces deux cations.

II.1.4.5 Autres types de fluoroionophores

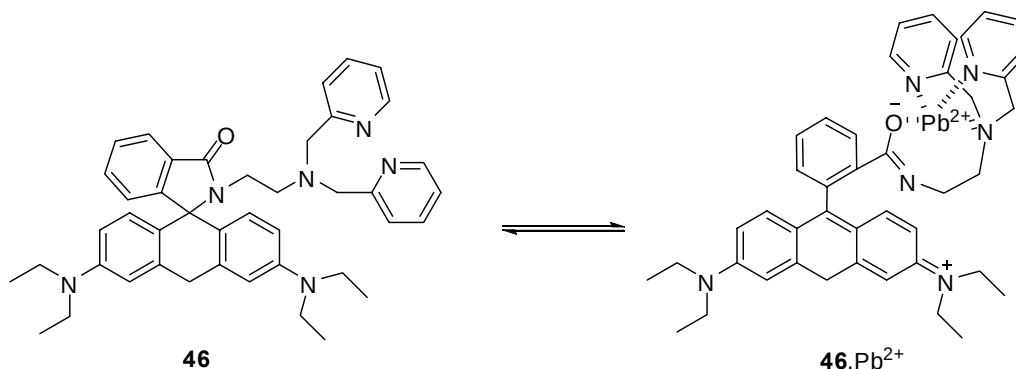
D'autres types de sondes fluorescentes utilisant des réactions chimiques en présence des métaux lourds ont été également exploités pour la détection de ces cations.

Grâce à l'affinité particulière du mercure avec le soufre, une catégorie de sondes a pu tirer profit de réactions chimiques spécifiques entre la sonde et le mercure comme une cyclisation ou une élimination pour mener à la formation d'un produit fluorescent. Yang *et al.*^[62] ont développé la sonde fluorescente **44**, à base de rhodamine comme fluorophore. La réaction du thiosemicarbazide pour former le 1,3,4-oxadiazole en présence du Hg^{2+} induit une exaltation de la fluorescence. Cette molécule est utilisable dans un milieu partiellement aqueux méthanol/ H_2O (2 : 8 v/v) avec une bonne limite de détection ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$). Une exaltation plus légère a été observée pour les cations Ag^+ et Zn^{2+} mais avec un temps de réponse plus long (8h pour Ag^+). Plus récemment, le fluoroionophore basé sur un thioamide dérivé de la 8-hydroxyquinoline **45** a été développé.^[63] L'ajout de mercure à une solution du composé **45** dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3 : 7 v/v) donne lieu à une réaction de désulfurisation pour former l'amide correspondant, ce qui produit une importante exaltation de la fluorescence. La limite de détection est de $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ et seul le cation Cd^{2+} peut interférer avec le cation Hg^{2+} .





Le principe de fonctionnement du fluoroionophore **46**^[64] est basé sur l'ouverture d'un cycle en présence de plomb, ce qui induit l'apparition de la fluorescence de la rhodamine. Une exaltation d'un facteur 100 de la fluorescence a été observée lors de l'ajout du plomb.



Les inconvénients de ce type de sondes sont que les réactions ne sont pas forcément instantanées (le temps de réponse est de l'ordre de quelques minutes) et qu'elles sont la plupart du temps irréversibles, ce qui limite l'utilisation des sondes à une seule complexation.

En conclusion de ce chapitre bibliographique, de nombreux exemples de fluoroionophores ont été développés pour la détection de métaux lourds. Les sondes de mercure ont été très développées ces dernières années, mais très peu d'entre elles présentent de très bonnes sélectivité et sensibilité.^[36,62] Les sondes du cadmium et du plomb, en revanche, présente toujours certaines limites soit en terme de sélectivité vis-à-vis d'autres métaux de transition (Zn^{2+} , Cu^{2+} , ...), soit en terme de sensibilité.^[48,50] La réalisation de systèmes sensibles et sélectifs est toujours un sujet d'actualité en vue d'applications pratiques.

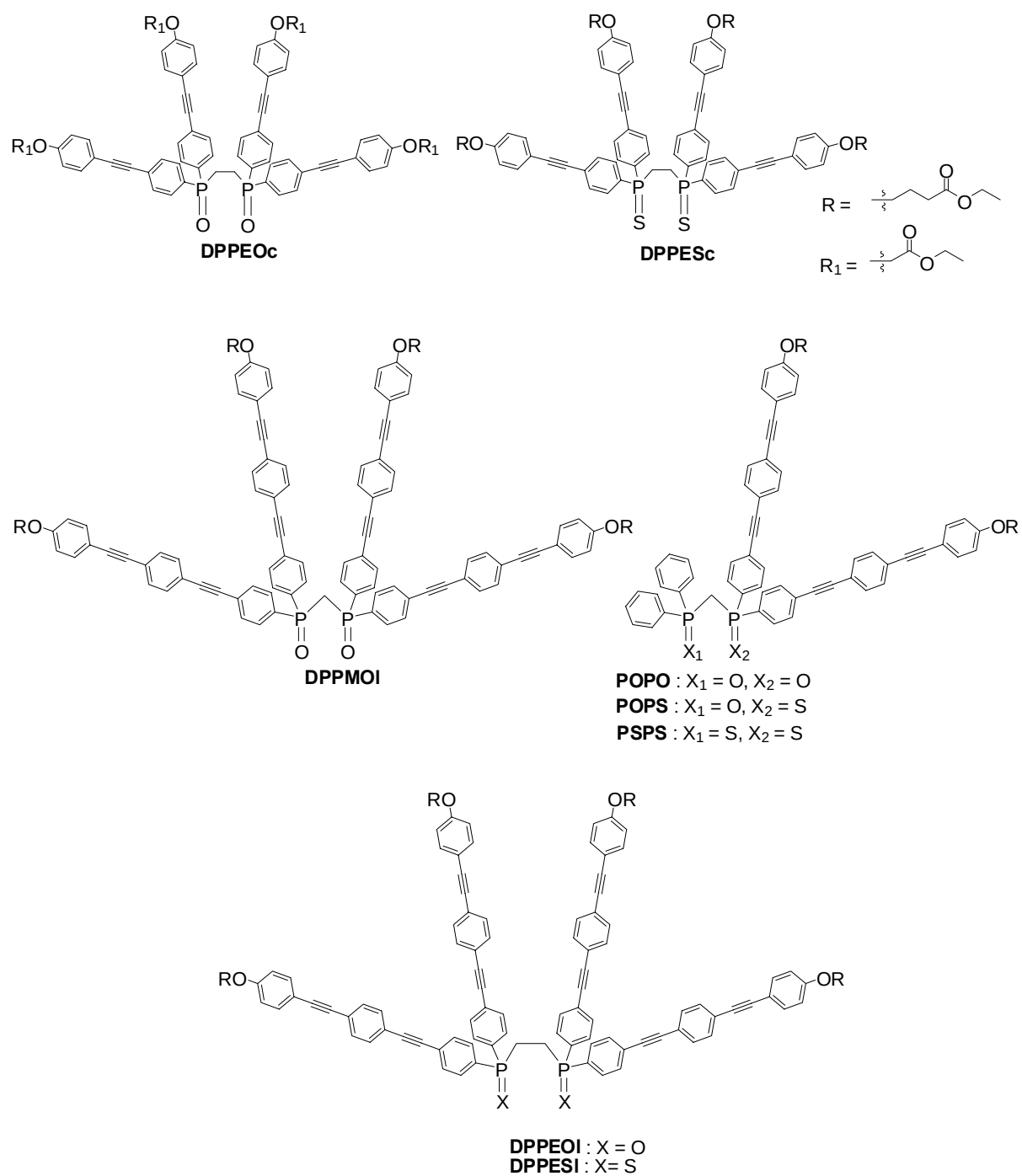
II.1.5 Présentation des fluoroionophores : ligands bidentes à base d'oxyde et de sulfure de phosphine fluorescents

Nous avons développé de nouveaux fluorophores à base d'oxyde de phosphine et de sulfure de phosphine dans le premier chapitre. Les molécules de ce type peuvent être aisément synthétisées par des couplages de Sonogashira au palladium.^[65] Dans cette famille de fluorophores, la fluorescence observée est le résultat du transfert de charge efficace entre le groupe accepteur (P=O ou P=S) et le groupe donneur (NMe_2 , Oalkyle). Ces systèmes offrent de nombreux avantages comme un coefficient d'absorption molaire et un rendement quantique importants ainsi qu'une bonne stabilité photochimique. Les oxydes de phosphine

avec la fonction OMe en tant que groupement donneur possèdent un rendement quantique de fluorescence élevé indépendamment de la nature du solvant utilisé. En revanche, celui des oxydes contenant le groupe donneur NMe₂ est très faible dans les solvants polaires.

Dans la partie précédente consacrée aux entités complexantes, il a été montré que les oxydes et sulfures de phosphine substitués par des groupes phényles montrent une bonne affinité vis-à-vis des métaux lourds. Cependant, ils n'ont jamais été utilisés en tant qu'entité complexante dans un fluoroionophore pour la détection de métaux lourds. La fonctionnalisation d'un fluorophore à base de phénylacétylènes conjugués sur des ligands d'oxydes et de sulfures de phosphine permet d'obtenir des fluoroionophores originaux pour la détection de métaux lourds. Ces fluoroionophores mettent à profit la fonction oxyde ou sulfure de phosphine comme entité complexante (l'ionophore) et également comme groupe accepteur dans un fluorophore à transfert de charge. L'interaction des cations avec les atomes accepteurs doit modifier ce transfert et provoquer des déplacements spectraux. Les propriétés photophysiques remarquables des fluorophores modèles laissent prévoir une bonne sensibilité lors de la présence de cations.

Les ligands bidentes à base d'oxydes et de sulfures de phosphine fluorescents sont présentés ci-dessous. Nous avons choisi les oxydes et sulfures de phosphine possédant une fonction O(CH₂)_nCOOEt pour l'ingénierie des fluoroionophores pour la détection du mercure, du cadmium et du plomb. Ces fonctions ester offrent la possibilité d'effectuer une hydrolyse en milieu basique pour conduire à des systèmes comportant des carboxylates susceptible d'être solubles en milieu partiellement aqueux. Des variations de structures ont été envisagées comme la distance entre les deux entités complexantes, le nombre et la longueur des bras fluorescents. En effet, deux types de ligands chélatants ont été considérés : des ligands symétriques et des ligands dissymétriques. Les ligands symétriques sont substitués par quatre "bâtonnets" phénylacétylènes, tandis que dans les ligands dissymétriques, deux de ces quatre "bâtonnets" ont été remplacés par deux phényles pour améliorer la solubilité ainsi que l'encombrement stérique de tels systèmes. Les noms des fluoroionophores symétriques ont été donnés en se basant sur les acronymes des ligands connus en catalyse homogène : DPPE (diphénylphosphinoéthane) ou DPPM (diphénylphosphinométhane).



II.2 SYNTHÈSE

II.2.1 Synthèse de ligands symétriques

II.2.1.1 Analyse rétrosynthétique

La synthèse des ligands d'oxydes et de sulfures de phosphine symétriques **47** a été envisagée selon la voie rétrosynthétique ci-dessous (Schéma II-8). Ces composés peuvent être obtenus à partir des ligands phosphorés possédant des fonctions acétyléniques vraies **48** par un couplage de Sonogashira. La formation de ces ligands bidentes à base d'oxydes et de sulfures de phosphine fonctionnalisés peut être effectuée à partir du 4-bromophényléthynyl triméthylsilane commercial **50** par l'intermédiaire d'un organomagnésien.

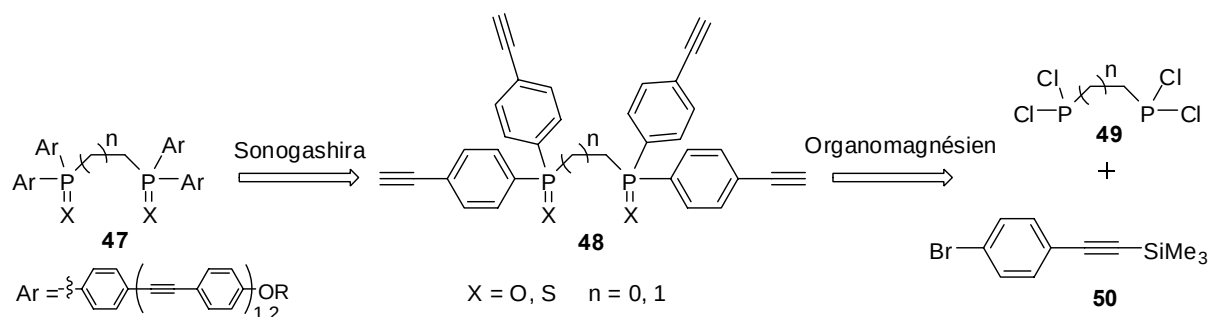
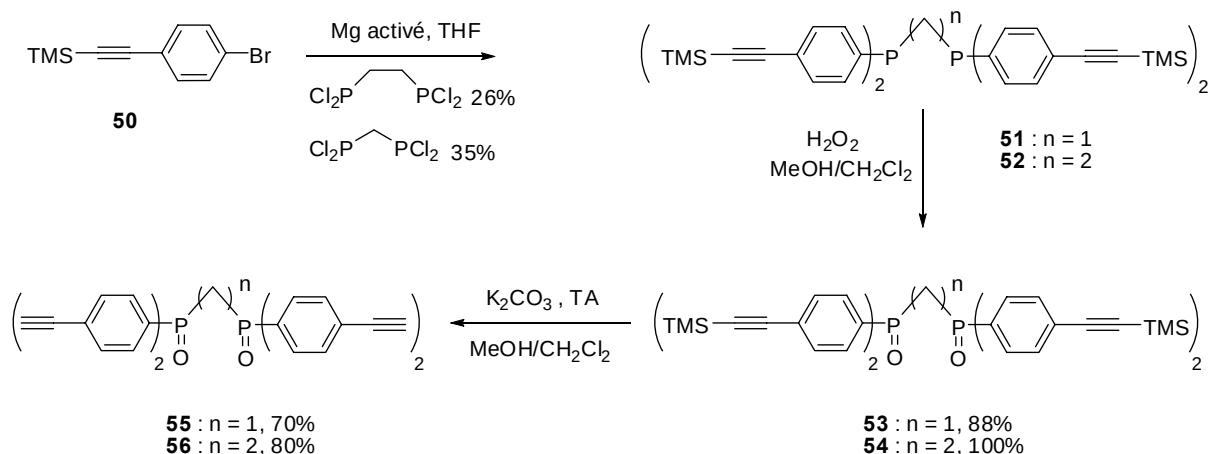


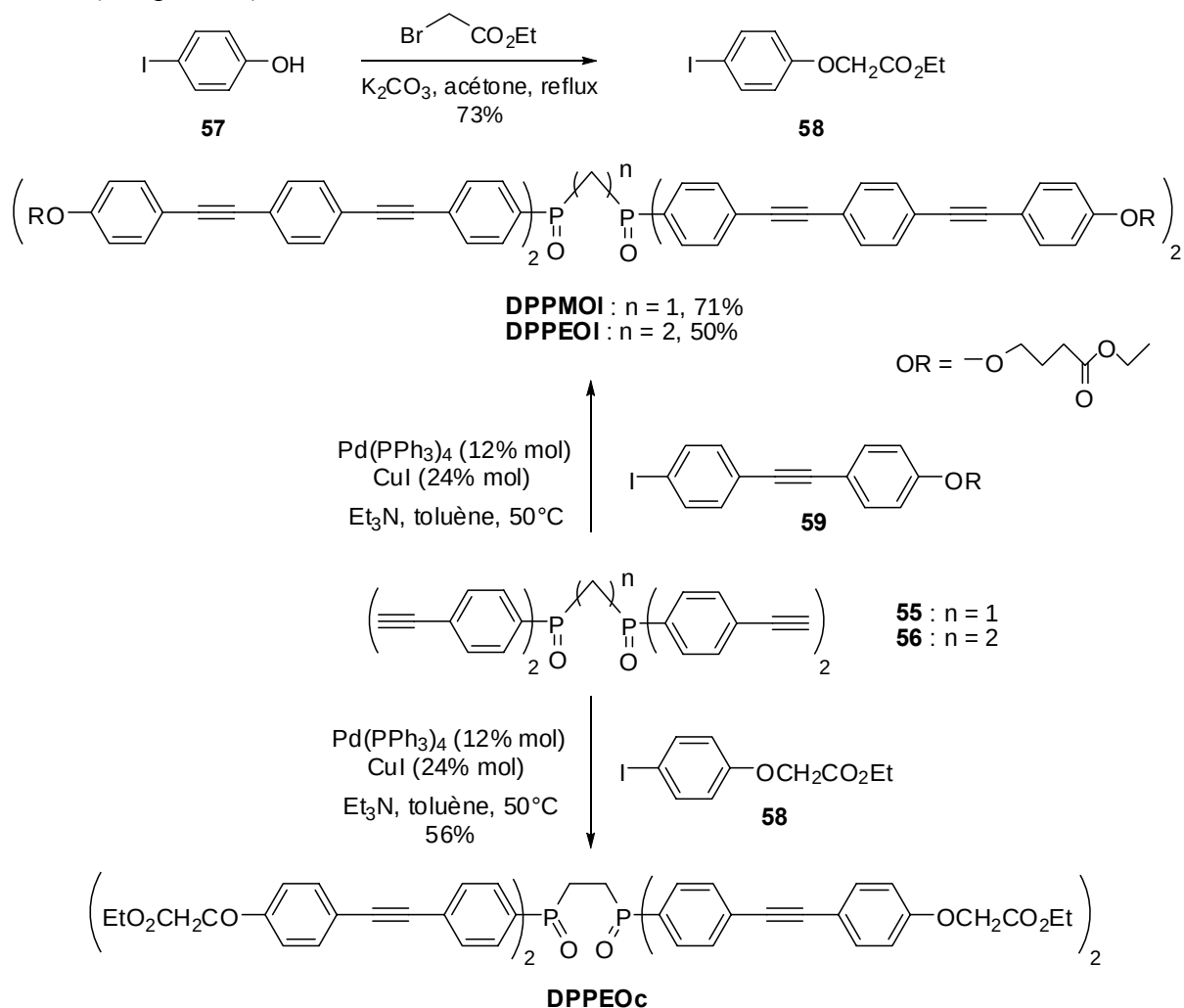
Schéma II-8 : Rétrosynthèse des ligands symétriques.

II.2.1.2 Synthèse des oxydes de phosphine symétriques : DPPEOc, DPPEOl et DPPMOI

La synthèse de ligands symétriques repose sur le même principe que celle des fluorophores modèles décrite précédemment. Dans un premier temps, le magnésien du dérivé commercial 4-bromophényléthynyltriméthylsilane **50** est formé en présence de magnésium au reflux du THF puis mis en réaction soit avec le 1,2-bis(dichlorophosphino)méthane, soit avec le 1,2-bis(dichlorophosphino)éthane pour former les phosphines fonctionnalisées correspondantes, **51** et **52**. L'oxydation des phosphines **51** et **52** en présence du peroxyde d'hydrogène dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol permet l'obtention des oxydes de phosphine **53** et **54** avec des rendements respectifs de 88 et 100%. La désilylation de ces dérivés en présence de K_2CO_3 conduit à la formation des intermédiaires **55** et **56**, avec de bons rendements (70 et 80%).



A ce stade, nous pouvons envisager de réaliser des réactions de couplage de type Sonogashira avec des dérivés iodés fonctionnalisés. Nous avons choisi de préparer deux composés possédant respectivement deux et trois unités aromatiques et portant une fonction ester sur la chaîne latérale. L'iodoaryle **58** a été synthétisé par alkylation de l'iodophénol **57** avec le bromoacétate d'éthyle.^[66] La synthèse du dérivé iodé **59** a été décrite dans le chapitre précédent (composé **21**).

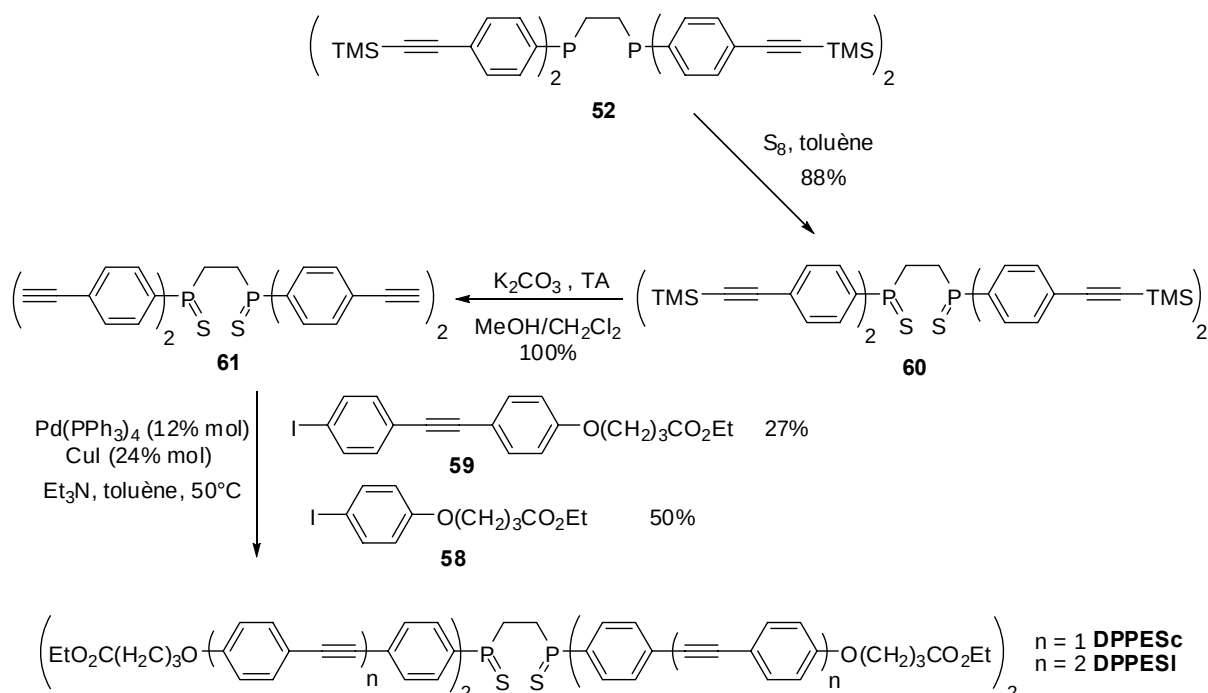


Les produits finaux **DPPMOI** et **DPPEOI** contenant les “bâtonnets” longs sont obtenus par couplage de Sonogashira entre les oxydes de phosphine fonctionnalisés **55** et **56** et le dérivé iodé **59** avec des rendements respectifs de 71% et 50%. Le même couplage a été réalisé avec le dérivé iodé éthyle-4-iodophénylacétate d'éthyle **58** pour conduire au composé **DPPEOc** contenant les “bâtonnets” courts avec un rendement de 56%.

Parallèlement, nous nous sommes également intéressés aux analogues soufrés des oxydes de phosphine.

II.2.1.3 Synthèse des sulfures de phosphine symétriques : **DPPESc** et **DPPESI**

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'obtention de la thiophosphine fonctionnalisée **61** consiste à faire réagir la phosphine **52** avec le soufre élémentaire dans le toluène, puis de réaliser l'étape de désilylation en présence de K_2CO_3 dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol. Le dérivé **61** est obtenu avec 88% de rendement sur les deux étapes. Les produits finaux **DPPESI** et **DPPESc** sont obtenus avec des rendements de 27% et 50%, grâce aux couplages de Sonogashira entre cette thiophosphine fonctionnalisée et les dérivés iodés contenant un ou deux noyaux aromatiques.



Il pourrait également être intéressant d'étudier l'influence du nombre de bras fluorescents lors de la complexation. C'est pourquoi nous avons envisagé de préparer des composés dissymétriques.

II.2.2 Synthèse de ligands dissymétriques : POPO, PSPS, PSPO

II.2.2.1 Analyse rétrosynthétique

Une autre stratégie a été utilisée dans le cas des dérivés phosphorés bidentes dissymétriques **62**. Ces composés peuvent être obtenus à partir des ligands dissymétriques possédant des fonctions acétyléniques vraies **63** par couplage de Sonogashira avec divers dérivés iodés. Ces dérivés dissymétriques fonctionnalisés peuvent être préparés par substitution nucléophile d'un chlorure de diphenylphosphine sur le dérivé méthyl diaryle d'oxyde ou de sulfure de phosphine **64**. Ce dernier dérivé peut être synthétisé à partir du 4-bromophényléthynyltriméthylsilane commercial **50** par l'intermédiaire d'un organomagnésien.

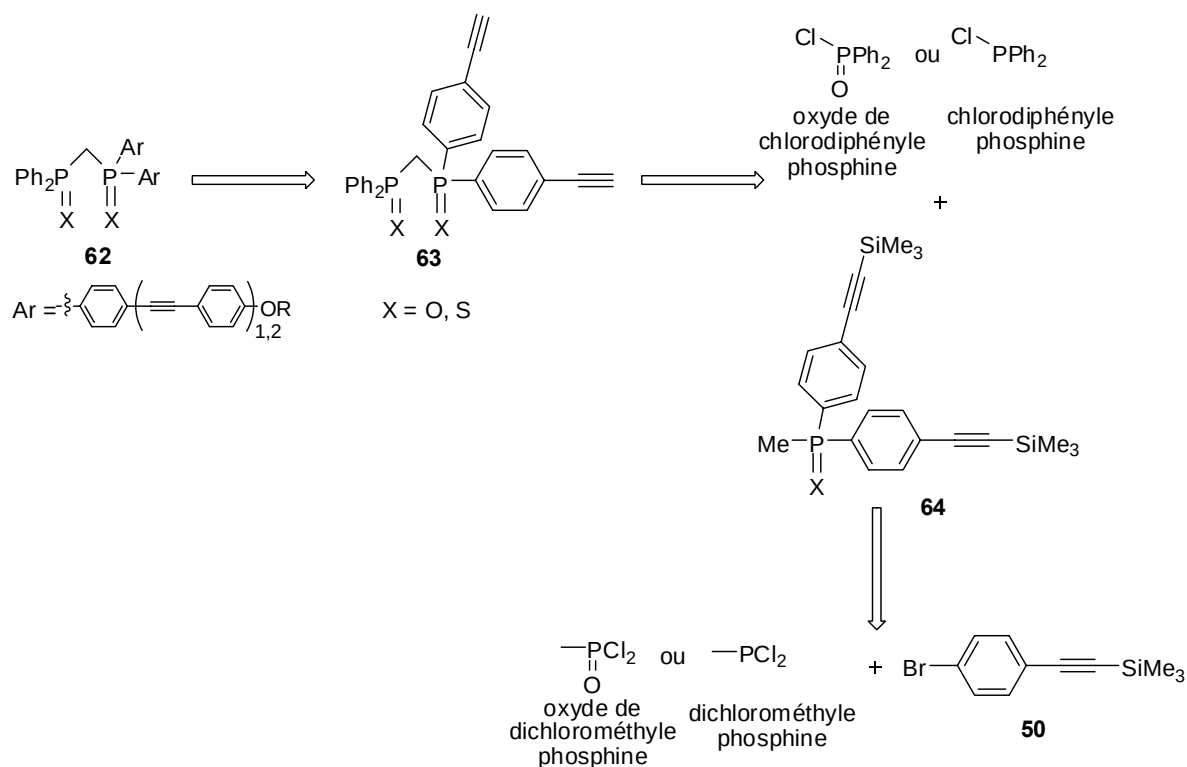
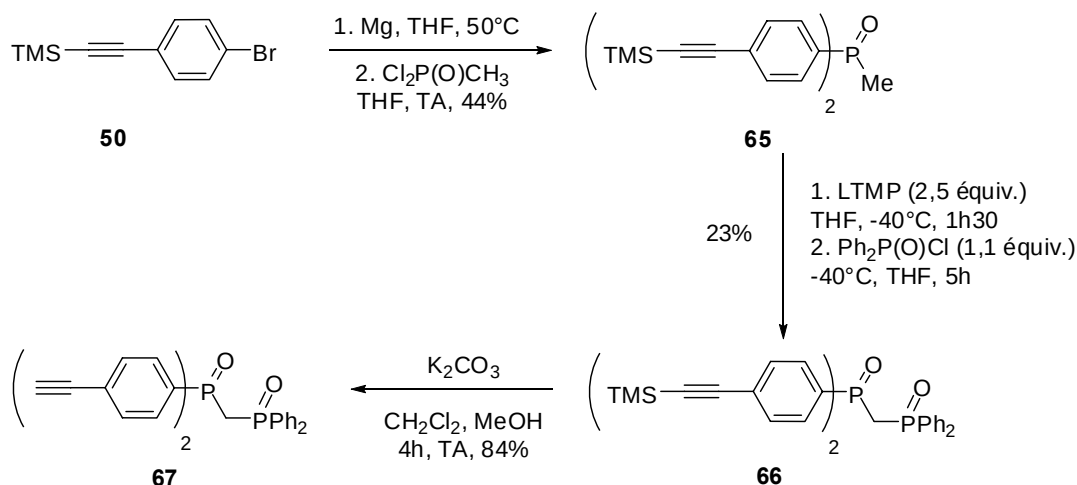


Schéma II-9 : Rétrosynthèse des ligands dissymétriques.

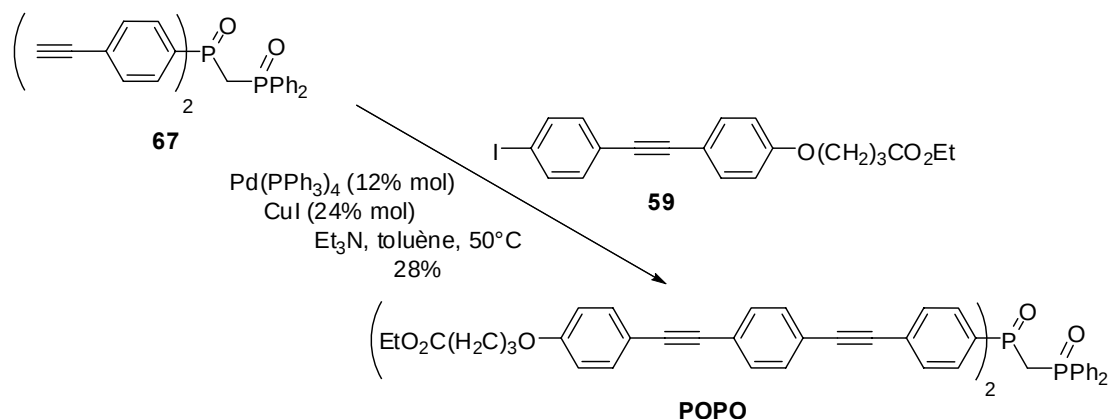
II.2.2.2 Synthèse du composé POPO

La première étape, consistant à fonctionnaliser l'oxyde de phosphine $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ par deux groupes phényltriméthylsilylacétylènes, est effectuée par réaction avec le magnésien du produit commercial **50** dans le THF. L'oxyde de phosphine intermédiaire **65** est obtenu avec un rendement de 44%. La fonctionnalisation du groupe méthyle du dérivé **65** est réalisée lors d'une deuxième étape par substitution nucléophile de l'anion de ce composé, formé par l'action du lithien de la 2,2,6,6-tetraméthylpipéridine (LTMP) dans le THF, sur le dérivé

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ à -40°C .^[67] Le produit **66** est obtenu avec un rendement de 27%. La désilylation du composé **66** est ensuite simplement réalisée dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol pour conduire à la formation du ligand dissymétrique intermédiaire **67**.



Finalement, le ligand d'oxyde de phosphine final **POPO** est obtenu avec un rendement de 28% par le couplage de Sonogashira, dans des conditions précédemment décrites, entre le composé **67** et le dérivé iodé **59**.

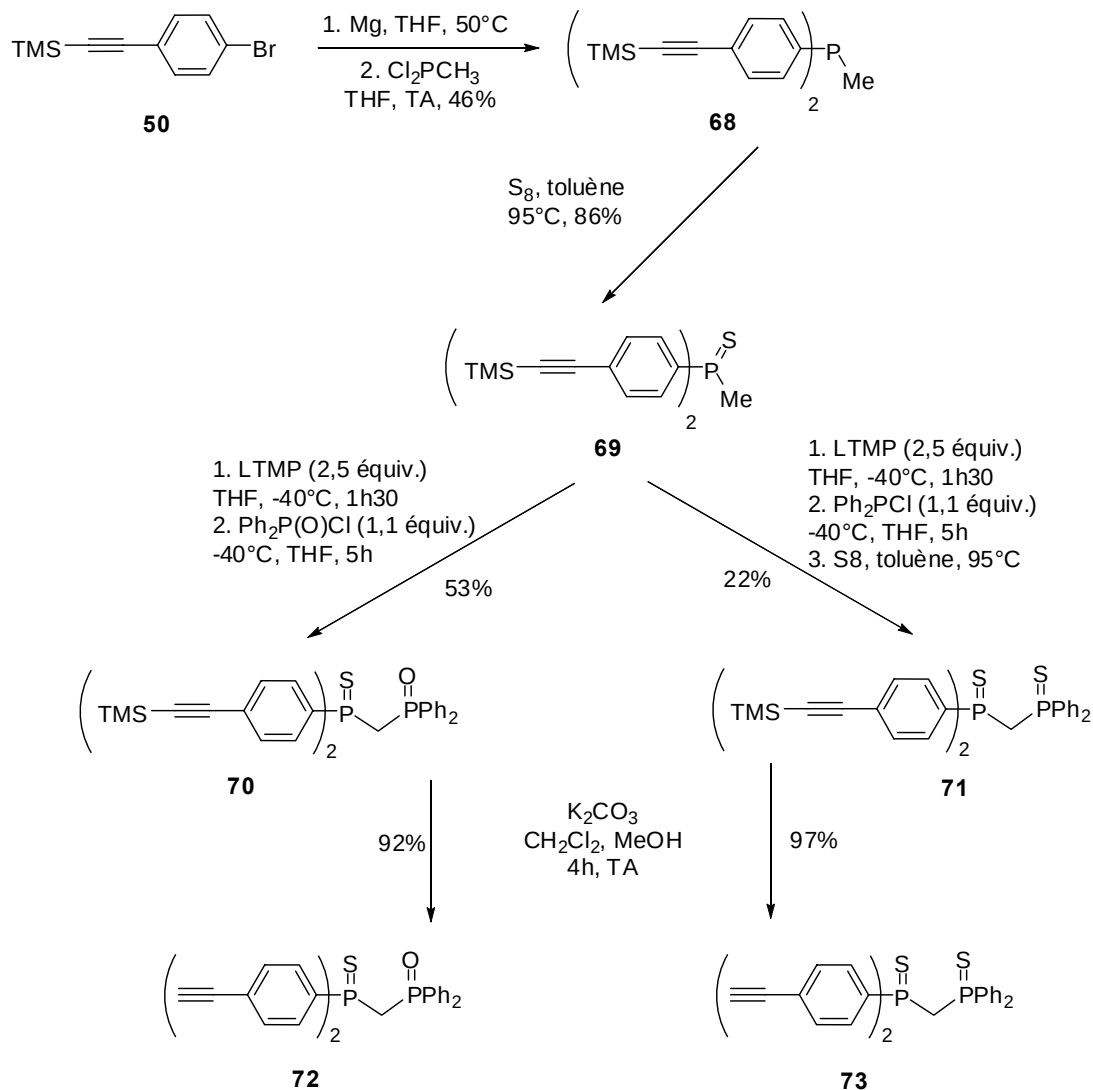


II.2.2.3 Synthèse des composés PSPO et PSPS

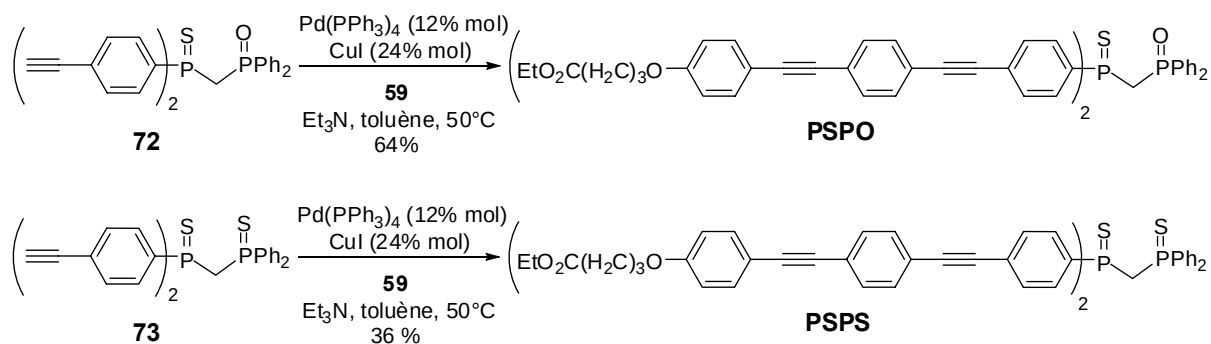
La synthèse des composés **PSPO** et **PSPS** utilise la même stratégie que la préparation du composé **POPO**. Dans une première étape, la phosphine Cl_2PCH_3 est mise en réaction avec le magnésien du dérivé bromé **50** dans le THF pour former la phosphine fonctionnalisée **68** avec un rendement de 46%. La sulfuration de ce dérivé par le soufre élémentaire S_8 dans le toluène permet l'obtention du sulfure de phosphine **69** avec un bon rendement (86%).

Puis, la substitution nucléophile de l'anion de la thiophosphine **69**, obtenu en présence de LTMP dans le THF, est réalisée soit avec l'oxyde $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ pour conduire à un ligand mixte $\text{P}=\text{O}$ et $\text{P}=\text{S}$ **70**, soit avec la phosphine Ph_2PCl dont le produit obtenu est traité sans purification avec le soufre élémentaire pour conduire au ligand disulfure de phosphine **71**.

Les produits **70** et **71** sont ensuite désilylés en présence de K_2CO_3 pour conduire aux intermédiaires clés **72** et **73**.



Les précurseurs clés **72** et **73** ont été mis en réaction avec le dérivé iodé **59** dans les conditions classiques de couplage de Sonogashira pour obtenir les ligands chélatants finaux **PSPO** et **PSPS** avec des rendements respectifs de 64% et 36%.



Ayant ainsi préparé différents dérivés bidentes de type oxyde et sulfure de phosphine, nous nous sommes alors tournés vers l'étude des propriétés photophysiques et complexantes de ces derniers. Des études par absorption et fluorescence stationnaires, fluorescence résolue dans le temps ont été effectuées d'une part pour des composés de type oxyde de phosphine et d'autre part pour des dérivés de type sulfure de phosphine. Les propriétés en absorption à deux photons des oxydes de phosphine ont été également étudiées en vue de développer des sondes fluorescentes excitables dans l'infrarouge.

II.3 PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES ET COMPLEXATION DES LIGANDS BIDENTES A BASE D'OXYDE DE PHOSPHINE FLUORESCENTS

Avant l'étude de la complexation des ligands chélatants à base d'oxyde de phosphine avec les cations, ces composés ont été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques.

II.3.1 Etudes des systèmes avant complexation

II.3.1.1 Caractérisation par absorption et fluorescence stationnaire

La saponification des ligands comportant des fonctions ester a été effectuée dans un milieu basique. Malheureusement, les acides obtenus sont encore moins solubles que les esters dans des solvants polaires. C'est pour cette raison que par la suite nous avons réalisé les études photophysiques et complexation avec des ligands comportant des groupements esters.

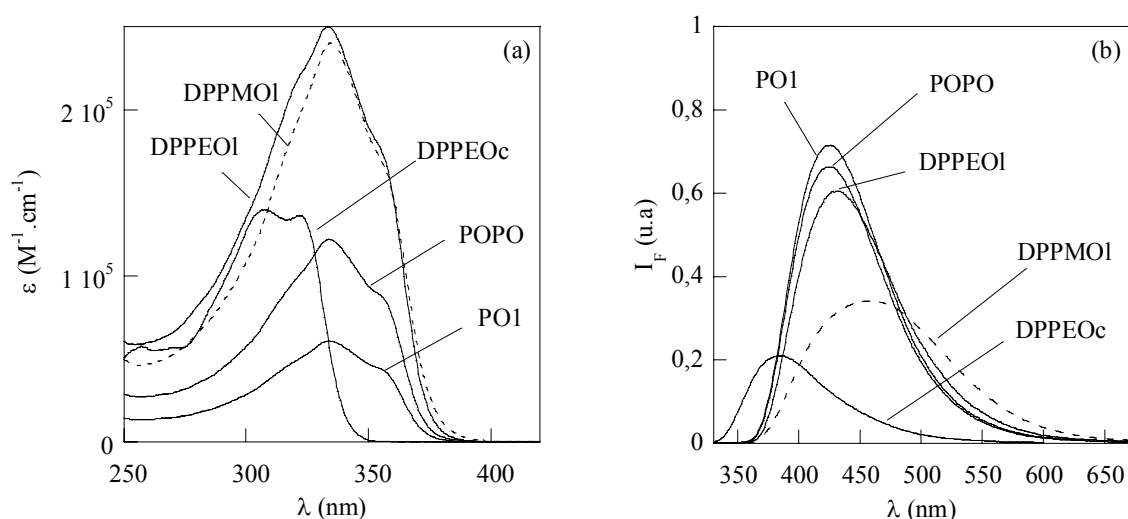


Figure II-1 : (a) Spectres d'absorption et (b) spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 330$ nm) des composés PO1, POPO, DPPEOI, DPPMOI et DPPEOc dans un mélange $CH_3CN/CHCl_3$ (8:2 v/v).

Les études photophysiques des quatre composés **POPO**, **DPPMOI**, **DPPEOI**, **DPPEOc** ont été effectuées dans un mélange $CH_3CN / CHCl_3$ (8 : 2 v/v), permettant une solubilité suffisante des composés organiques fluorescents ainsi que des métaux étudiés par la suite. La Figure II-1 montre les spectres d'absorption et de fluorescence (normalisés en rendement quantique) de ces quatre composés ainsi que du composé modèle **PO1**. Les valeurs des paramètres photophysiques associés sont rassemblées dans le Tableau II-6.

La bande d'absorption de plus basse énergie des composés comportant des "bâtonnets" longs présente un maximum vers 330 nm. La forme et la position des spectres d'absorption sont quasiment superposables. Elles correspondent parfaitement à celles du fluorophore modèle **PO1**, possédant une seule fonction P=O et un seul "bâtonnet" phénylacétylène. La

valeur du coefficient d'absorption molaire est proportionnelle au nombre de “bâtonnets” fluorescents présents dans chaque composé.

Composé	$\lambda_{\max}$ (abs) (nm)	$\lambda_{\max}$ (fluo) (nm)	$\varepsilon \times 10^4$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Rendement quantique Φ_F
PO1	331	426	6	0,77
POPO	334	424	12	0,72
DPPEOI	334	434	25	0,71
DPPMOI	335	455	24	0,54
DPPEOc	307	382	14	0,21

Tableau II-6 : Paramètres photophysiques des composés PO1, POPO, DPPEOI, DPPMOI et DPPEOc dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ (8:2 v/v).

De la même manière que pour les oxydes de phosphine monodentes, la longueur de la chaîne conjuguée influe sur les caractéristiques de la transition de transfert de charge. Le composé **DPPEOc** comportant des “bâtonnets” plus courts subit en effet un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption avec une valeur de coefficient d'absorption par fluorophore plus faible que le composé **DPPEOI**. Le spectre de fluorescence correspondant subit également un déplacement vers le bleu de 52 nm avec un rendement quantique de fluorescence nettement plus faible que celui du composé possédant une chaîne plus longue.

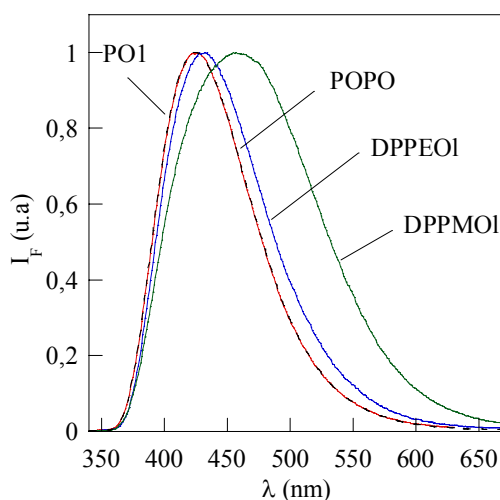


Figure II-2 : Spectres de fluorescence normalisés ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) des composés PO1, POPO, DPPEOI et DPPMOI dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ (8:2 v/v).

Nous avons également comparé les propriétés des oxydes de phosphine bidentes possédant des “bâtonnets” longs. La superposition des spectres de fluorescence normalisés des ligands **DPPEOI**, **DPPMOI**, **POPO** et du composé modèle **PO1** est présentée sur la Figure II-2.

Il est intéressant de noter que les spectres de fluorescence du composé modèle **PO1** et du ligand **POPO** sont superposables, avec des rendements quantiques de fluorescence comparables (Tableau II-6) compte tenu de l'erreur expérimentale des mesures. En revanche, un élargissement des spectres de fluorescence de **DPPEOI** et de **DPPMOI** a été observé et les

rendements quantiques de fluorescence sont plus faibles que pour les dérivés **PO1** et **POPO**. Cet effet est plus prononcé pour le composé **DPPMOI**. La présence de deux groupes oxydes de phosphine dans les ligands chélatants ne doit pas être liée à ces comportements différents du fluorophore modèle, car ceci n'a pas été observé pour le ligand **POPO**, qui lui-même contient deux groupes P=O. Ceci pourrait donc être attribué à la présence de plusieurs "bâtonnets" fluorescents dans les ligands **DPPEOI** et **DPPMOI**. La formation d'excimères entre les bras phénylacétylènes pourrait alors être envisagée. Des complexes intermoléculaires formés à l'état excité sont souvent observés pour les composés aromatiques, comme par exemple le pyrène,^[43] avec des concentrations en général supérieures à 10^{-4} M. Dans notre cas, les concentrations utilisées sont de l'ordre de 10^{-6} M. De plus, contrairement au cas d'excimère intermoléculaire, la forme des spectres de fluorescence des ligands ne change pas en fonction de la concentration. La formation d'excimère intermoléculaire est donc impossible. En revanche, l'hypothèse de la formation d'exciplexe intramoléculaire à l'état excité est possible quand les ligands **DPPEOI** et **DPPMOI** regroupent les quatre fluorophores dans un espace restreint. Ces interactions seront vérifiées par des études de spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps que nous détaillerons dans la partie suivante.

II.3.1.2 Etude par fluorescence résolue en temps

Les déclins de fluorescence des ligands sont réalisés dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8 : 2 v/v) par excitation à 330 nm, à plusieurs longueurs d'onde d'émission, puis analysés de manière globale par une somme d'exponentielles discrètes. Dans l'objectif de comparer le mécanisme de désactivation avec le monoxyde modèle **PO1**, nous avons réalisé également ses déclins de fluorescence dans le même mélange de solvants. Nous présenterons d'abord les résultats concernant le ligand **POPO**, qui comporte de fortes similitudes avec le composé modèle **PO1**. Ensuite, les études des composés **DPPEOI** et **DPPMOI**, présentant quant à eux des comportements différents du composé **PO1**, seront discutées.

Résultats obtenus pour le ligand dissymétrique POPO

La Figure II-3 illustre les déclins de fluorescence des molécules **PO1** et **POPO**. Nous pouvons remarquer que les déclins mesurés sont monoexponentiels, avec une durée de vie proche de 1 ns quelle que soit la longueur d'onde d'émission, ce qui démontre la présence d'un seul état excité responsable de l'émission (Tableau II-7). Le déclin et la durée de vie du composé **PO1** sont tout à fait comparables avec ceux du dérivé **POPO**. Ceci signifie que l'interaction entre les "bâtonnets" du composé **POPO** est nulle, ou très faible. Autrement dit, les deux fluorophores dans le ligand **POPO** sont indépendants, le composé se comporte comme le fluorophore modèle. Donc la présence du second groupement oxyde de phosphine n'intervient pas dans le mécanisme de désactivation du ligand **POPO**.

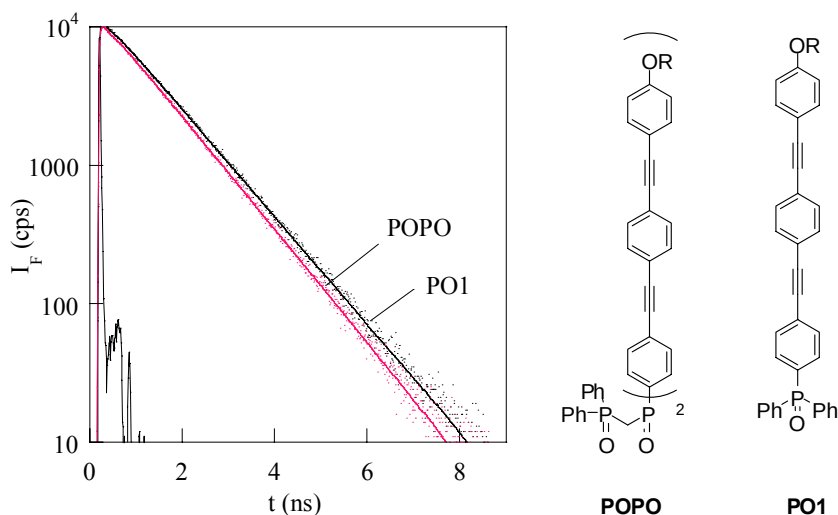


Figure II-3 : Superposition des déclin de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$) des composés PO1 et POPO.

	$\lambda_{\text{em}} (\text{nm})$	$\tau_i (\text{ns})$	χ_R^2
PO1	425	$1,12 \pm 0,02$	1,2
POPO	425	$1,07 \pm 0,02$	1,16

Tableau II-7 : Résultats des ajustements numériques des déclin de fluorescence des composés PO1 et POPO ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$).

Résultats obtenus pour les ligands symétriques DPPEOI et DPPMOI

Les déclin de fluorescence des composés **DPPEOI** et **DPPMOI** ont été réalisés à plusieurs longueurs d'onde d'émission dans un mélange de solvants $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8 : 2 v/v) (Figure II-4). Les déclin sont analysés de manière globale par une somme d'exponentielles discrètes grâce au logiciel Globals :

$$I_F(t) = \sum_i \alpha_i \exp(-t / \tau_i) \quad \text{Eq. II-2}$$

Contrairement au déclin monoexponentiel du composé **POPO**, les déclin de ces deux produits sont ajustés par une somme de trois exponentielles et les facteurs pré-exponentiels α_i dépendent de la longueur d'onde d'émission. Les résultats des analyses globales pour deux longueurs d'onde d'émission sont présentés dans le Tableau II-8. Les deux produits possèdent une constante de temps longue, une constante de temps plus courte ($\approx 1 \text{ ns}$) et une constante de temps très courte de quelques dizaines de picosecondes.

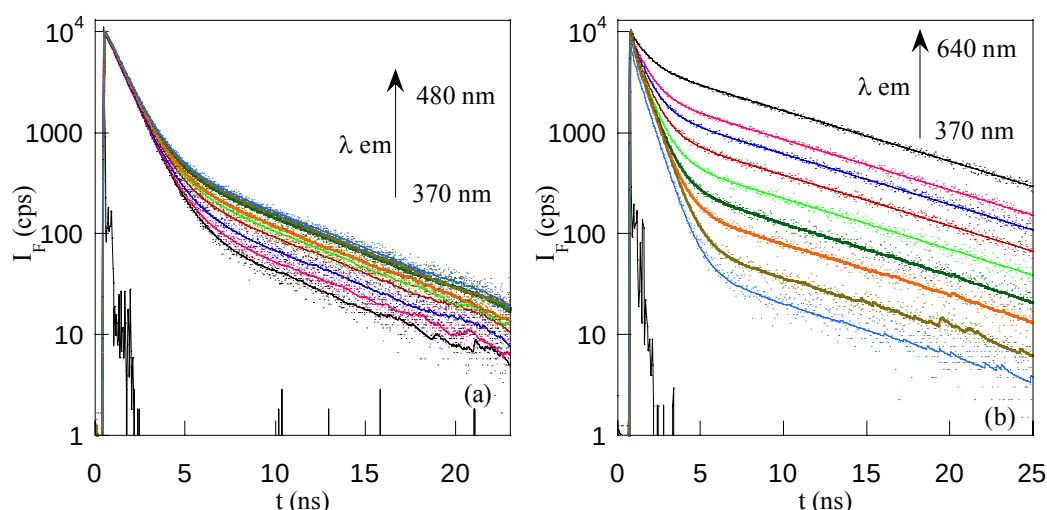


Figure II-4 : Superposition des déclin de fluorescence ($\lambda_{exc} = 330$ nm) (a) de DPPEOI et (b) de DPPMOI à plusieurs longueurs d'onde d'émission dans un mélange $CH_3CN / CHCl_3$ (8 : 2 v/v).

	λ_{em} (nm)	α_i	τ_i (ns)	χ^2_R	χ^2_R global
DPPEOI	430	0,88 (87 %)	$0,99 \pm 0,02$	1,12	1,08
		0,02 (12 %)	$5,89 \pm 0,29$		
		0,10 (1 %)	$0,03 \pm 0,02$		
	530	0,78 (68 %)	$0,99 \pm 0,02$	0,96	
		0,06 (31 %)	$5,89 \pm 0,29$		
		0,16 (1%)	$0,03 \pm 0,02$		
DPPMOI	450	0,60 (50 %)	$0,78 \pm 0,05$	1,27	1,16
		0,05 (46 %)	$8,65 \pm 0,15$		
		0,35 (4 %)	$0,12 \pm 0,06$		
	640	0,46 (9 %)	$0,78 \pm 0,05$	1,23	
		0,39 (90 %)	$8,65 \pm 0,15$		
		0,15 (1 %)	$0,12 \pm 0,06$		

Tableau II-8: Résultats des ajustements numériques des déclin de fluorescence des composés DPPEOI et DPPMOI à deux longueurs d'onde d'émission différentes.

Sur le bord bleu des spectres de fluorescence, la constante de temps dominante est la constante de temps courte qui s'apparente à la durée de vie du "bâtonnet" libre (≈ 1 ns) pour les deux composés. La constante de temps observée pour le dérivé **DPPEOI** est de 0,99 ns et celle du dérivé **DPPMOI** est de 0,78 ns. Les durées de vie des ligands sont plus courtes que celle observée pour le dérivé **POI**, ce qui pourrait être dû à l'environnement modifié dans les ligands chélatants par des interactions entre les "bâtonnets".

Sur le bord rouge des spectres, les constantes de temps longues (5,89 ns pour **DPPEOI** et 8,65 ns pour **DPPMOI**) interviennent de manière plus importante dans les déclin. Cette composante longue est d'autant plus importante que la longueur d'onde d'émission est déplacée vers la partie rouge du spectre. Elles peuvent donc être attribuées à la formation d'excimères intramoléculaires entre des "bâtonnets" fluorescents. L'interaction est d'autant

plus forte que les deux groupes oxydes de phosphine sont plus proches. Ceci est confirmé dans le cas du dérivé **DPPMOI**, la présence de la durée de vie plus longue étant majoritaire. Cette constatation rejoint l'observation faite en fluorescence stationnaire : un élargissement et un déplacement de spectre du ligand chélatant vers le rouge par rapport au spectre du **POI** avaient été mis en évidence. Il faut remarquer également que les spectres d'excitation observés à plusieurs longueurs d'onde d'émission des ligands bidentes sont superposables et ressemblent aux spectres d'absorption correspondants. Nous avons donc exclu la formation de pseudo-excimère (excimère formé à l'état fondamental), qui aurait probablement lieu par couplage entre deux chromophores très proches l'un de l'autre.

Grâce aux déclinés réalisés à différentes longueurs d'onde d'émission des ligands chélatants d'oxydes de phosphine, nous avons décomposé ces spectres de fluorescence stationnaire en deux ou trois bandes associées aux durées de vie longue et courte. L'intensité de la fluorescence $I_F(\tau_i, \lambda)$ de chaque constante de temps τ_i pour une valeur donnée de la longueur d'onde λ est donnée par l'équation II-3. Le poids de la troisième composante très courte pour le composé **DPPEOI** a été négligé.

$$I_F(\tau_i, \lambda) = I_F(\lambda) \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_i \alpha_i \tau_i} \quad \text{Eq. II-3}$$

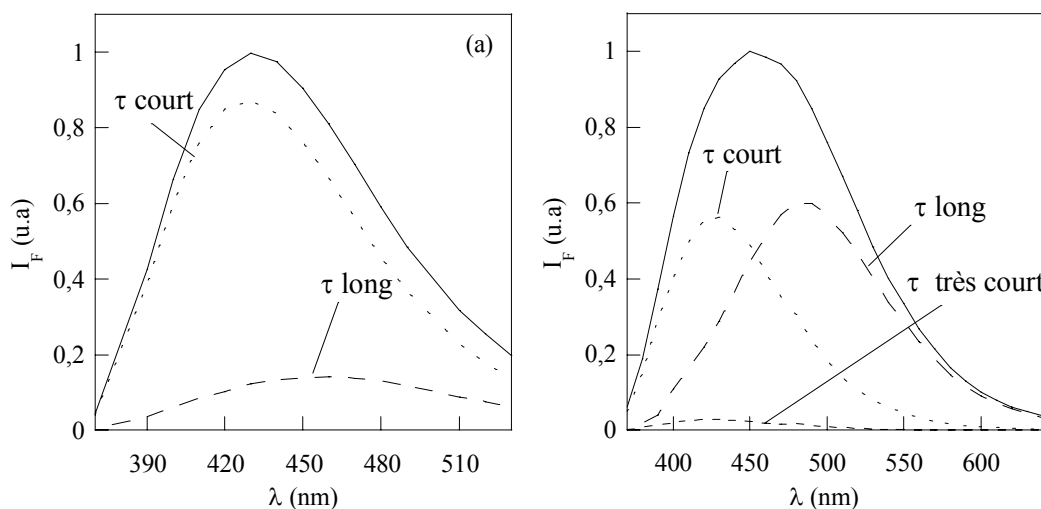


Figure II-5 : Spectres de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm) des ligands (a) DPPEOI et (b) DPPMOI dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8:2 v/v) et décomposition du spectre de fluorescence (en pointillés) à l'aide de l'équation II-3.

Les spectres en pointillés représentent la décomposition des spectres stationnaires de ces deux composés en deux ou trois bandes associées à la durée de vie longue et la durée de vie courte (Figure II-5). Effectivement, la durée de vie courte intervient de manière plus importante dans le cas du composé **DPPEOI** et la durée de vie longue quant à elle est d'autant plus intense que la distance entre deux groupes oxydes de phosphine est plus proche. Les interactions entre des “bâtonnets” sont donc globalement plus marquées pour le composé **DPPMOI** que pour le dérivé **DPPEOI**.

La superposition des composantes courtes (≈ 1 ns) des deux ligands chélatants, du spectre de fluorescence du fluorophore modèle **PO1** ainsi que de la composante longue du ligand **DPPMOI** est illustrée dans la Figure II-6. Nous avons remarqué que les spectres correspondant à la durée de vie courte de ces deux ligands chélatants et le fluorophore modèle **PO1** sont quasi-superposables. Ceci confirme notre hypothèse que cette durée de vie courte correspond à la durée de vie du “bâtonnet” libre. Le spectre correspondant à la formation d'excimère de la durée de vie longue subit quant à lui un déplacement important vers le rouge par rapport au dérivé monodente **PO1**.

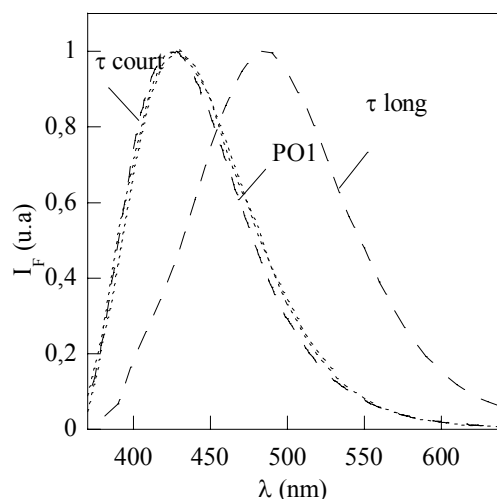


Figure II-6 : Superposition après normalisation des spectres décomposés des ligands **DPPMOI** et **DPPEOI** et du spectre de fluorescence du fluorophore modèle **PO1**.

La formation d'excimère intramoléculaire a été également observée pour les composés supramoléculaires multi-chromophores à base d'aromatiques.^[68,69] Dans la plupart des cas, trois durées de vie ont été observées : une durée de vie longue d'excimère, une durée de vie moyenne de fluorophore libre et une durée de vie courte.^[68,70,71] L'étude d'un composé de type calixarène substitué par quatre fonctions cyanobiphényle, décrite par Akimoto *et al.*,^[71] montre la présence de ces trois durées de vie. La durée de vie longue de 10 ns correspond au déclin de l'excimère formé entre des fluorophores au sein du calixarène. Les deux autres sont attribuées à deux conformations du système, l'une permettant la formation d'excimère intramoléculaire avec la durée de vie très courte 0,37 ns, et l'autre se comportant plutôt comme un fluorophore libre (1,4 ns). Le même comportement a été observé dans notre cas, sauf que nous ne pouvons pas confirmer le fait que la durée de vie très courte corresponde à la conformation permettant la formation d'excimère, cette durée de vie étant dans la limite de la résolution de notre dispositif expérimental.

L'ensemble de ces études permet de confirmer la présence d'interactions entre les “bâtonnets” fluorescents dans le cas des composés **DPPMOI** et **DPPEOI**, contrairement au fluorophore modèle ou même au ligand **POPO**. Ceci pourrait être lié à l'espace restreint dans lequel se trouvent les quatre fluorophores dans ces ligands symétriques. Les trois durées de vie sont expliquées de la manière suivante : la durée de vie courte de l'ordre de 1 ns est

associée à la durée de vie de la conformation du ligand qui ne permet pas la formation d'excimère, les fluorophores se comportant comme des fluorophores libres ; la durée de vie très courte correspond à la conformation du ligand permettant la formation d'excimère, elle est donc plus courte que celle du "bâtonnet" libre ; la durée de vie longue, enfin, est attribuée au déclin de l'excimère intramoléculaire formé par interaction entre les "bâtonnets" fluorescents.

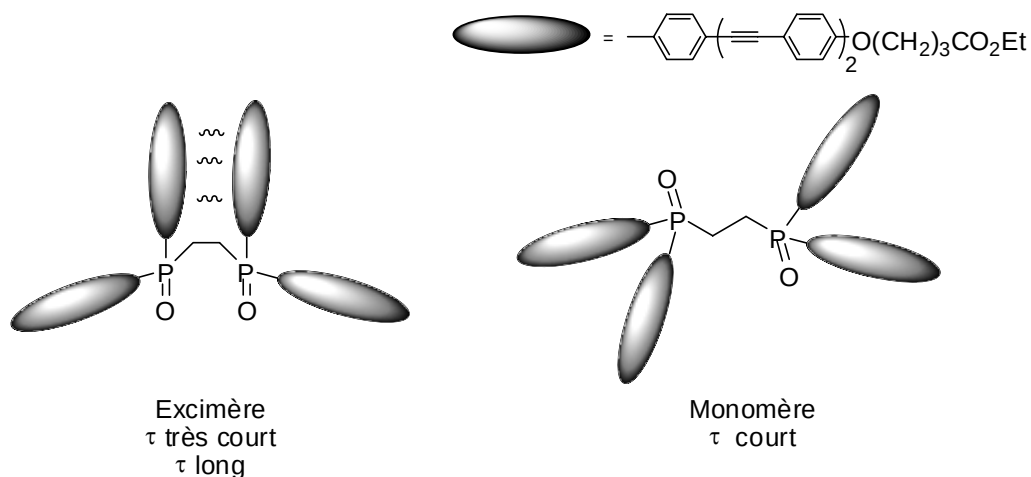


Schéma II-10 : Différentes conformations des ligands symétriques.

Résultats obtenus pour le ligand DPPEOc substitué par des "bâtonnets" courts

L'étude par fluorescence résolue en temps a également été réalisée sur le composé **DPPEOc**, contenant les "bâtonnets" phénylacétylènes plus courts, dans le même mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8 : 2 v/v). Les déclins ont été enregistrés à plusieurs longueurs d'onde d'émission. La Figure II-7 illustre les déclins obtenus à deux longueurs d'onde d'émission. Les durées de vie mesurées et les coefficients préexponentiels sont rassemblés dans le Tableau II-9. L'ajustement met en évidence la présence de trois constantes de temps.

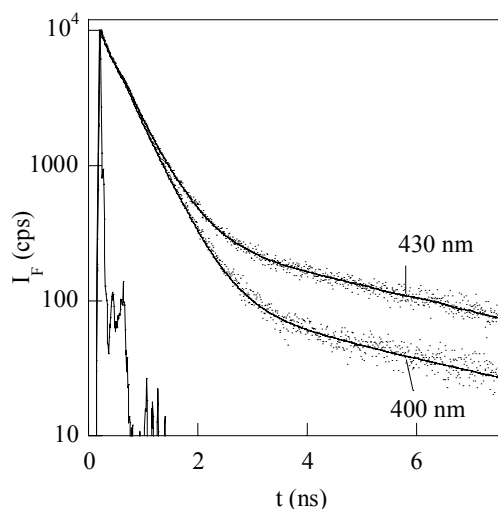


Figure II-7 : Superposition des déclins de fluorescence du dérivé DPPEOc ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) à 2 longueurs d'onde d'émission.

	λ_{em} (nm)	α_i	τ_i (ns)	χ_R^2	χ_R^2 global
DPPEOc	400	0,54	0,45 (87%)	1,08	1,04
		0,01	4,48 (11%)		
		0,45	0,01 (2%)		
	430	0,50	0,45 (73%)	1,01	
		0,02	4,48 (25%)		
		0,48	0,01 (2%)		

Tableau II-9 : Résultats des ajustements numériques des déclin de fluorescence du composé DPPEOc.

Nous avons également remarqué que les déclin de fluorescence du ligand contenant les chaînes courtes évoluent en fonction de la longueur d'onde d'émission de la même façon qu'avec les ligands contenant les chaînes longues décrits au paragraphe précédent. Du bord bleu au bord rouge du spectre d'émission, le facteur pré-exponentiel de la composante longue augmente et celui de la composante courte intermédiaire diminue. Les mêmes conclusions que dans le cas des ligands **DPPEOI** et **DPPMOI** peuvent être apportées sur ce composé. Les trois constantes de temps du dérivé **DPPEOc** peuvent donc être attribuées comme :

- la composante intermédiaire à 0,45 ns correspond à la durée de vie du "bâtonnet" court.
- la composante longue à 4,48 ns correspond à l'excimère formé par interaction entre les "bâtonnets" dans le ligand bidente.
- la composante très courte, qui est à la limite inférieure de la résolution temporelle du dispositif expérimental, peut être attribuée à la durée de vie de la conformation favorisant la formation d'excimère.

Ayant étudié les propriétés photophysiques des dérivés bidentes de type oxyde de phosphine, nous nous sommes alors intéressés à leurs propriétés de complexation. En particulier, compte tenu des propriétés dures et molles de ces ligands et des cations étudiés, il nous a semblé que les oxydes de phosphine étaient potentiellement de bons candidats pour la complexation du cadmium et du plomb.

II.3.2 Complexation du cadmium et du plomb par les ligands chélatants d'oxyde de phosphine

II.3.2.1 Etude de la complexation par absorption et fluorescence stationnaire

II.3.2.1.a Etude de la complexation du cadmium

Les études de complexation des composés **PO1**, **DPPEOI**, **DPPEOc**, **DPPMOI** et **POPO** avec le cadmium ont été effectuées simultanément par absorption et fluorescence stationnaire dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8 : 2 v/v). Les spectres d'absorption et de fluorescence des

composés sont enregistrés pour des concentrations croissantes de perchlorate de cadmium $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ en solution. La concentration en ligand est maintenue constante tout au long du dosage.

Complexation du cadmium par le ligand DPPEOI

La Figure II-8 présente les spectres d'absorption et de fluorescence du composé **DPPEOI** lors d'ajouts de quantités croissantes de cadmium. La concentration en ligand utilisée pour les études en absorption est de $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et en fluorescence de $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les spectres d'absorption et de fluorescence des complexes de cadmium subissent un déplacement bathochrome respectivement de 5 nm et de 34 nm. Ces effets s'expliquent par l'interaction du cation avec le groupe électroaccepteur $\text{P}=\text{O}$ du fluoroionophore de type transfert de charge photoinduit.^[21] Lors de l'interaction avec le cadmium, le caractère accepteur du groupement $\text{P}=\text{O}$ est augmenté, le transfert de charge est donc renforcé et les spectres d'absorption et de fluorescence sont déplacés vers le rouge. Une légère diminution du coefficient d'absorption molaire est détectée avec l'ajout de cadmium. En revanche, une extinction de 20% de la fluorescence est mise en évidence lors de la complexation avec le cadmium. Des atomes de numéro atomique (Z) important pourraient provoquer une inhibition de la fluorescence par une augmentation de la probabilité du passage intersystème. Ceci est favorisé par le couplage spin-orbite dont l'efficacité est proportionnelle à Z^4 . L'effet d'atome lourd ne donc peut être invoqué car le rendement quantique associé au complexe de calcium ($Z = 20$) (que nous verrons plus tard) est du même ordre de grandeur que celui du complexe de cadmium ($Z = 48$). Ceci peut être expliqué par la modification des constantes radiative et non radiative lors de l'interaction avec le cation.^[72]

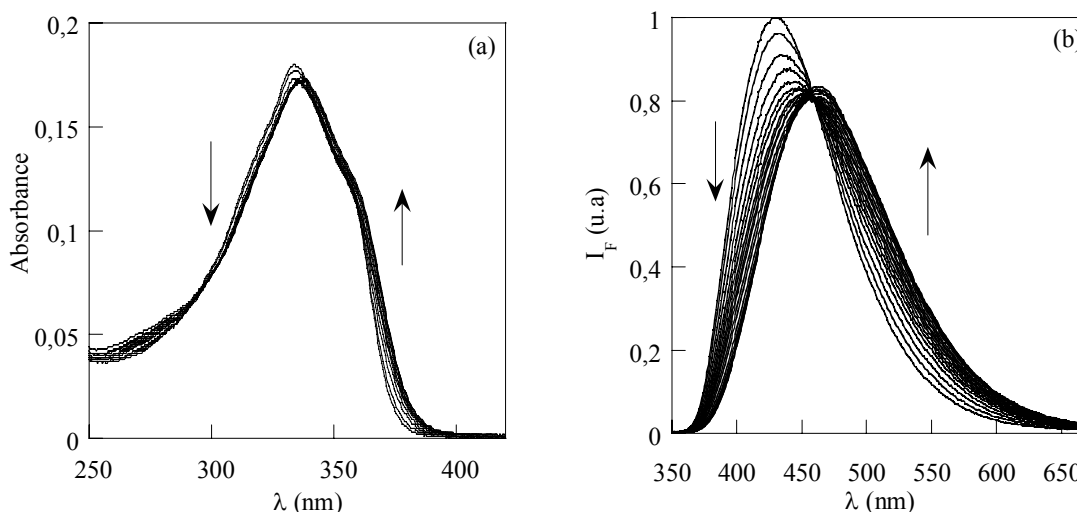
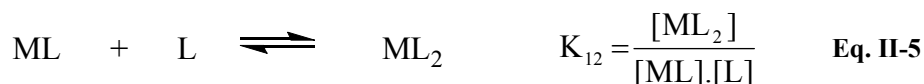


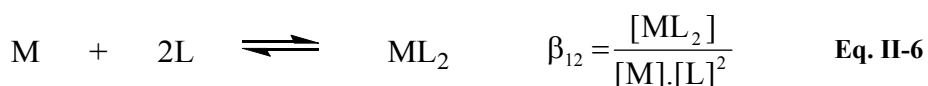
Figure II-8 : Evolution des spectres (a) d'absorption et (b) de fluorescence corrigés de l'absorbance ($\lambda_{\text{exc}} = 338 \text{ nm}$) du ligand DPPEOI avec des ajouts croissants de cadmium.

Notons que sur l'ensemble des spectres d'absorption et d'émission, la présence d'un point isobestique ou isoémissif n'a pas été observée, ce qui montre l'existence de plus d'un complexe lors de l'ajout de métal. L'ajustement numérique des faisceaux de courbes

d'absorption et de fluorescence effectué par le logiciel SPECFITTM permet d'obtenir les stœchiométries des complexes et les constantes de stabilité correspondantes. Les résultats de l'ajustement numérique sont présentés sur la Figure II-9. Cet ajustement fait apparaître la présence de trois complexes de stœchiométrie ML_2 , ML et M_2L . Les constantes de stabilité apparentes sont définies de la façon suivante :



K_{11} et K_{12} sont des constantes apparentes de chaque étape. Mais nous pouvons également définir les constantes globales β_{12} et β_{21} suivantes :



Le logiciel SPECFITTM nous fournit les constantes globales, dont les valeurs sont $\log \beta_{12} (ML_2) = 12,8 \pm 0,2$; $\log \beta_{11} (ML) = 6,7 \pm 0,1$ et $\log \beta_{21} (M_2L) = 10,39 \pm 0,19$. Les spectres d'absorption et de fluorescence reconstruits par le logiciel SPECFITTM sont présentés sur la Figure II-9-a et -b. Nous pouvons remarquer que le spectre du complexe ML subit un déplacement vers le rouge plus important que celui du complexe ML_2 , résultat d'une interaction plus importante avec le métal dans le complexe ML . Le diagramme de spéciation calculé ainsi que l'ajustement numérique à deux longueurs d'onde d'émission sont donnés sur la Figure II-9-c et -d. L'ensemble des résultats montre une complexation efficace avec le cadmium du ligand oxyde de phosphine **DPPEOI** dans un mélange $CH_3CN / CHCl_3$ (8 : 2).

Afin de confirmer la présence de plusieurs espèces formées lors d'ajouts du cadmium, les spectres de masse des complexes par la méthode MALDI ont été réalisés au service de spectroscopie de masse (Gif-sur-Yvette). Malheureusement, seul le ligand libre a été détecté.

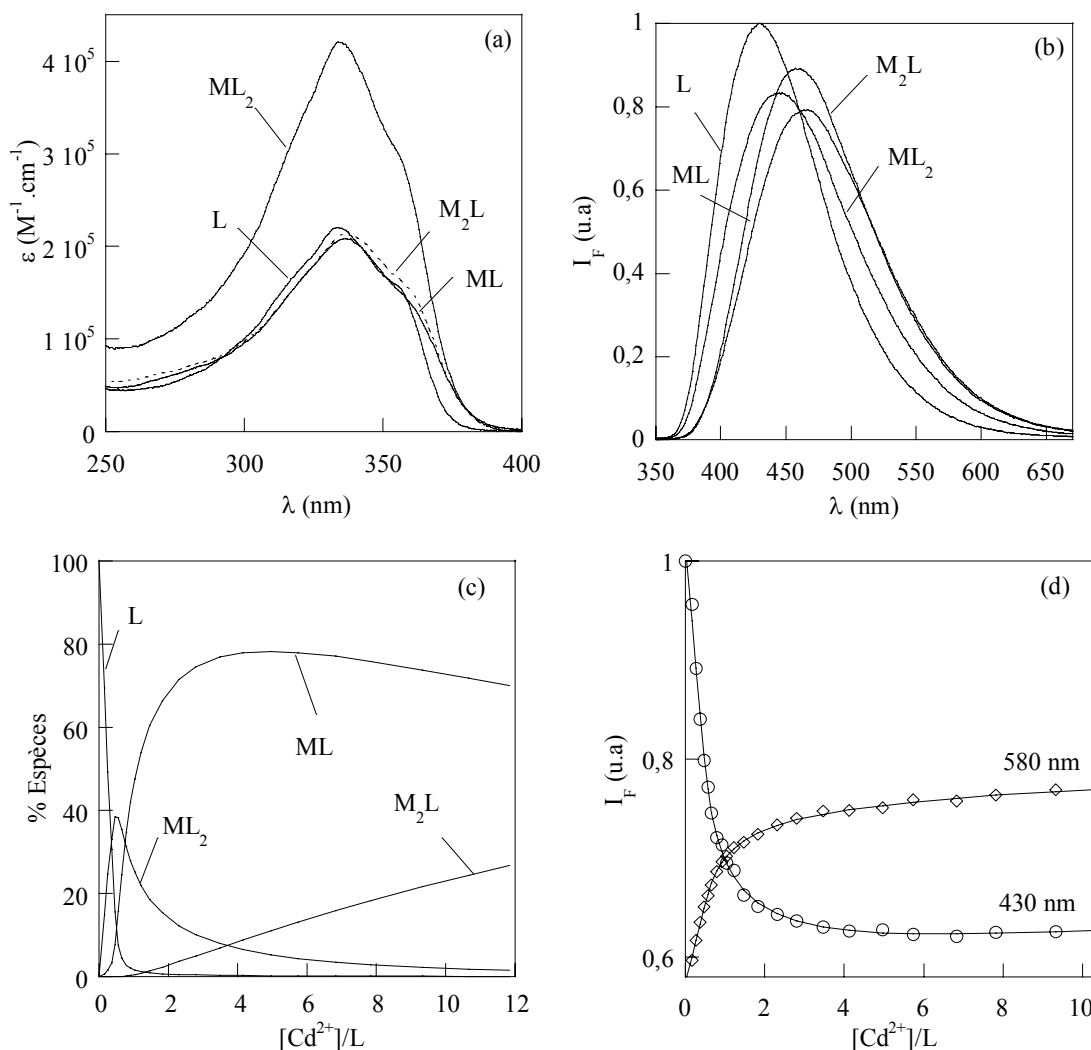


Figure II-9 : Résultats des ajustements numériques par le logiciel SPECFIT™ : (a) courbes des coefficients d'absorption molaire et (b) spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 338$ nm) du ligand L et des complexes ML, ML_2 et M_2L du composé DPPEOI ; (c) diagramme de spéciation du composé DPPEOI avec l'ajout de cadmium et (d) visualisation de l'ajustement numérique à plusieurs longueurs d'onde en fluorescence corrigée de l'absorbance.

Complexation du cadmium par le ligand DPPMOI

Les mêmes études de complexation avec le cadmium ont été effectuées pour le ligand **DPPMOI** dans les mêmes conditions. La concentration en ligand est maintenue constante tout au long du dosage ($[DPPMOI] = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). L'évolution des spectres de fluorescence du dérivé **DPPMOI** en présence de quantités croissantes de cadmium ainsi que les spectres des complexes reconstruits par le logiciel SPECFIT™ sont présentés sur la Figure II-10.

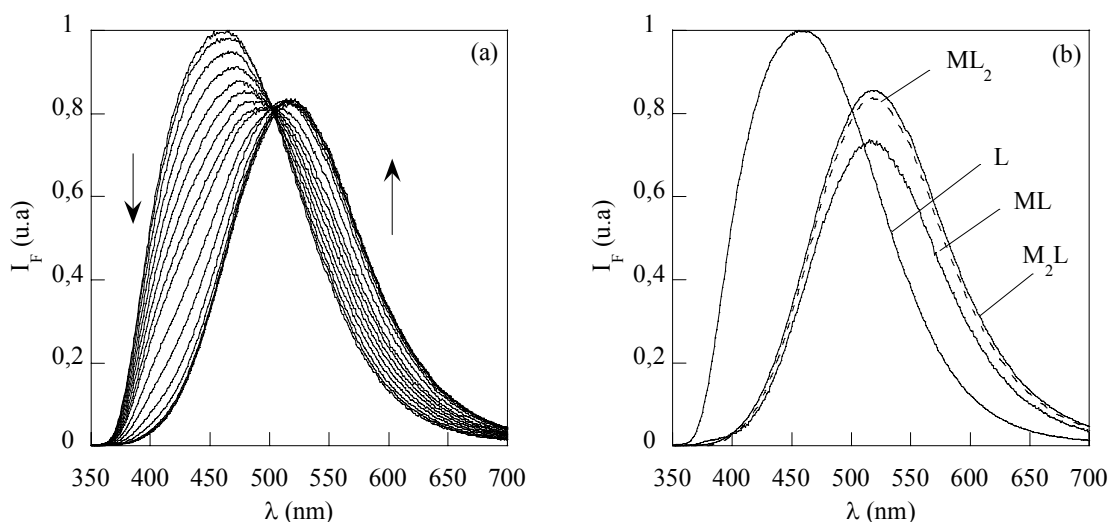


Figure II-10 : (a) Evolution des spectres de fluorescence corrigés de l'absorbance ($\lambda_{exc} = 338$ nm) avec des ajouts croissants de cadmium et (b) spectres de fluorescence du ligand L et des complexes ML, ML_2 et M_2L du ligand DPPMOI reconstruits par le logiciel SPECFIT™.

Comme nous l'avons observé dans le cas du ligand **DPPEOI**, un déplacement spectral vers les grandes longueurs d'onde a été mis en évidence lors de la complexation avec le cadmium. Ces effets sont également expliqués par le renforcement du transfert de charge photoinduit provenant de l'interaction entre le groupement électroaccepteur $P=O$ et le Cd^{2+} . Une légère diminution du rendement quantique de fluorescence est également observée. Il est ainsi intéressant de noter que ces déplacements s'accompagnent d'un affinement des spectres de fluorescence. Notons que dans les études photophysiques du ligand avant la complexation, la présence de plusieurs conformations du ligand bidente a été mise en évidence par un élargissement spectral par rapport au spectre du fluorophore modèle **PO1**. L'affinement du spectre lors de l'interaction avec le cation est probablement dû à la diminution de la présence d'une des deux conformations lors de la complexation. Comme nous le verrons plus loin, cette hypothèse a pu être confirmée par des mesures de fluorescence résolue dans le temps.

Comme dans le cas du dérivé **DPPEOI**, l'analyse de l'évolution des spectres de fluorescence du composé **DPPMOI** révèle l'existence de trois complexes, ML_2 , ML et M_2L dont les constantes de stabilité associées sont : $\log \beta_{12} (ML_2) = 14,2 \pm 0,2$; $\log \beta_{11} (ML) = 6,9 \pm 0,2$ et $\log \beta_{21} (M_2L) = 10,5 \pm 0,2$. Ces constantes sont très similaires avec celles obtenues pour le ligand **DPPEOI**. La distance entre deux groupes oxydes de phosphine n'a donc que peu d'influence sur l'efficacité de la complexation avec le cadmium, du fait de la flexibilité de la chaîne alkyle.

Il faut remarquer que les ligands **DPPEOI** et **DPPMOI** sont substitués par quatre "bâtonnets" phénylacétylène qui se trouvent donc dans un espace assez restreint. Dans le but d'examiner l'influence de l'encombrement stérique des quatre fluorophores présents dans les ligands bidentes, nous avons également effectué les études de complexation d'une part avec le ligand substitué par des "bâtonnets" courts **DPPEOc** et, d'autre part, avec le ligand dissymétrique **POPO** comportant seulement deux "bâtonnets" fluorescents.

Complexation du cadmium par les ligands POPO, DPPEOc et le fluorophore modèle PO1

Les modifications des spectres de fluorescence des composés **POPO**, **DPPEOc** et **PO1** lors de l'ajout progressif de cadmium sont présentées respectivement sur les Figure II-11, Figure II-12 et Figure II-13. La concentration du ligand est maintenue constante tout au long du dosage ($[\text{POPO}] = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{M}$, $[\text{PO1}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{M}$, $[\text{DPPEOc}] = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{M}$).

Les spectres de fluorescence du composé **POPO** évoluent de manière très similaire avec ceux du ligand **DPPEOI** lors des ajouts de cadmium. L'effet d'affinement de spectre de fluorescence n'a pas été observé comme pour le composé **DPPMOI**, puisqu'il n'existe pas d'interaction entre les "bâtonnets" comme dans le cas du fluorophore modèle **PO1**.

En ce qui concerne le ligand de "bâtonnet" court, contrairement à la diminution de rendement quantique observée pour les ligands de "bâtonnet" long, une exaltation de fluorescence est mise en évidence dans le complexe du ligand **DPPEOc** avec le cadmium. Ce comportement exclut l'effet d'atome lourd en présence de cadmium des ligands chélatants d'oxyde de phosphine.

Les constantes de stabilité résultant de l'ajustement des expériences de dosages obtenues par le logiciel SPECFITTM des trois fluoroionophores **POPO**, **DPPEOc** et **PO1**, ainsi que de **DPPEOI** et **DPPMOI** sont résumées dans le Tableau II-10.

Le composé **PO1** met en évidence l'existence d'un unique complexe ML. Les constantes de stabilité des composés bidentes sont nettement supérieures à celle obtenue pour le monoxyde **PO1** du fait de l'effet chélate.

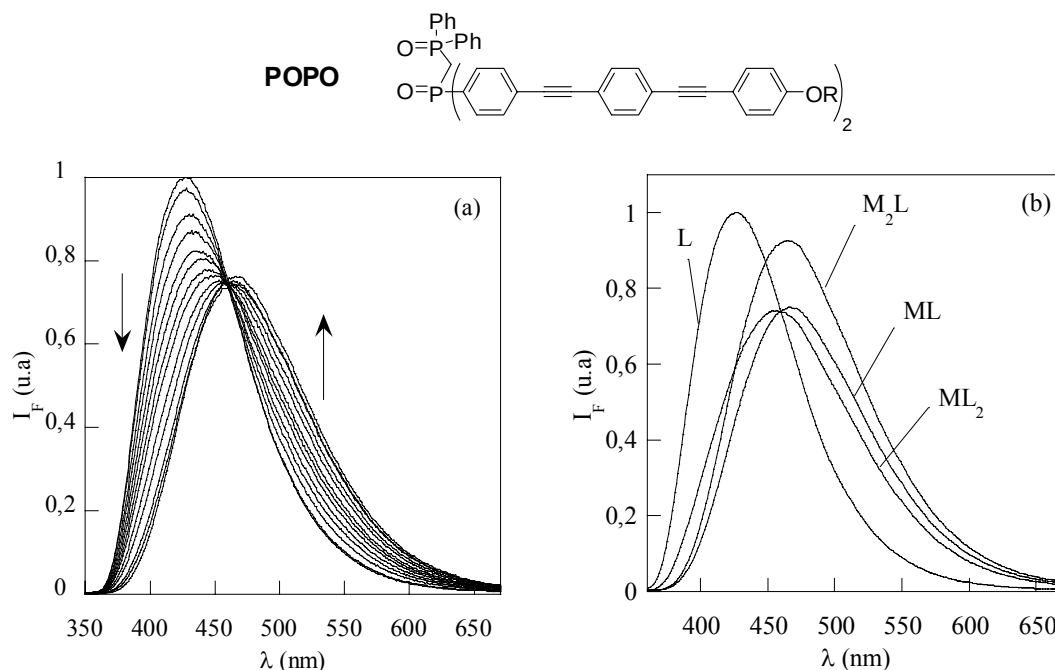


Figure II-11 : (a) Evolution des spectres de fluorescence et (b) spectres de fluorescence reconstruits par le logiciel SPECFITTM à partir des faisceaux de courbes du dérivé POPO ($\lambda_{\text{exc}} = 338 \text{ nm}$).

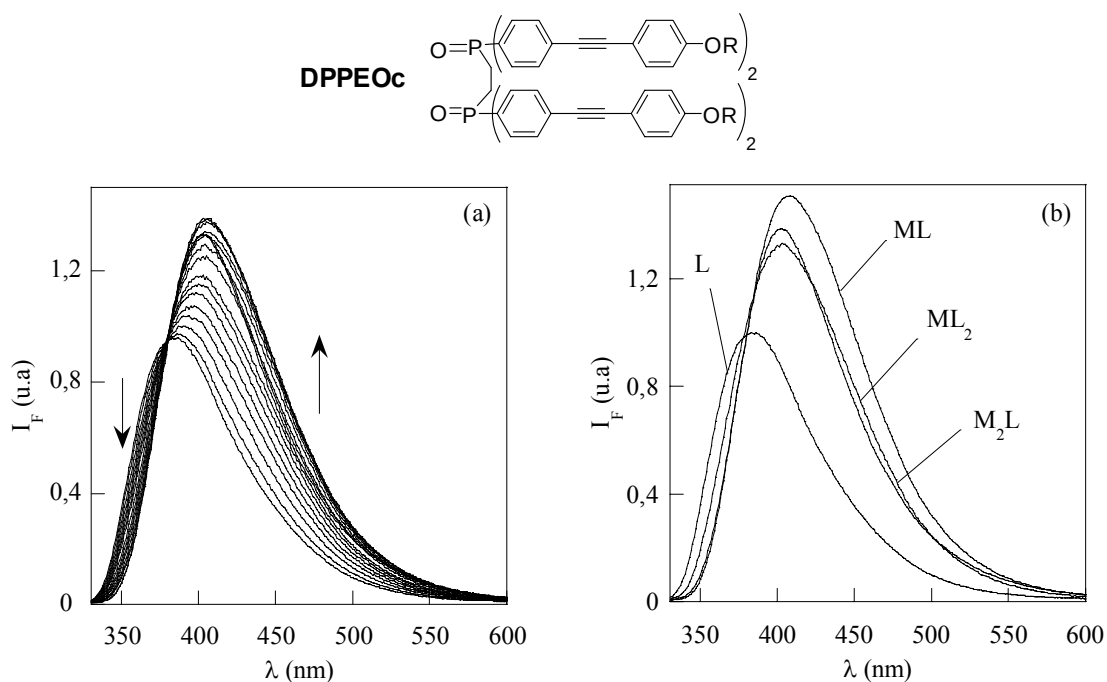


Figure II-12 : (a) Evolution des spectres de fluorescence et (b) spectres de fluorescence reconstruits par le logiciel SPECFITTM à partir des faisceaux de courbes du dérivé DPPEOc ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm).

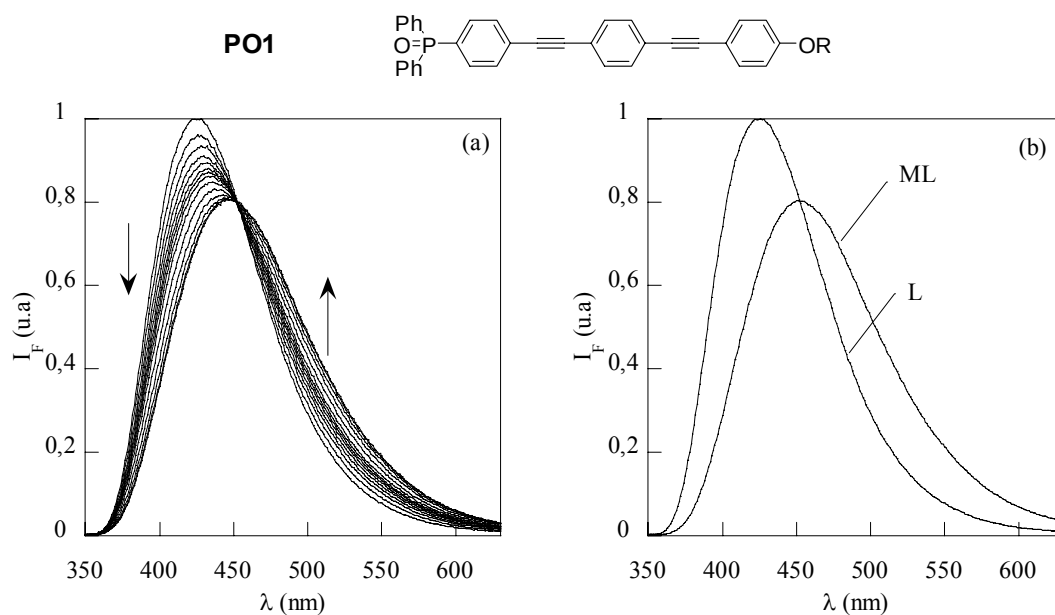


Figure II-13 : (a) Evolution des spectres de fluorescence et (b) spectres de fluorescence reconstruits par le logiciel SPECFITTM à partir des faisceaux de courbes du ligand PO1 ($\lambda_{\text{exc}} = 338$ nm).

Ligand L	Log β_{11} (CdL)	Log β_{12} (CdL ₂)	Log β_{21} (Cd ₂ L)
PO1	$2,98 \pm 0,01$		
POPO	$8,02 \pm 0,24$	$15,19 \pm 0,37$	$11,39 \pm 0,25$
DPPEOI	$6,7 \pm 0,1$	$12,8 \pm 0,2$	$10,39 \pm 0,19$
DPPMOI	$6,9 \pm 0,2$	$14,2 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,2$
DPPEOc	$6,22 \pm 0,05$	$11,75 \pm 0,16$	$10,5 \pm 0,06$

Tableau II-10: Constantes de complexation des cinq composés avec le cadmium déterminées en fluorescence par le logiciel SPECFITTM

Les composés **POPO** et **DPPEOc** présentent les mêmes complexes que dans les cas des dérivés **DPPEOI** et **DPPMOI** indiqués plus haut. Les valeurs des constantes de stabilité obtenues pour le ligand **DPPEOc** ne montrent aucune différence avec celles obtenues pour les ligands longs. Ceci indique que la présence de bras courts dans le composé **DPPEOc** ne permet pas d'améliorer l'efficacité de complexation avec le cation. Ce résultat n'est pas très surprenant puisque la diminution de la longueur du "bâtonnet" ne modifie pas effectivement l'encombrement stérique du site de complexation qui se trouve sur les deux groupes oxydes de phosphine.

En revanche, le ligand dissymétrique **POPO** possédant deux fonctions phényle et deux "bâtonnets" fluorescents présente des valeurs de constantes de complexation nettement plus élevées que celles du ligand **DPPMOI**. La présence de deux groupes phényle permet une diminution de l'encombrement stérique au niveau des groupes complexants P=O ainsi qu'au niveau global du complexe lui-même. Le ligand dissymétrique **POPO** présente donc une meilleure efficacité de complexation vis-à-vis du cadmium.

Pour tous les ligands, nous pouvons noter une relation entre la constante de stabilité globale du complexe M_2L (β_{21}) avec celle du complexe ML du ligand bidente (β_{ML}) et celle du composé modèle (K_{PO1}) : $\beta_{21} \approx \beta_{ML} \cdot K_{PO1}$, autrement dit, $K_{21} \approx K_{PO1}$. En effet, l'équilibre de la formation du complexe $M-PO1$ est de même nature que celui du complexe M_2L des ligands bidentes : $ML + M \rightleftharpoons M_2L$.

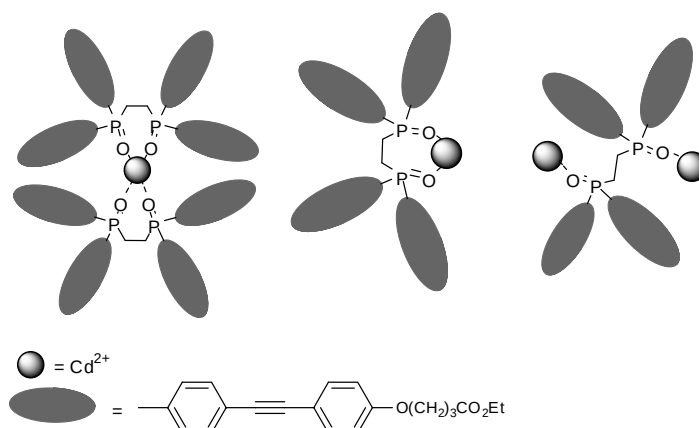


Schéma II-11 : Complexes ML_2 , ML et M_2L des ligands chélatants avec le cation cadmium.

II.3.2.1.b Etude de la complexation du plomb

Comme avec le cadmium, la complexation des ligands avec le plomb (perchlorate de plomb $Pb(ClO_4)_2$) est suivie simultanément par absorption et fluorescence stationnaire. La concentration en ligand est maintenue constante tout au long du dosage.

Complexation du plomb par les ligands **DPPEOI** et **DPPMOI**

L'évolution des spectres de fluorescence ainsi que les spectres des espèces formées en présence de quantités croissantes de plomb des composés **DPPEOI** et **DPPMOI** sont

présentés dans les Figure II-14 et Figure II-15. La concentration du ligand est maintenue constante tout au long du dosage ($[\text{DPPMOI}] = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{M}$, $[\text{DPPEOI}] = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$).

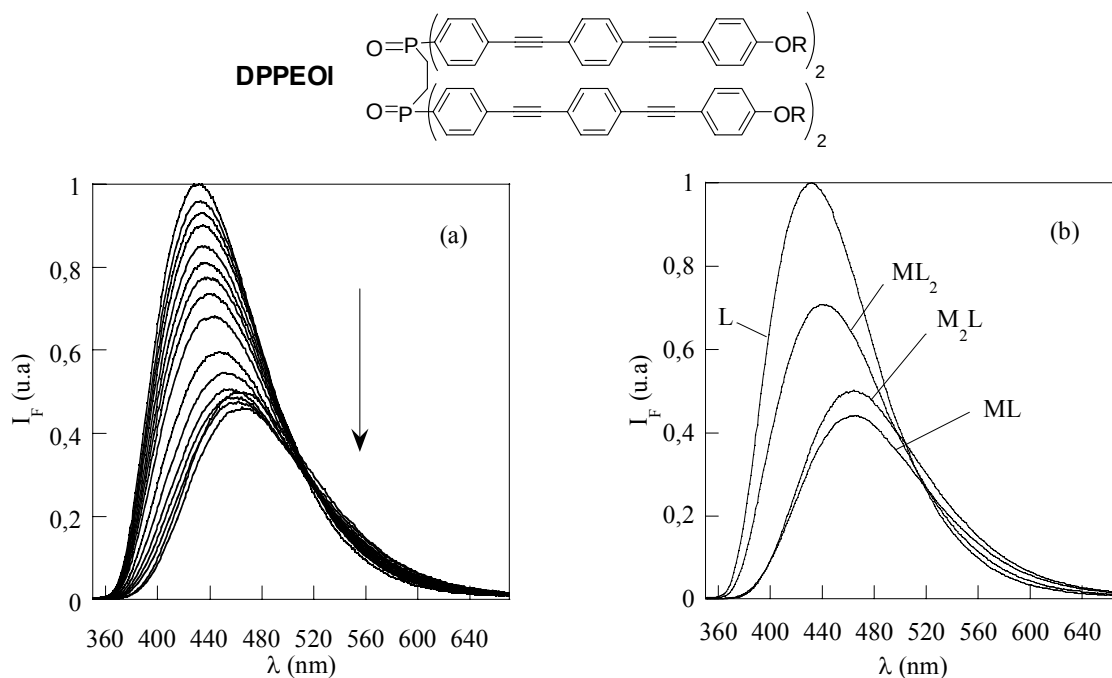


Figure II-14 : (a) Evolution des spectres de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 338 \text{ nm}$) et (b) spectres de fluorescence reconstruits par le logiciel SPECFITTM à partir des faisceaux de courbes du ligand DPPEOI.

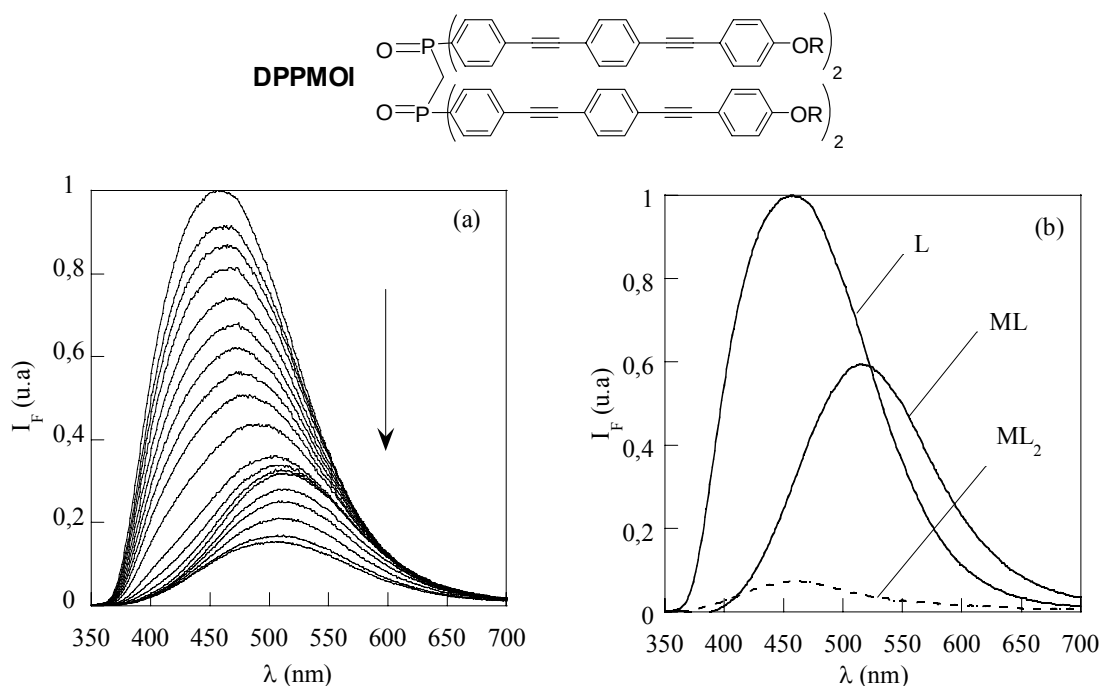


Figure II-15 : (a) Evolution des spectres de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 338 \text{ nm}$) et (b) spectres de fluorescence reconstruits par le logiciel SPECFITTM à partir des faisceaux de courbes du composé DPPMOI.

Comme nous l'avons évoqué plus haut, l'interaction du plomb avec le groupement $\text{P}=\text{O}$ renforce le transfert de charge au sein du ligand et induit donc des déplacements spectraux

des spectres d'absorption et de fluorescence des complexes par rapport à ceux des ligands libres. La différence avec la complexation par le cadmium est que le plomb conduit à une extinction de la fluorescence nettement plus importante. Une diminution de 50% et 85% de la fluorescence a été observée pour les ligands **DPPEOI** et **DPPMOI** respectivement. Ce comportement différent est attribué à l'effet d'atome lourd du plomb, qui favorise la désexcitation non radiative par le couplage spin-orbite dont l'efficacité varie comme Z^4 (Z : numéro atomique).

L'analyse des faisceaux de courbes de fluorescence du ligand **DPPEOI** montre l'existence de trois complexes de stœchiométries ML_2 , ML et M_2L comme pour le cadmium, avec des constantes de stabilité associées de : $\log \beta_{12} (ML_2) = 13,8 \pm 0,4$; $\log \beta_{11} (ML) = 7,6 \pm 0,2$ et $\log \beta_{21} (M_2L) = 11,2 \pm 0,3$. Ces constantes sont légèrement plus importantes que celles trouvées pour le cadmium, ce qui s'explique par la différence de taille de ces deux cations. L'ajustement numérique de l'évolution des spectres de fluorescence du composé **DPPMOI** fait intervenir, par ailleurs, deux stœchiométries différentes : ML_2 et ML dont les constantes de complexation associées sont : $\log \beta_{12} (ML_2) = 14,0 \pm 0,2$ et $\log \beta_{11} (ML) = 6,6 \pm 0,1$.

La taille de la pince qui est différente entre les ligands **DPPMOI** et **DPPEOI** semble être à l'origine de ce comportement différent de stœchiométrie pour la complexation du plomb. Dans le cas du dérivé **DPPMOI**, le complexe M_2L n'est pas observé à cause de la distance plus courte entre les deux groupes oxydes de phosphine.

Complexation du plomb par des ligands **PO1**, **DPPEOc** et **POPO**

L'évolution des spectres de fluorescence ainsi que les résultats obtenus par traitement des faisceaux de courbes par le logiciel SPECFITTM des composés **PO1**, **DPPEOc** et **POPO** ($[PO1] = 2.10^{-6}M$, $[DPPEOc] = 1,7.10^{-6}M$, $[POPO] = 7,9.10^{-6}M$) sont présentés respectivement sur les Figure II-16, Figure II-17 et Figure II-18. Le Tableau II-11 résume les stœchiométries des complexes ainsi que les constantes de stabilité correspondantes.

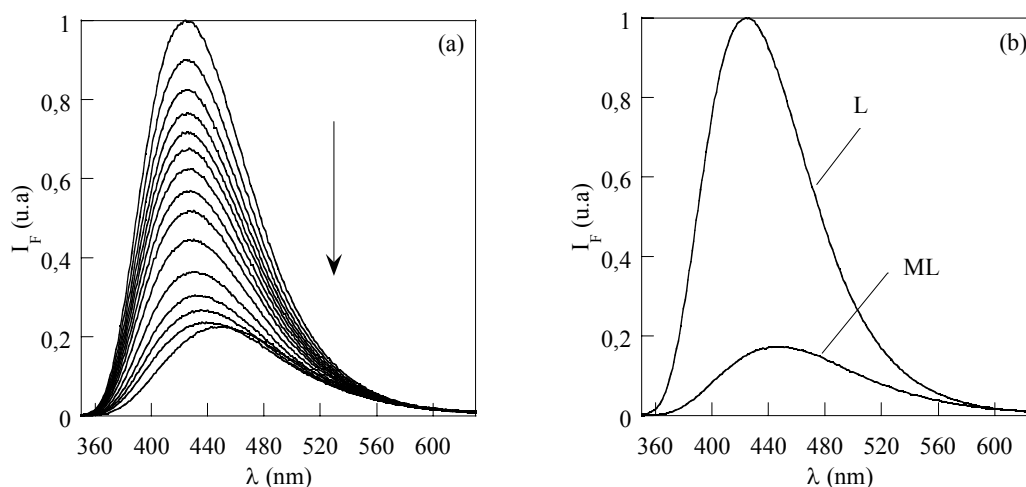


Figure II-16 : (a) Evolution des spectres de fluorescence et (b) spectres de fluorescence reconstruits par le logiciel SPECFITTM à partir des faisceaux de courbes du fluorophore modèle **PO1** ($\lambda_{exc} = 338$ nm) lors de l'ajout du plomb.

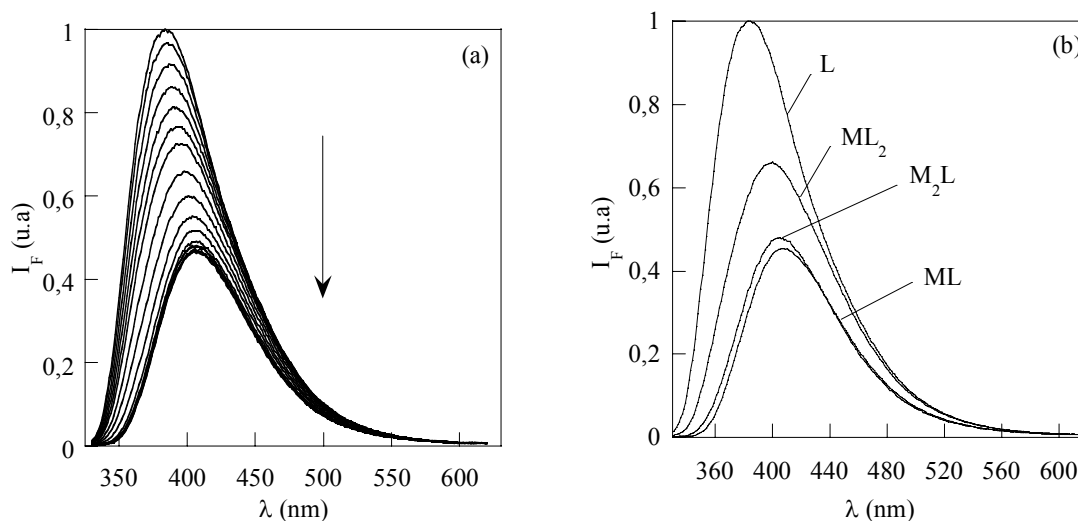


Figure II-17 : (a) Evolution des spectres de fluorescence et (b) spectres de fluorescence reconstruits par le logiciel SPECFIT™ à partir des faisceaux de courbes du composé DPPEOc ($\lambda_{exc} = 320$ nm) lors de l'ajout du plomb.

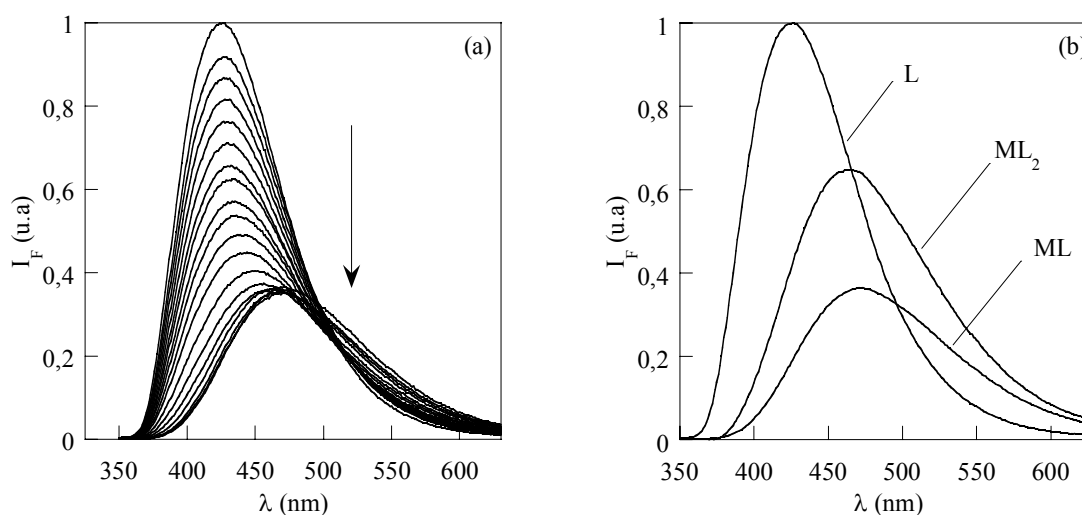


Figure II-18 : (a) Evolution des spectres de fluorescence et (b) spectres de fluorescence reconstruits par le logiciel SPECFIT™ à partir des faisceaux de courbes du composé POPO ($\lambda_{exc} = 338$ nm) lors de l'ajout du plomb.

Ligand L	$\log \beta_{11}(\text{PbL})$	$\log \beta_{12}(\text{PbL}_2)$	$\log \beta_{21}(\text{Pb}_2\text{L})$
POI	$3,7 \pm 0,02$		
POPO	$7,8 \pm 0,2$	$14,5 \pm 0,2$	
DPPEOc	$7,8 \pm 0,1$	$14,3 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,3$
DPPEOI	$7,6 \pm 0,2$	$13,8 \pm 0,4$	$11,2 \pm 0,2$
DPPMOI	$6,6 \pm 0,1$	$14 \pm 0,2$	

Tableau II-11 : Constantes de complexation du fluorophore modèle et des ligands à base d'oxydes de phosphine avec le plomb déterminées en fluorescence par le logiciel SPECFIT™.

Comme avec le cadmium, l'effet chélate explique la stabilité plus importante des complexes des ligands bidentes par rapport au complexe du ligand monodente **PO1**. Une concordance des constantes de stabilité des complexes ML , M_2L des ligands chélatants et celle du composé modèle **PO1** est observée comme dans le cas de la complexation du cadmium : $\beta_{21}(M_2L) \approx \beta_{ML}(ML) \cdot K_{PO1}(ML)$

Pour le ligand possédant des "bâtonnets" courts **DPPEOc**, une analogie avec le ligand long **DPPEOI** a été observée à la fois dans la stœchiométrie des complexes et dans les constantes de complexation. Ce comportement avait également été remarqué dans le cas de la complexation du cadmium. L'avantage du dérivé **DPPEOc** est que le complexe comprenant les chaînes phénylacétylène courtes présente une meilleure solubilité dans les solvants polaires. En revanche, les propriétés photophysiques comme le rendement quantique de fluorescence et le coefficient d'absorption molaire sont moins intéressantes.

Pour le composé **POPO**, nous n'avons pas observé la présence de complexe M_2L comme dans le cas du dérivé **DPPEOI**, ce qui est lié à la taille de pince plus petite. Comme avec le cadmium, les constantes de complexation du ligand dissymétrique **POPO** sont nettement plus importantes que celles obtenues avec le ligand **DPPMOI**.

Tous ces ligands présentent une complexation efficace vis-à-vis des métaux lourds toxiques (cadmium, plomb) dans un mélange $CH_3CN / CHCl_3$. Afin de prévoir la sélectivité de ces ligands vis-à-vis de ces deux métaux lourds, nous avons testé la réponse du ligand **DPPEOI** en présence de différents cations.

Sélectivité du ligand **DPPEOI**

La présence d'ions alcalins ($NaClO_4$, $KClO_4$) ne montre aucun changement spectral du ligand **DPPEOI**. Ce ligand est donc sélectif en présence des ions alcalins. En revanche, la complexation des cations divalents ($Ca(ClO_4)_2$, $Zn(ClO_4)_2$) donne des constantes de stabilité relativement importantes. Les constantes de stabilité avec ces cations interférents sont présentées dans Tableau II-12. Le ligand **DPPEOI** montre donc une complexation très efficace avec le calcium. Les constantes de stabilité des complexes avec le zinc sont moins importantes, mais assez proches de celles des complexes avec le plomb et le cadmium. La sélectivité vis-à-vis du plomb et du cadmium est donc faible en présence de zinc et quasi nulle en présence de calcium.

Cation	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{12}$	$\log \beta_{21}$
Ca^{2+}	11,7	20,8	16,7
Zn^{2+}	6,11	-	11,4

Tableau II-12 : Constantes de stabilité des complexes du ligand **DPPEOI** en présence de Ca^{2+} et de Zn^{2+} .

Des expériences de complexation réalisées dans un milieu partiellement aqueux (CH_3CN / H_2O 8 : 2 v/v) ne montrent aucun effet spectral en présence d'un grand excès de métaux lourds. Ceci est lié à la solvation des métaux dans l'eau provoquant une diminution

des constantes de complexation des complexes. D'autre part, les ligands comportant les "bâtonnets" de type phénylacétylène sont difficilement solubles dans les solvants polaires comme l'eau et l'acétonitrile. Cette solubilité insuffisante peut être l'une des raisons qui défavorise la capacité de complexation des ligands en présence d'eau. Des modifications de structure de ligands impliquant la substitution des groupements aromatiques par des fonctions hydrosolubles sont envisagées pour améliorer la capacité complexante des ligands chélatants d'oxyde de phosphine en présence d'eau et ainsi détecter les métaux lourds dans un environnement réel.

II.3.2.2 Etude de la complexation par fluorescence résolue en temps

Dans le but de comprendre la structure et le comportement multiexponentiel des ligands de type oxyde de phosphine, nous avons également enregistré des déclins de fluorescence des ligands en présence de cations (cadmium et plomb) dans un mélange de solvants $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8 : 2 v/v) dans les mêmes conditions que pour les études de complexation.

Résultats obtenus pour le ligand dissymétrique POPO

Les déclins de fluorescence du dérivé **POPO** avec une concentration de $8,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un grand excès de plomb et de cadmium sont réalisés afin de caractériser les propriétés des complexes M_2L qui sont formés avec ces cations. Les déclins enregistrés sont superposés sur la Figure II-19.

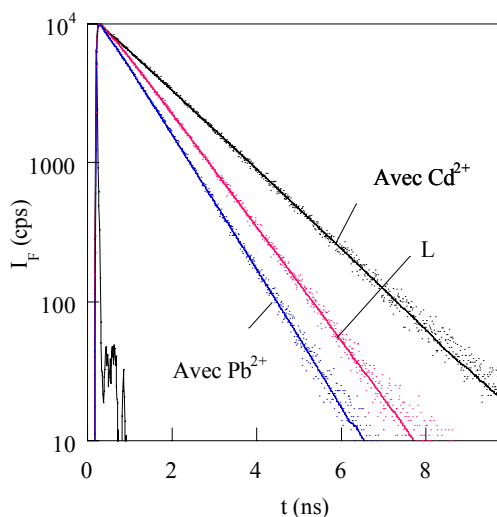


Figure II-19 : Superposition des déclins de fluorescence du ligand POPO seul et avec en présence d'un excès de Cd^{2+} et Pb^{2+} ($[\text{M}] = 10^{-3} \text{ M}$) ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$).

Les résultats de l'ajustement de ces deux déclins par une somme d'exponentielles discrètes sont présentés dans le Tableau II-13. Le déclin de fluorescence du ligand libre **POPO** est monoexponentiel avec une constante de temps de 1,07 ns. L'ajout de plomb montre la présence d'une constante de temps plus courte de 0,89 ns et la présence minoritaire

d'une constante de temps très courte de 180 ps. La complexation avec le cadmium fait apparaître par ailleurs une durée de vie plus longue de 1,53 ns et également une durée de vie courte de quelques centaines de picosecondes. La durée de vie longue comparable à la durée de vie du ligand libre est attribuée directement à la durée de vie du complexe formé en présence de plomb (0,89 ns) et de cadmium (1,53 ns). La durée de vie courte de l'ordre de quelques centaines de picosecondes intervenant de manière très minoritaire dans les déclins reste inexpliquée, mais pourrait être due à la présence d'impureté dans les sels métalliques.

	τ_i (ns)	α_i	χ_2^R
Ligand POPO	1,07		1,16
$\text{Pb}^{2+}\text{POPO}$	0,89	0,96 (99%)	1,24
	0,18	0,04 (1%)	
$\text{Cd}^{2+}\text{POPO}$	1,53	0,87 (98%)	1,15
	0,17	0,13 (2%)	

Tableau II-13 : Résultats des ajustements numériques des déclins de fluorescence du ligand POPO et de ses complexes de Cd^{2+} et de Pb^{2+} .

A partir des durées de vie majoritaires des complexes $\text{Pb}^{2+}\text{POPO}$ et $\text{Cd}^{2+}\text{POPO}$, nous avons calculé les constantes radiatives et non radiatives associées, afin d'expliquer les différences de rendement quantique de fluorescence entre ces deux complexes. Le Tableau II-14 présente les rendements quantiques, les durées de vie de fluorescence et les constantes radiatives et non radiatives correspondantes pour le ligand, le complexe avec le plomb et le cadmium du dérivé **POPO**.

	Φ_F	τ /ns	$k_r/10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}/10^8 \text{ s}^{-1}$
POPO	0,67	1,07	6,26	3,08
$\text{Pb}^{2+}\text{POPO}$	0,38	0,89	4,27	6,96
$\text{Cd}^{2+}\text{POPO}$	0,76	1,53	4,97	1,56

Tableau II-14 : Propriétés photophysiques du ligand POPO et de ses complexes avec le Pb^{2+} et le Cd^{2+} .

Les complexes avec le plomb et le cadmium présentent des constantes radiatives très similaires, légèrement différentes par rapport à celle du ligand libre. Ceci peut être interprété par la modification du transfert de charge des systèmes lors de la complexation avec les cations. Par contre, la constante non radiative du complexe avec le plomb est quatre fois plus importante que celle obtenue avec le cadmium. Ce résultat est compatible avec notre hypothèse de diminution du rendement quantique des complexes due à l'effet d'atome lourd lié au plomb.

Résultats obtenus pour les ligands symétriques DPPEOI et DPPMOI

Les déclin de fluorescence des composés **DPPEOI** et **DPPMOI** sont réalisés pour différents ajouts de plomb, dans les mêmes conditions utilisées pour la complexation. Les déclin enregistrés pour ces deux composés sont superposés sur la Figure II-20.

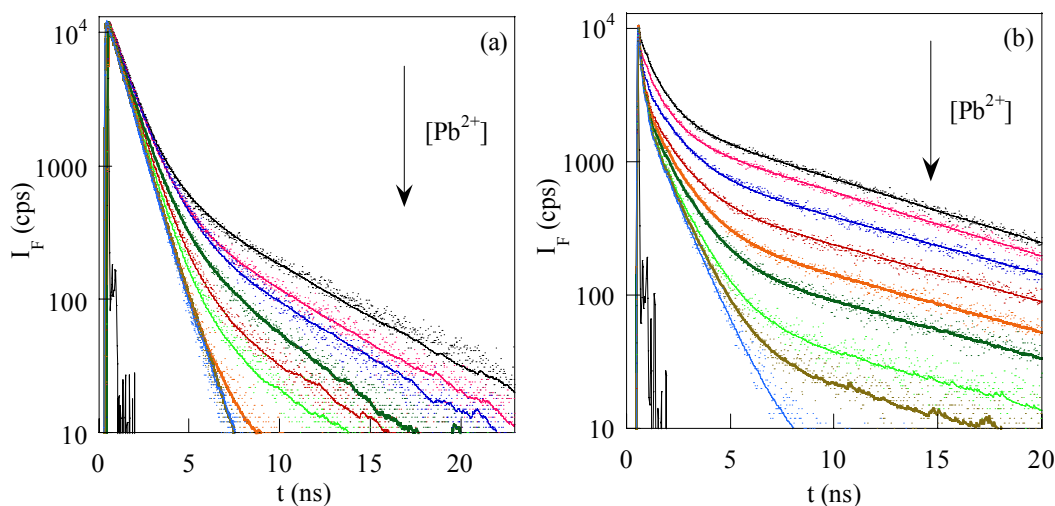


Figure II-20 : Superposition des déclin de fluorescence ($\lambda_{exc} = 330nm$) des ligands (a) DPPEOI ($\lambda_{em} = 460nm$) et (b) DPPMOI ($\lambda_{em} = 500nm$) lors d'ajouts croissants de plomb.

Ligand	α_i	τ_i (ns)	χ_R^2
DPPEOI	0,92 (99 %)	0,95	1,09
	0,08 (1 %)	0,09	
DPPMOI	0,13 (57 %)	1,21	1,29
	0,56 (39 %)	0,19	
	0,31 (4 %)	0,04	

Tableau II-15 : Constantes de temps de déclin et coefficients préexponentiels des complexes de plomb des composés DPPEOI et DPPMOI.

Comme nous l'avons indiqué dans la partie concernant les propriétés photophysiques des ligands libres, les déclin de fluorescence sont triexponentiels. Les déclin de fluorescence évoluent jusqu'à devenir quasiment monoexponentiels avec l'ajout de plomb. Pour des concentrations intermédiaires en plomb, une somme de quatre exponentielles est nécessaire pour ajuster les déclin quel que soit le composé. Les valeurs des constantes de temps évoluent avec la formation de différentes espèces formées suivant la concentration en plomb ajoutée. Ces évolutions des durées de vie de fluorescence sont expliquées par des modifications du transfert de charge et par la modification de structure des fluorophores lors de la formation des complexes avec le cation. Vu la complexité du système avec de nombreuses espèces formées au cours de la complexation, l'étude quantitative de l'évolution

des constantes de temps et des facteurs préexponentiels avec la concentration en plomb n'est pas réalisable. Néanmoins, nous avons remarqué que la durée de vie longue et son coefficient diminuent avec l'ajout croissant de plomb pour les deux composés. Une disparition totale de cette composante longue est observée en présence d'excès de plomb. Le Tableau II-15 présente les durées de vie et les facteurs préexponentiels des complexes M_2L pour ces deux composés.

Ces résultats peuvent être expliqués par la disparition d'excimères dans les complexes du fait de la rigidification des systèmes lors de la complexation ne permettant plus d'interactions entre les "bâtonnets" fluorescents des ligands. Ceci est ainsi parfaitement compatible avec l'effet de l'affinement spectral observé lors de la complexation du ligand **DPPMOI** avec les métaux en fluorescence stationnaire.

Résultats obtenus pour le composé **DPPEOc** substitué par des "bâtonnets" courts

Afin d'étudier l'effet de la complexation avec des métaux sur la structure du ligand à chaîne plus courte, nous avons effectué les déclin de fluorescence du composé **DPPEOc** en présence d'un excès de plomb et de cadmium, toujours dans le mélange de solvants $CH_3CN / CHCl_3$ (8 : 2 v/v). La Figure II-21 illustre les déclin obtenus en présence des cations et les résultats obtenus par ajustement numérique des déclin sont rassemblés dans le Tableau II-16.

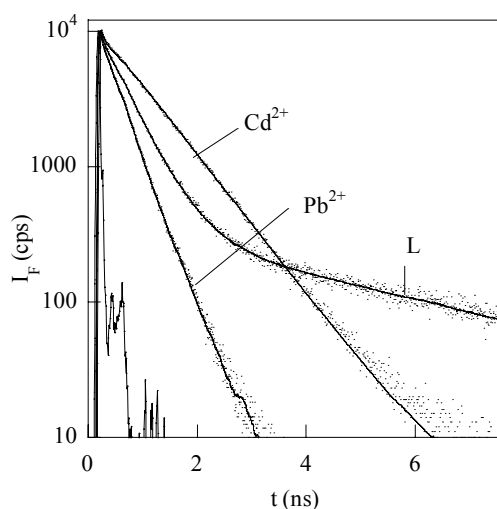


Figure II-21 : Superposition des déclin de fluorescence du dérivé **DPPEOc** ($\lambda_{exc} = 330nm$) en présence d'un excès de Pb^{2+} et de Cd^{2+} ($\lambda_{em} = 460nm$).

Les déclin du ligand libre **DPPEOc** sont tri-exponentiels. De la même façon qu'avec les composés à longues chaînes, l'ajout du plomb fait disparaître la durée de vie longue correspondant à la formation d'excimère entre les "bâtonnets" fluorescents. La durée de vie intermédiaire varie de 0,45 ns à 0,34 ns dans le cas du complexe avec le plomb et à 0,84 ns dans le cas du cadmium.

	λ_{em} (nm)	α_i	τ_i (ns)	χ_R^2
$Pb^{2+} \subset DPPEOc$	430	0,97 (99 %)	0,34	1,28
		0,03 (1 %)	0,02	
$Cd^{2+} \subset DPPEOc$	430	0,98 (99 %)	0,84	1,30
		0,02 (1 %)	0,03	

Tableau II-16 : Résultats des ajustements numériques des déclins de fluorescence du composé DPPEOc en présence d'un excès de plomb et de cadmium.

Comme dans le cas des composés précédemment étudiés, nous avons remarqué une diminution de la durée de vie du fluorophore lors de la complexation avec le plomb par rapport à la durée de vie du ligand libre, et une augmentation dans le cas du complexe du cadmium. Les déclins obtenus sont quasi-monoexponentiels, et varient très peu en fonction de la longueur d'onde d'émission. Ce comportement est parfaitement compatible avec ce que nous avons observé dans le cas des composés à longues chaînes. Il est directement attribué à la rigidification du système lors de la formation du complexe M_2L avec des métaux.

Les études par absorption et fluorescence des oxydes de phosphine montrent une complexation efficace des ligands avec le plomb et le cadmium dans un milieu mixte $CH_3CN/CHCl_3$. Nous avons alors envisagé d'utiliser ces fluoroionophores en tant que sondes fluorescentes par absorption à deux photons.

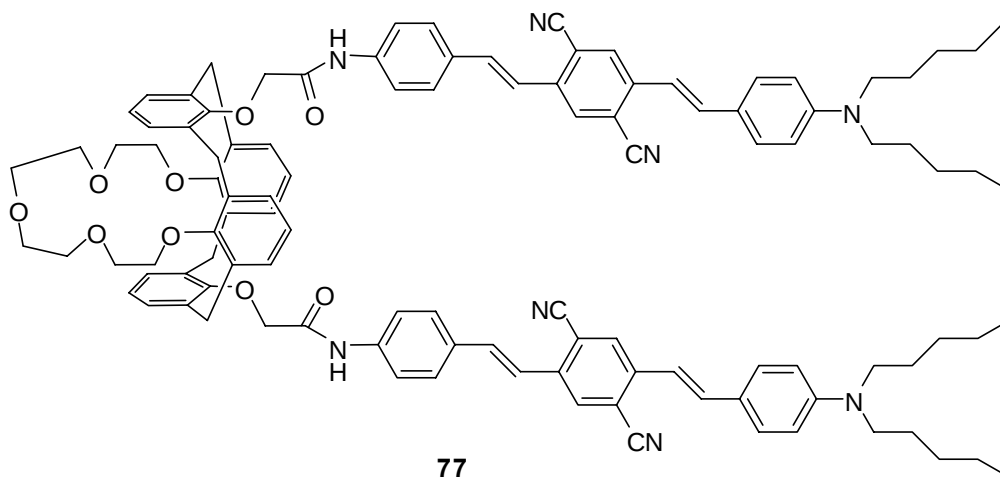
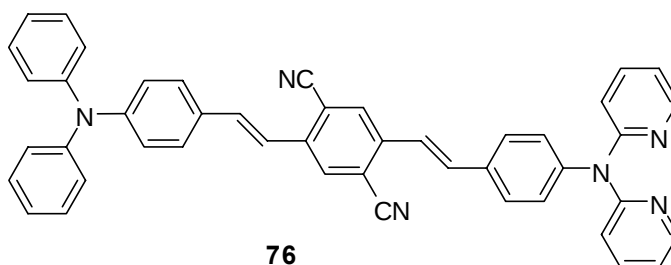
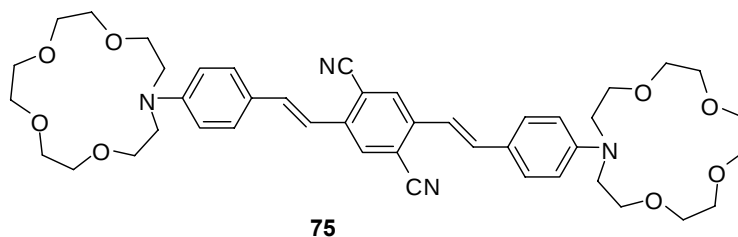
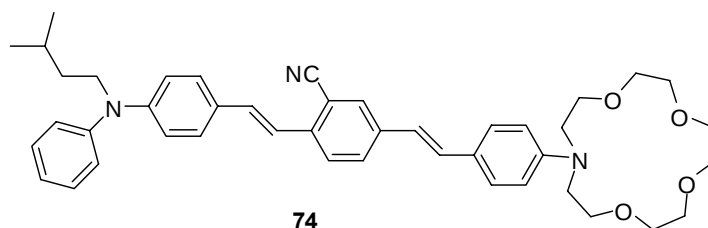
II.3.2.3 Etude de la complexation par absorption à deux photons

Les fluoroionophores par absorption à un photon présentent en général un inconvénient en termes de longueur d'onde d'excitation. En effet, l'excitation dans le domaine de l'UV-visible peut endommager des tissus et des cellules dans des applications biologiques. En revanche, les mêmes sondes utilisant la fluorescence induite par absorption à deux photons (ADP) sont très attractives du fait de la possibilité d'excitation dans une région comprise entre 700 et 1000 nm. Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, les sondes de fluorescence induite par absorption à deux photons offrent plusieurs avantages comme la réduction de la photodégradation en excitant dans le proche infrarouge, une résolution spatiale 3D ainsi qu'une meilleure pénétration dans les cellules et les tissus.

II.3.2.3.a Exemples de sondes de cations par la fluorescence induite par absorption à deux photons

Il n'existe que très peu d'exemples de sondes de cations fluorescentes par excitation à deux photons dans la littérature. Les sondes de type quadripôle D-A-D **74** et **75** à base de di(styryl)benzènes) avec une entité complexante de type éther couronne ont été développées pour la complexation des métaux alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}).^[73,74] Ces sondes possèdent des valeurs importantes de section efficace d'ADP ($\sigma = 350$ et 2150 GM respectivement pour

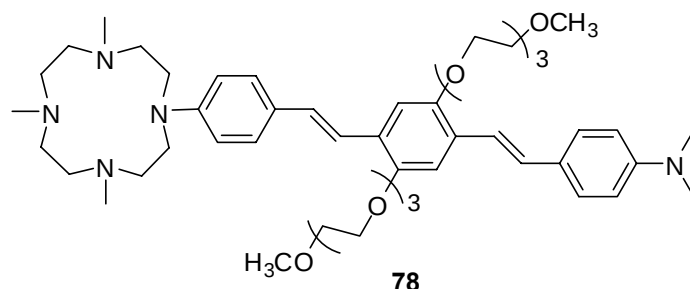
74 et 75). En présence de cations dans l'acétonitrile, une diminution significative de la section efficace d'ADP a été observée, du fait de la réduction du pouvoir donneur de l'atome azote lors de l'interaction avec le métal.



Sur la base de structures semblables, des travaux portant sur des sondes pour la détection d'autres métaux (Zn^{2+} , Pb^{2+}), **76** et **77**, ont été publiés par Cho *et al.*^[75,76] Une diminution de la section efficace d'ADP du composé **76** en présence des cations Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} dans l'acétonitrile peut s'expliquer par une diminution du caractère donneur de l'amine lors de l'interaction avec les cations. Ce ligand n'est pas très sélectif et montre légèrement une meilleure sélectivité vis-à-vis du plomb. Le calixarène **77** présente, en revanche, une section efficace d'ADP très faible du fait du transfert d'énergie entre les fluorophores. L'addition d' Al^{3+} et de Pb^{2+} dans l'acétonitrile induit une exaltation de la fluorescence par absorption à

un et à deux photons.^[76] L'interaction du cation avec les groupements amides induit l'éloignement des deux fluorophores et diminue donc le transfert d'énergie.

Le composé **78** constitué d'un fluorophore similaire permet la détection du zinc dans le DMSO.^[77] Le ligand présente une section efficace de 350 GM tandis que la présence du Zn^{2+} sur l'entité complexante induit une diminution d'un facteur 5 de cette valeur.



Vu le nombre limité de sondes de fluorescence par excitation à deux photons et les bonnes propriétés complexantes des ligands bidentes à base d'oxyde de phosphine, nous avons envisagé d'étudier ces composés en vue de la détection des métaux lourds par absorption à deux photons.

II.3.2.3.b Ligands chélatants d'oxyde de phosphine pour la détection de Pb^{2+} et de Cd^{2+} par absorption à deux photons

Etant donné que les oxydes de phosphine complexent efficacement les métaux lourds (Pb^{2+} , Cd^{2+}) avec des effets photophysiques remarquables, nous avons envisagé d'utiliser ces fluoroionophores en fluorescence induite par absorption à deux photons en vue de réaliser de nouvelles sondes excitables dans le proche infrarouge. Ces études ont été réalisées dans le groupe du Dr. Blanchard-Desce à Rennes. Dans un premier temps, nous avons enregistré les spectres de fluorescence par ADP du ligand et des complexes ML_2 pour pouvoir comparer les effets induits par la présence de cations.

Les études d'ADP ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles utilisées en spectroscopie linéaire. Les concentrations des ligands sont maintenues constantes pour toutes les mesures ($[\text{DPPEOI}] = 2.10^{-5} \text{ M}$, $[\text{DPPMOI}] = 3,8.10^{-5} \text{ M}$).

Les spectres d'ADP utilisant la technique de fluorescence par excitation à deux photons des composés **DPPEOI** et **DPPMOI** sont présentés sur la Figure II-22. En comparant les spectres d'absorption à un et à deux photons, nous pouvons remarquer que les spectres sont relativement similaires. Les maxima d'ADP de ces deux produits se trouvent à une longueur d'onde inférieure à 700 nm et n'ont pas pu être déterminés.

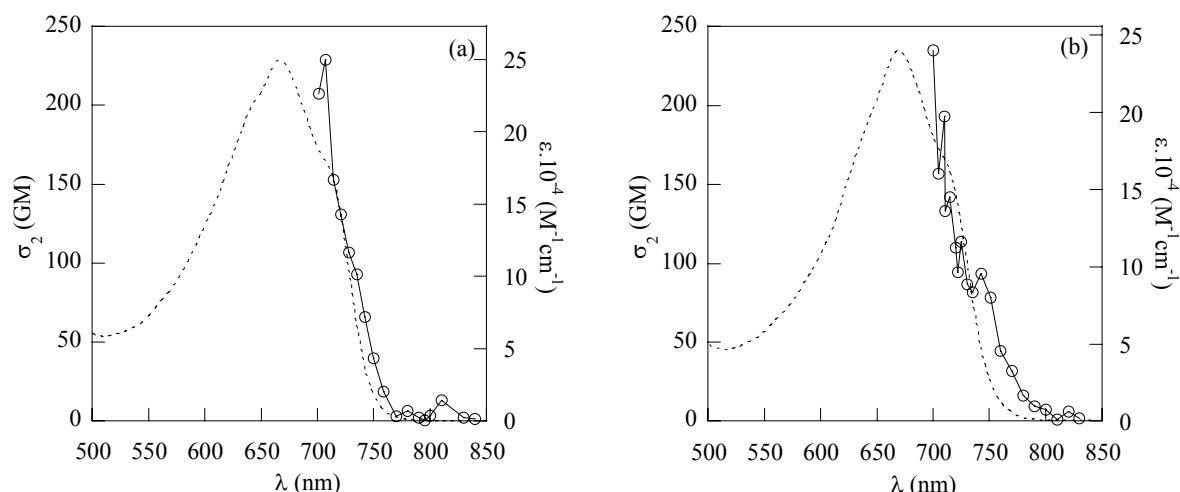


Figure II-22 : Spectres d'ADP et d'absorption à un photon (en pointillés) des produits (a) DPPEOI et (b) DPPMOI dans un mélange $CH_3CN / CHCl_3$ (8 : 2 v/v).

Etude du dérivé DPPEOI en présence de plomb

Le spectre d'ADP du dérivé **DPPEOI** en présence de 10^{-5} M de $Pb(ClO_4)_2$ est présenté sur la Figure II-23-a. Dans ces conditions, le pourcentage du complexe ML_2 est de 80% et celui du complexe ML est de 20%. La superposition des spectres d'ADP du ligand et des complexes est illustrée par la Figure II-23-b.

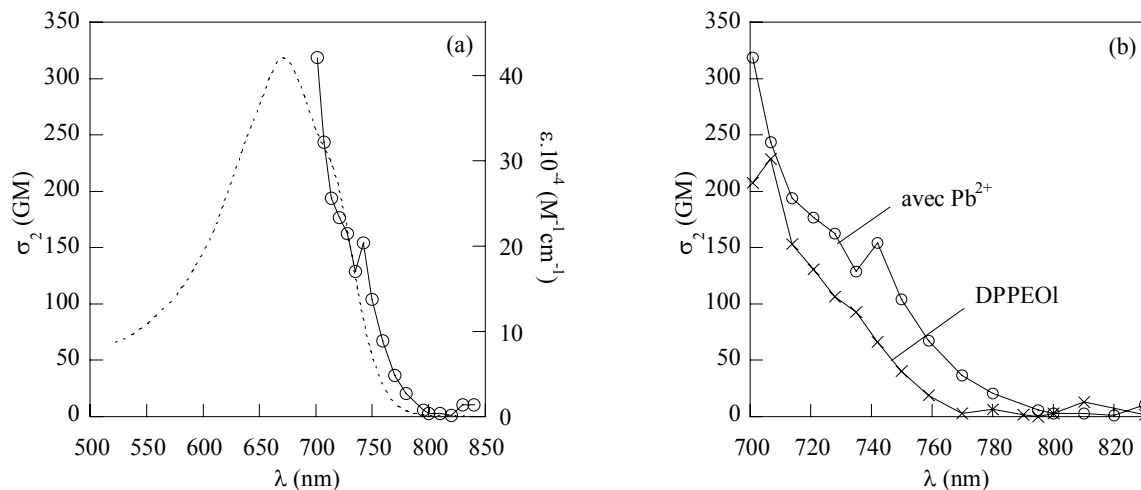


Figure II-23 : (a) Spectres d'ADP et d'absorption à un photon (en pointillés) du dérivé DPPEOI en présence de $Pb(ClO_4)_2$ et (b) superposition des spectres du ligand DPPEOI avec ou sans présence du cation.

Les spectres d'absorption à un et à deux photons du complexe ML_2 sont similaires comme dans le cas du ligand. Le Tableau II-17 présente les propriétés d'ADP du ligand et du complexe avec le plomb à la longueur d'onde d'excitation de 705 nm. La présence du plomb induit une augmentation de la section efficace d'ADP de l'ordre de 1,5 fois par rapport au composé **DPPEOI** seul. L'interaction du plomb avec le groupement accepteur $P=O$ renforce

son caractère accepteur. Le transfert de charge intramoléculaire est alors augmenté, ce qui induit un déplacement du spectre d'ADP vers le rouge.

Ligand	$2\lambda_{\text{max}}^{1 \text{ photon}}$ (nm)	σ_2 (à 705nm) (GM)
DPPEOI	667	230
[DPPEOI]₂[Pb]	673	275

Tableau II-17 : Propriétés d'ADP du dérivé DPPEOI en présence du plomb.

Etude du dérivé DPPMOI en présence de plomb et de cadmium

D'une façon analogue avec le dérivé **DPPEOI**, les spectres des complexes du dérivé **DPPMOI** en présence de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ et de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ont été étudiés. Une concentration de cation de $1,9 \cdot 10^{-5}$ M a été introduite dans la solution du ligand **DPPMOI**. Dans ces conditions, 95% du ligand se trouve sous forme du complexe ML_2 . Les spectres d'ADP déterminés par mesures de fluorescence par excitation à deux photons des complexes du plomb et du cadmium sont présentés dans la Figure II-24.

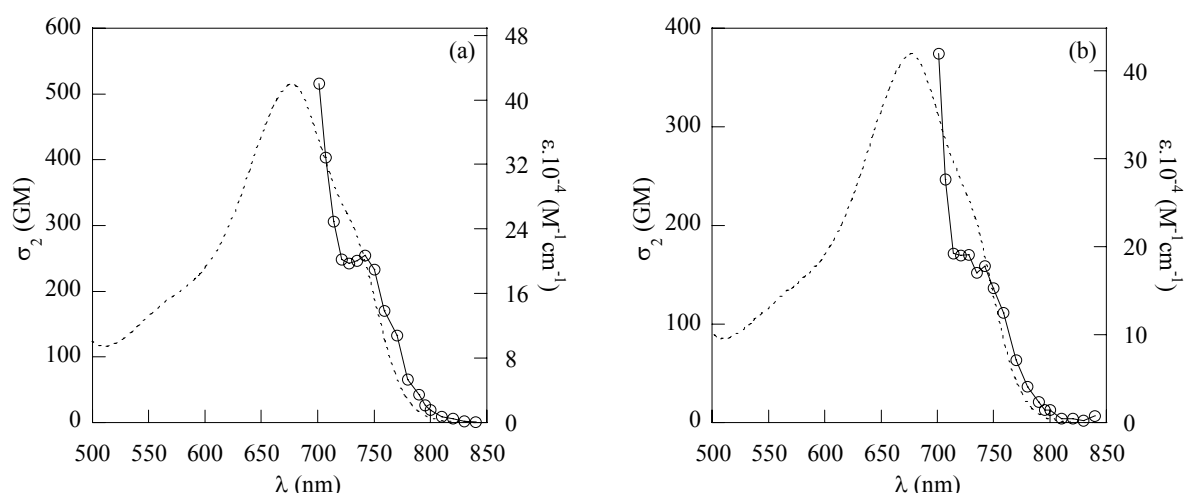


Figure II-24 : Spectres d'ADP et d'absorption à un photon (en pointillés) du complexe de DPPMOI en présence des cations (a) Cd^{2+} et (b) Pb^{2+} .

Composé	$2\lambda_{\text{max}}^{1 \text{ photon}}$ (nm)	σ_2 (à 705nm) (GM)
DPPMOI	670	160
[DPPMOI]₂[Pb]	675	290
[DPPMOI]₂[Cd]	677	440

Tableau II-18 : Propriétés d'ADP du ligand et des complexes du composé DPPMOI en présence de Pb^{2+} et de Cd^{2+} .

Les spectres d'ADP du ligand **DPPMOI** et des complexes avec le cadmium et le plomb sont superposés sur la Figure II-25. La présence de ces deux cations conduit à une exaltation de la section efficace d'ADP. Cette augmentation est plus marquée dans le cas du cadmium

que dans le cas du plomb. Ceci peut être expliqué par la densité de charge plus importante du cadmium qui rend plus efficace le transfert de charge intramoléculaire du complexe.

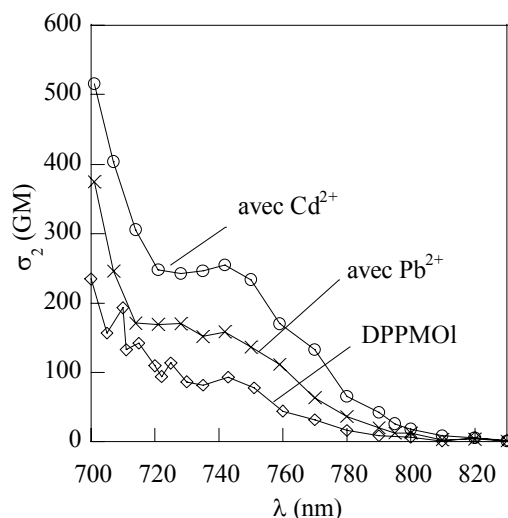


Figure II-25 : Spectres d'ADP du ligand DPPMOI et des complexes avec le plomb et le cadmium.

Ces premiers résultats montrent la possibilité d'utiliser ces dérivés d'oxydes de phosphine **DPPEOI** et **DPPMOI** en fluorescence par excitation à deux photons pour la détection de cation dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8 : 2 v/v). En modifiant le caractère de transfert de charge des fluoroionophores en interaction avec les cations Pb^{2+} et Cd^{2+} , une exaltation de la section efficace d'ADP a été observée. L'effet est plus marqué avec le cadmium qui possède une densité de charge plus importante que le plomb. Ce premier travail a été effectué à une concentration du cation de $2 \cdot 10^{-5}$ M, ce qui laisse prévoir une limite de détection de l'ordre de quelques μM . Nous pouvons envisager d'utiliser une concentration plus faible en ligand afin de détecter des concentrations en cation plus petites. Bien que ces oxydes de phosphine ne soient pas optimisés en termes de section efficace d'ADP par rapport aux autres systèmes à base de di(styrylbenzène),^[75,76] ils présentent une complexation efficace avec des constantes de complexation élevées.

Nous nous sommes également intéressés par la suite aux propriétés photophysiques des ligands sulfures de phosphine fluorescents. Compte tenu du caractère mou de ces sulfures de phosphine, nous avons étudié leurs propriétés de complexation avec le mercure.

Ligand	$\lambda_{\max}$ (abs) (nm)	$\lambda_{\max}$ (fluo) (nm)	$\epsilon \times 10^4$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Rendement quantique Φ_F
PS3	336	444	15	0,54
DPPEsc	313	405	15	0,1
DPPEsl	334	440	20	0,32
PSPO	334	440	12	0,55
PSPS	335	437	11	0,32

Tableau II-19 : Paramètres photophysiques des composés PS3, DPPEsc, DPPEsl, PSPO et PSPS dans un mélange CH₃CN / H₂O (8: 2 v/v, pH = 4).

Les ligands de type sulfure de phosphine possèdent une bande d'absorption intense dans l'UV avec des coefficients d'absorption molaire importants, entre $1,1 \times 10^5$ et $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est proportionnelle au nombre de fluorophores. Tous ces composés présentent une large bande de fluorescence résultant d'un transfert de charge intramoléculaire. Les spectres d'absorption et de fluorescence des composés avec la chaîne longue (**DPPEsl**, **PSPO** et **PSPS**) ont la même forme que ceux du composé modèle **PS3** dans le même solvant. Du fait de la diminution de la chaîne π conjuguée, un déplacement vers les courtes longueurs d'onde a été observé sur les spectres d'absorption et de fluorescence du dérivé **DPPEsc**. Une diminution du coefficient d'absorption molaire et du rendement quantique de fluorescence du dérivé **DPPEsc** est expliquée de la même façon. Néanmoins, ce composé pourrait être intéressant du fait de sa meilleure solubilité dans un milieu organoaqueux.

Les ligands de type sulfure de phosphine possèdent des coefficients d'absorption molaire très élevés et de bons rendements quantiques de fluorescence. Ces valeurs conduisent à prévoir une bonne sensibilité lors de la complexation avec le mercure.

II.4.1.2 Etude par fluorimétrie résolue en temps

Les déclins de fluorescence des composés ont été réalisés dans un mélange CH₃CN / H₂O (8:2 v/v), pH = 4. Les déclins sont enregistrés à différentes longueurs d'onde d'émission, puis analysés de manière globale par une somme d'exponentielles discrètes. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau II-20.

Les effets observés sont très similaires à ceux obtenus dans le cas des ligands d'oxyde de phosphine. La Figure II-27 présente les déclins de fluorescence du fluorophore modèle **PS3** et des ligands dissymétriques **PSPO** et **PSPS**. Les déclins de fluorescence des composés **PS3** et **PSPO** sont monoexponentiels, ce qui montre qu'un seul état excité est responsable de l'émission de fluorescence. La deuxième composante observée dans le cas du composé **PSPS** peut être due à la présence des traces d'impuretés.

Ligand	λ (nm)	τ_1	α_1	τ_2	α_2	τ_3	α_3	χ_2^R
DPPEsc	370	0,32	0,52	4,05	0,00	0,02	0,48	1,41
	400	0,32	0,59	4,05	0,01	0,02	0,40	1,37
	450	0,32	0,70	4,05	0,03	0,02	0,27	1,33
DPPEsl	400	1,03	0,70	6,14	0,05	0,25	0,17	1,04
	444	1,03	0,80	6,14	0,03	0,25	0,19	1,10
	500	1,03	0,71	6,14	0,04	0,25	0,19	1,14
PS3	444	1,24	1,00					1,21
PSPO	440	1,16	1,00					1,19
PSPS	400	0,86	0,84	0,23	0,16			1,17
	436	0,86	0,86	0,23	0,14			1,28
	500	0,86	0,92	0,23	0,08			1,3

Tableau II-20 : Résultats des ajustements numériques des déclins de fluorescence ($\lambda_{exc} = 330$ nm) des composés DPPEsc, DPPEsl, PS3, PSPO, PSPS à différentes longueurs d'onde d'émission.

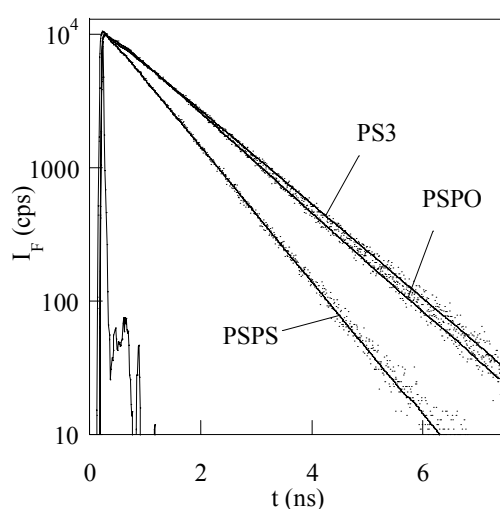


Figure II-27 : Superposition des déclins de fluorescence ($\lambda_{exc} = 330$ nm) des composés PS3 ($\lambda_{em} = 444$ nm), PSPO ($\lambda_{em} = 440$ nm) et PSPS ($\lambda_{em} = 437$ nm).

Pour les composés **DPPEsl** et **DPPEsc**, les déclins de fluorescence présentent 3 constantes de temps en proportion variable suivant la longueur d'onde d'émission (Figure II-28). La composante longue est d'autant plus importante que la longueur d'onde d'émission est déplacée vers le rouge. Comme dans le cas des systèmes à base d'oxyde de phosphine, la constante de temps courte s'apparente à la durée de vie du fluorophore libre, et la constante plus longue correspond à la formation d'un excimère lors de l'interaction entre les "bâtonnets" fluorescents.

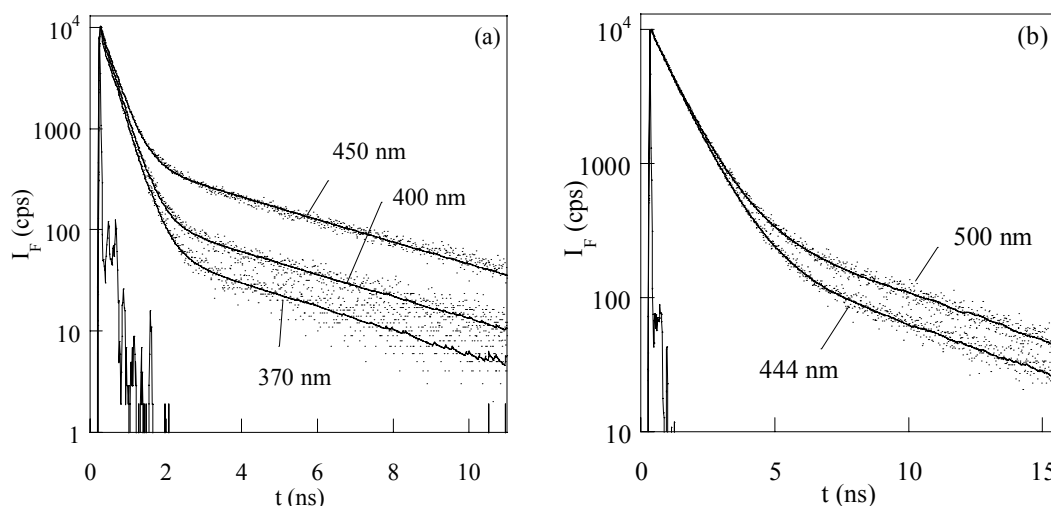


Figure II-28 : Superposition des déclin de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) des ligands symétriques (a) DPPEsc et (b) DPPEsl à différentes longueurs d'onde d'émission.

II.4.2 Etude de la complexation du mercure par des ligands de type sulfure de phosphine dans un milieu partiellement aqueux

Pour l'ensemble du travail présenté dans ce chapitre, un mélange de solvants $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (8:2 v/v, pH = 4, HClO_4) a été utilisé avec les composés **PS3**, **PSPS**, **PSPO** et **DPPEsc**. Pour le ligand symétrique comportant des “bâtonnets” longs **DPPEsl**, un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (9:1 v/v, pH = 4, HClO_4) a été employé en raison de la solubilité insuffisante du composé possédant les quatre chaînes phénylacétylène longues.

La complexation des dérivés **PS3**, **DPPEsc**, **DPPEsl**, **PSPO** et **PSPS** avec le mercure a été étudiée simultanément par absorption et fluorescence stationnaire. La concentration en ligand est maintenue constante tout au long du dosage. Les spectres d'absorption et de fluorescence sont enregistrés pour différentes concentrations en cation Hg^{2+} à l'aide d'ajouts croissants de perchlorate de mercure $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ en solution. Le contrôle temporel de la complexation montre que la réaction est suffisamment rapide pour avoir lieu dans le temps de mélange.

Complexation du mercure en présence du ligand DPPEsc

La concentration en ligand est maintenue constante tout au long du dosage ($3,3 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en absorption et $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en fluorescence). L'évolution des spectres d'absorption lors de l'ajout progressif de mercure et les résultats obtenus par le logiciel SPECFITTM pour le composé **DPPEsc** sont présentés dans la Figure II-29.

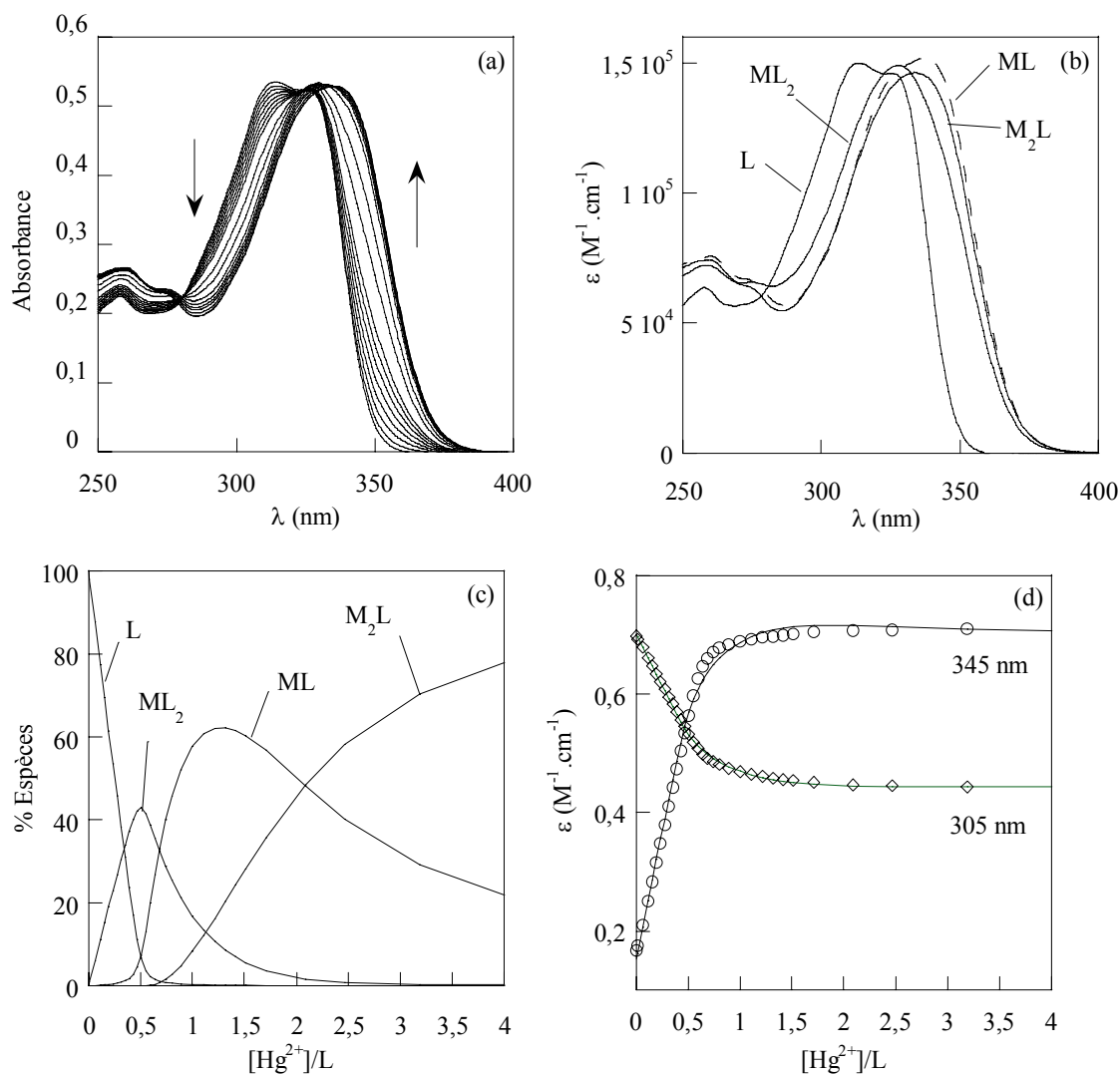


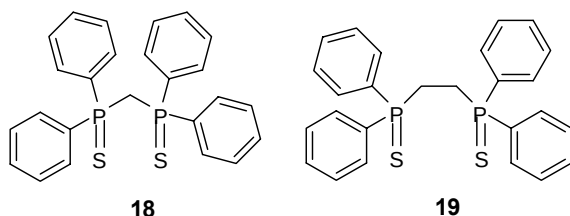
Figure II-29 : (a) Evolution des spectres d'absorption, (b) courbes des coefficients d'absorption molaire du ligand DPPEsc (L) et des complexes ML et M_2L , (c) diagramme de spéciation de DPPEsc avec l'ajout de mercure et (d) visualisation de l'ajustement numérique à deux longueurs d'onde d'absorption.

Les spectres d'absorption sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde de 20 nm lors de l'ajout du mercure. Comme dans le cas des composés à base d'oxyde de phosphine, ce déplacement bathochrome des spectres d'absorption s'explique par l'interaction du mercure avec l'atome de soufre du groupement sulfure de phosphine. Son caractère accepteur est augmenté et le transfert de charge photoinduit au sein des fluorophores est renforcé.^[21] L'observation de l'évolution des spectres d'absorption montre deux régimes différents :

- De 0 à 0,5 équivalents : dans ce premier régime, un déplacement spectral important est observé suivi par la disparition de la première bande à 313 nm lors de la complexation avec le mercure (Figure II-29). Un point isobestique est clairement apparent à 323 nm ; à cette longueur d'onde les coefficients d'absorption molaire du ligand et du complexe sont identiques. Sa présence signale une transition entre deux espèces, le ligand et le complexe en proportions variables.

- De 0,5 à 4 équivalents : une modification spectrale moins importante est obtenue dans ce deuxième régime, avec un déplacement bathochrome de 327 nm à 335 nm. L'absorbance n'évolue presque plus et le point isobestique disparaît. Ceci met en évidence la présence d'une ou plusieurs espèces supplémentaires dans ce domaine de concentration en mercure.

Les évolutions des spectres d'absorption avec la complexation permettent d'accéder aux constantes de stabilité des complexes formés. Les faisceaux de courbes sont traités avec le logiciel SPECFITTM et les résultats de l'ajustement numérique sont mentionnés sur la Figure II-29 – b,c,d. Trois complexes sont formés successivement : un complexe de stœchiométrie ML_2 suivi par les complexes ML et M_2L lors de la présence en large excès du mercure. Les constantes de complexation associées sont : $\log \beta_{12} (ML_2) = 15,5 \pm 0,5$, $\log \beta_{11} (ML) = 8,4 \pm 0,4$ et $\log \beta_{21} (M_2L) = 13,8 \pm 0,4$. Les coordinations 4, 2 et 1 du mercure avec des ligands contenant des fonctions de type sulfure de phosphine $R_3P=S$ ($R = Me, Ph$) dans différentes stœchiométries observées sont connues dans la littérature.^[78] Les complexes ML_2 et ML ont été mis en évidence pour les ligands sulfure de phosphine **18** et **19** par diverses études de structures cristallines des complexes avec le mercure.^[31,32,79]



Une extinction totale de fluorescence a été observée lors de l'ajout progressif de mercure, ce qui peut s'expliquer par un transfert d'électron entre le fluorophore excité vers le cation mercure complexé.^[41] Le potentiel d'oxydation du ligand **DPPEsc** à l'état excité est estimé à partir de celui à l'état fondamental (0,5V) mesuré en électrochimie et l'énergie du premier état excité ($27\,700\text{ cm}^{-1}$ soit 3,4 eV). Le potentiel d'oxydation à l'état excité du ligand **DPPEsc** peut être calculé par la relation suivante :

$$E(\text{DPPEsc}^+ / \text{DPPEsc}^*) = E(\text{DPPEsc}^+ / \text{DPPEsc}) - \Delta E_{00}(\text{DPPEsc}) \approx -3\text{V/ECS} \quad \text{Eq. II-9}$$

La valeur trouvée de $E(\text{DPPEsc}^+ / \text{DPPEsc}^*) \approx -3\text{ V/ECS}$ montre clairement que l'état excité du composé **DPPEsc** est capable de réduire le mercure ($E(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,68\text{ V}$).

Un ajustement numérique des faisceaux de courbes de fluorescence est également effectué par le logiciel SPECFITTM et les résultats obtenus sont tout à fait compatibles avec ceux obtenus en absorption. La Figure II-30-b montre ainsi la visualisation de l'ajustement numérique au maximum de fluorescence du ligand.

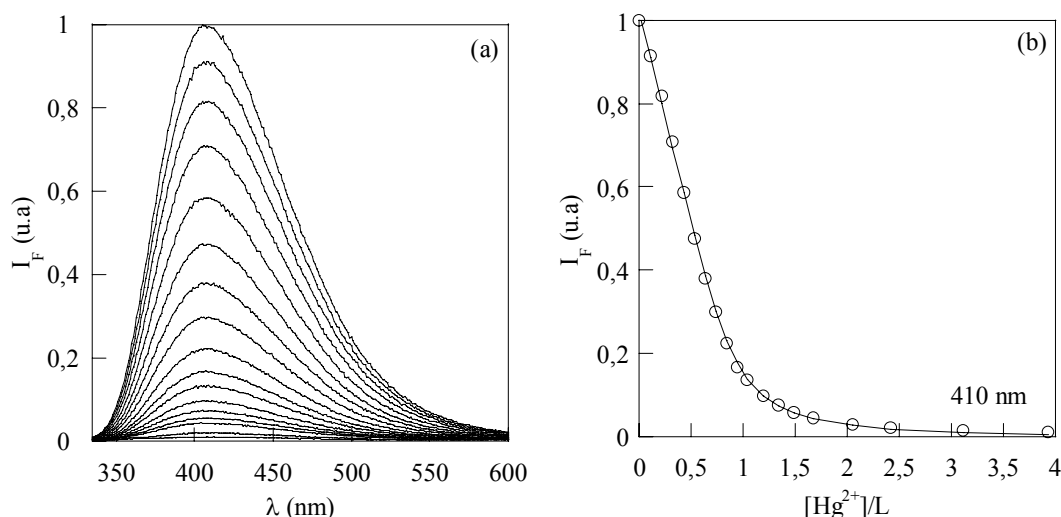


Figure II-30 : (a) Evolution des spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 324$ nm) du ligand DPPESc lors d'ajouts croissants de mercure et (b) ajustement numérique de l'intensité de fluorescence à 410 nm.

Le ligand **DPPESc** présente donc une complexation efficace du mercure, avec une très grande stabilité des complexes associés à une importante extinction de la fluorescence.

Complexation du mercure par le ligand PSPO

La concentration en ligand utilisée est de $7,1 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ en absorption et $9,6 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹ en fluorescence. Les spectres d'absorption du composé **PSPO** en présence de quantités croissantes de mercure sont présentés sur la Figure II-31. La complexation du mercure induit un déplacement bathochrome des spectres d'absorption de 11 nm et s'accompagne d'un léger abaissement du coefficient d'absorption molaire. Contrairement au dérivé **DPPESc**, un seul régime de l'évolution spectrale a été observé de 0 à 1 équivalent de mercure ajouté, avec un point isobestique à 344 nm, ce qui indique la présence d'un seul complexe.

L'ajustement numérique des spectres d'absorption par le logiciel SPECFITTM est compatible avec la présence d'un unique complexe ML avec une constante de stabilité $\log K_{11} (ML) = 8,2 \pm 0,1$. Le diagramme de spéciation ainsi que l'ajustement numérique présenté sur la Figure II-31 montrent clairement la présence d'un seul régime de 0 à 1 équivalent correspondant à la formation du complexe de stoechiométrie 1 : 1.

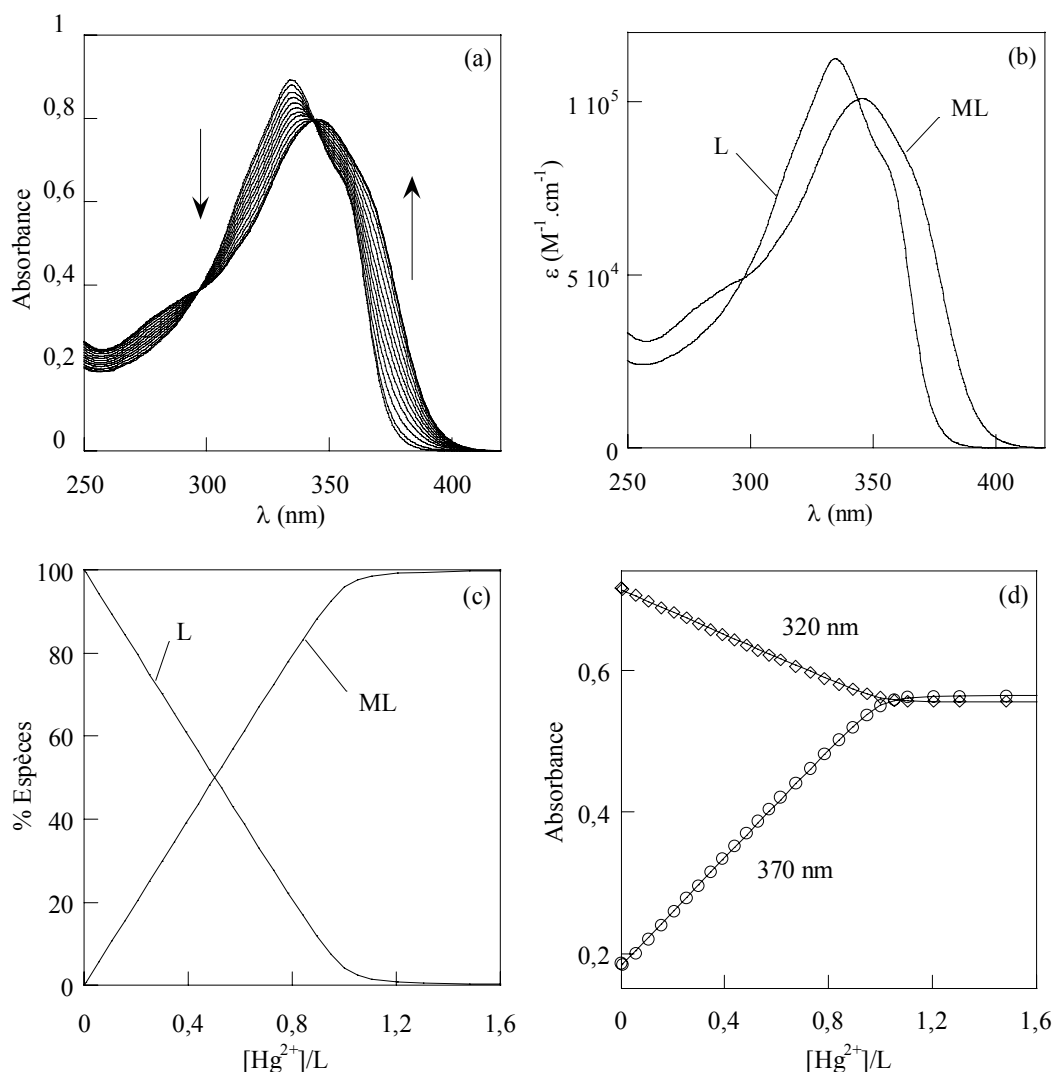


Figure II-31: (a) Evolution des spectres d'absorption, (b) courbes des coefficients d'absorption molaire du ligand L et du complexe ML, (c) diagramme de spéciation du composé PSPO lors de l'ajout de mercure et (d) visualisation de l'ajustement numérique à deux longueurs d'onde d'absorption.

Une étude similaire a été réalisée en fluorescence. Les spectres de fluorescence stationnaire sont obtenus par excitation au point isobestique à 344 nm pour que l'absorbance de la solution ne varie pas au cours du dosage. La Figure II-32 montre une extinction quasi-totale de la fluorescence lors des ajouts de mercure. Ceci s'explique par le transfert d'électron du ligand **PSPO** vers le mercure complexé, comme dans le cas du ligand **DPPEsc**.

Comme en absorption, l'analyse des faisceaux de spectres de fluorescence montre la présence d'un seul complexe ML, avec une valeur identique de constante de complexation. L'évolution des spectres de fluorescence lors d'ajouts croissants de mercure ainsi que les résultats obtenus par le logiciel SPECFITTM sont présentés dans la Figure II-32.

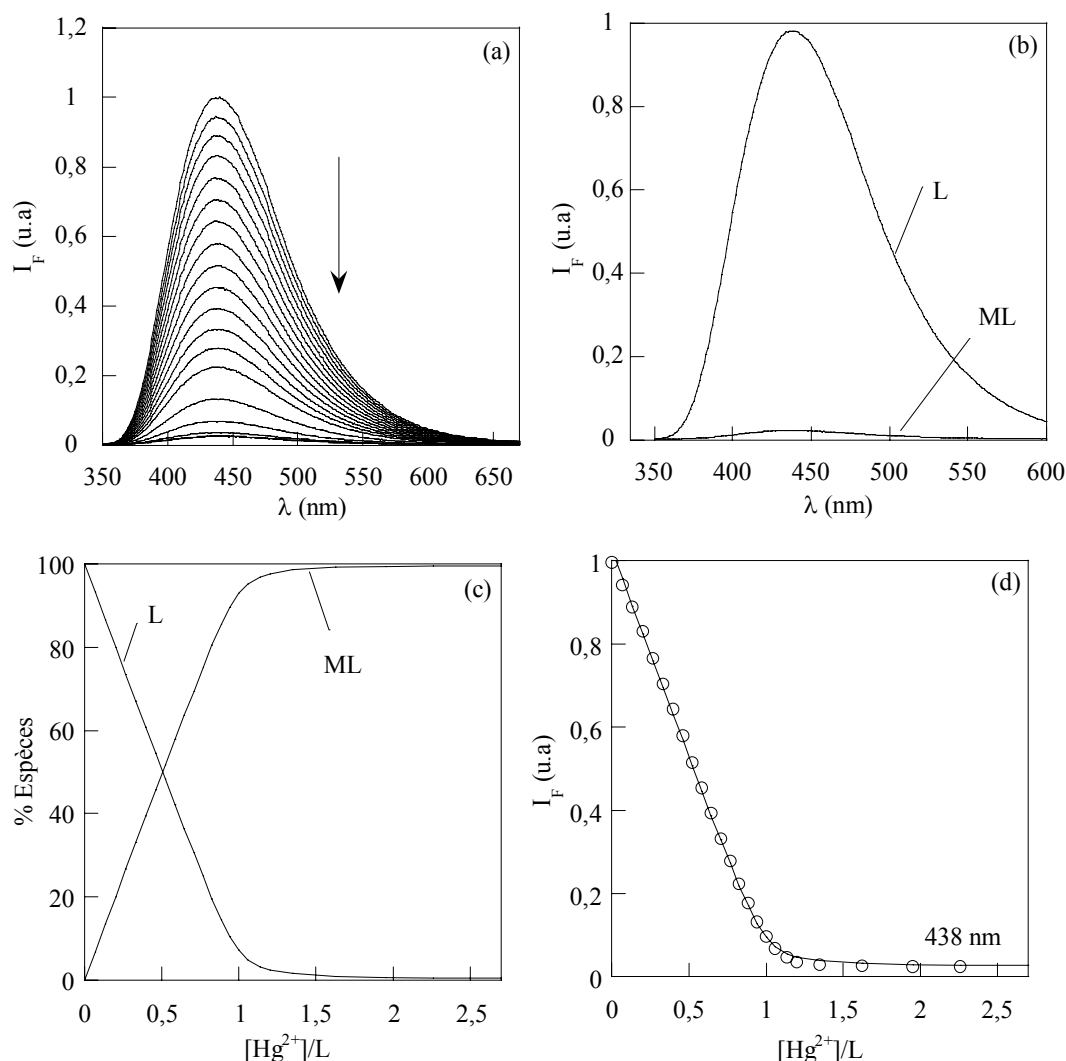


Figure II-32 : (a) Evolution des spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 344$ nm), (b) spectres de fluorescence calculés du ligand L et du complexe ML, (c) diagramme de spéciation du composé PSPO lors de l'ajout de mercure et (d) visualisation de l'ajustement numérique à $\lambda_{em} = 438$ nm.

La constante de complexation trouvée pour le complexe ML en présence du ligand **PSPO** est plus faible que celle mesurée en présence du dérivé **DPPEsc**. Ceci est en accord avec le fait que l'ion Hg^{2+} se complexe préférentiellement avec le soufre mou qu'avec l'oxygène dur.^[78] Pour cette raison, la formation du complexe M_2L n'est pas observée, l'affinité de l'oxyde de phosphine avec le mercure n'étant pas suffisante pour former ce complexe. Nous n'avons pas non plus observé la présence du complexe ML_2 comme dans le cas du ligand **DPPEsc**. Ceci peut-être également dû à l'affinité plus faible du mercure par le groupement $P=O$ qui défavorise la coordination du mercure à 4 sites.

Complexation du mercure par les dérivés **PS3**, **PSPS** et **DPPEsI**

La complexation du mercure avec les composés **PS3**, **PSPS** et **DPPEsI** provoque les mêmes effets photophysiques qu'avec le ligand **PSPO** : un déplacement bathochrome des spectres d'absorption et une extinction quasi totale de la fluorescence. La Figure II-33 présente la

superposition des spectres d'absorption et de fluorescence du ligand **PS3** avec l'ajout progressif de mercure. Les spectres d'absorption sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde. Un point isobestique en absorption à 348 nm apparaît clairement, lorsque le ligand et le complexe sont présents simultanément en proportions variables.

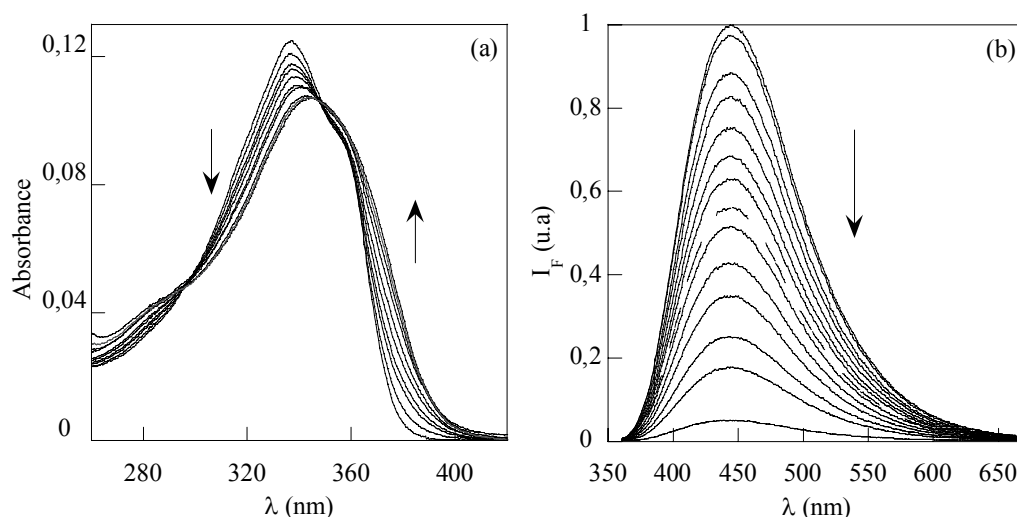


Figure II-33 : Evolution (a) des spectres d'absorption et (b) des spectres de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 346 \text{ nm}$) du dérivé **PS3** avec des ajouts croissants de mercure.

L'ajustement numérique des faisceaux de courbes grâce au logiciel SPECFITTM permet d'obtenir la stœchiométrie des complexes et les constantes de stabilité correspondantes. Pour le ligand **PS3**, deux complexes successifs ont été mis en évidence avec des stœchiométries 1:2 (ML_2) et 1:1 (ML) respectivement. Les constantes de complexation obtenues par l'ajustement sont : $\log K_{12} (\text{ML}_2) = 11,7 \pm 0,1$ et $\log K_{11} (\text{ML}) = 5,0 \pm 0,2$. Ceci est en accord avec les stœchiométries ML et ML_2 citées pour le mercure avec le monosulfure R_3PS ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ou Ph) dans la littérature.^[80,81]

L'analyse des faisceaux de courbes d'absorption et de fluorescence des ligands **DPPEI** et **PSPS** lors de l'ajout de mercure donne les stœchiométries et les constantes de complexation associées. Le Tableau II-21 décrit les constantes de complexation obtenues pour toute la série des ligands à base de sulfures de phosphine.

Ligands L	$\log \beta_{11} (\text{HgL})$	$\log \beta_{12} (\text{HgL}_2)$	$\log \beta_{21} (\text{Hg}_2\text{L})$
PS3	$5,0 \pm 0,2$	$11,7 \pm 0,1$	
PSPO	$8,2 \pm 0,1$		
DPPEsc	$8,4 \pm 0,4$	$15,5 \pm 0,5$	$13,8 \pm 0,4$
PSPS	$10,7 \pm 0,4$	$19,2 \pm 0,6$	$16,5 \pm 0,4$
DPPEI	$6,9 \pm 0,2$	-	$13,8 \pm 0,2$

Tableau II-21 : Tableau récapitulatif des constantes de complexation des sulfures de phosphine avec le mercure déterminées par le logiciel SPECFITTM.

L'effet chélate est mis en évidence en comparant les valeurs des constantes de stabilité du complexe ML des ligands bidentes et celle du monosulfure de phosphine **PS3**. Une augmentation significative des constantes de complexation est observée pour les ligands bidentes.

Tous les ligands chélatants comportant deux groupements sulfures de phosphine engendrent la formation du complexe M_2L . Ceci est en accord avec la complexation efficace du monosulfure de phosphine avec le mercure. La constante de complexation K_{21} du ligand bidente, représentant l'équilibre $ML + M \rightleftharpoons M_2L$ est égale au rapport des constantes β_{21}/β_{11} . La valeur de cette constante pour les ligands bidentes correspond tout à fait à celle du complexe ML de **PS3**.

En comparant les composés **DPPEI** et **DPPEsc**, nous pouvons constater que la complexation avec le mercure est moins efficace avec le ligand **DPPEI**, ce qui est probablement dû à sa solubilité très restreinte. Le complexe ML_2 n'a pas été observé pour la même raison. Le ligand **PSPS** montre par ailleurs des constantes de complexation élevées et présente alors une complexation très efficace du mercure. Les stœchiométries observées sont en accord avec les travaux précédemment réalisés sur le composé $Ph_2P(S)CH_2P(S)Ph_2$.^[79] Les constantes de stabilité du ligand **PSPS** avec le mercure sont légèrement plus importantes que celles trouvées pour le **DPPEsc**. Ces résultats confirment le fait que le complexe de mercure sous sa forme à 6 chaînons (**PSPS-Hg**) est plus favorable comparé au complexe équivalent à 7 chaînons (**DPPEsc-Hg**).

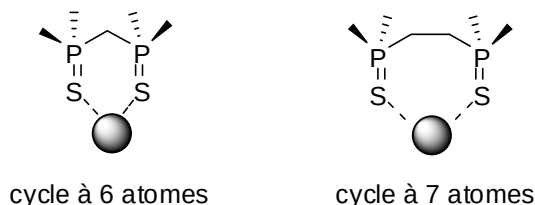


Schéma II-12 : Complexes des ligands **DPPEsc** et **PSPS** avec le mercure.

Les ligands de type sulfures de phosphine complexent donc très efficacement le mercure en milieu partiellement aqueux, avec des effets photophysiques notables : déplacement bathochrome important en absorption et extinction quasi-totale de la fluorescence. Les valeurs élevées des coefficients d'absorption molaire et des rendements quantiques de fluorescence de cette famille de composés laissent prévoir une bonne sensibilité avec le mercure. Le seul inconvénient de ce type de composés par rapport aux autres sondes du mercure actuelles est que la reconnaissance du cation s'accompagne d'une extinction de la fluorescence. Ceci peut poser des problèmes lorsque le milieu contient des espèces inhibitrices qui éteignent la fluorescence en l'absence de complexation.

II.4.3 Sensibilité et sélectivité de la détection du mercure

Les études de complexation du mercure par les ligands de sulfures de phosphine ont été réalisées. Afin d'obtenir une sonde de mercure qui permette la détermination du mercure

dans l'eau, il était nécessaire d'estimer la sensibilité et la sélectivité de ces composés vis-à-vis du mercure.

II.4.3.1 Sensibilité de la détection du mercure par les ligands DPPEsc, PSPO et PSPS

L'ajout de mercure induit une extinction quasi totale de la fluorescence de ces trois composés. La droite de calibration pour chacun de ces trois composés est tracée en portant l'intensité de fluorescence au maximum d'émission du ligand libre ($\lambda_{em}(\text{DPPEsc}) = 408 \text{ nm}$, $\lambda_{em}(\text{PSPO}) = 438 \text{ nm}$, $\lambda_{em}(\text{PSPS}) = 436 \text{ nm}$) en fonction de la concentration en mercure. Les Figure II-34 et Figure II-35 présente l'évolution des spectres de fluorescence et la droite de calibration des ligands **DPPEsc** et **PSPO**.

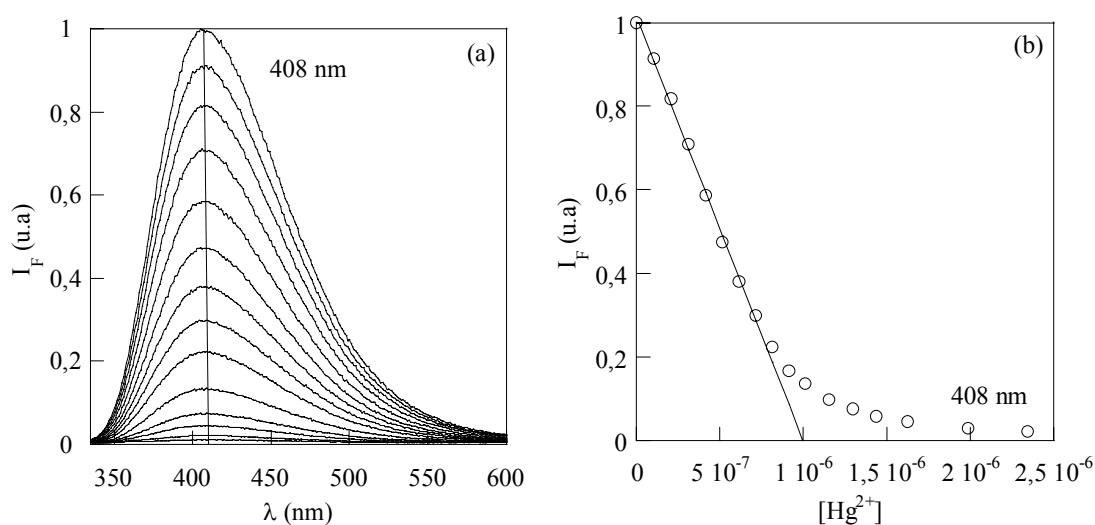


Figure II-34 : (a) Extinction de la fluorescence ($\lambda_{exc} = 324 \text{ nm}$) lors de la complexation du mercure et (b) courbe de calibration du composé DPPEsc pour la détection de mercure par fluorimétrie stationnaire ($[\text{DPPEsc}] = 9,7 \times 10^{-7} \text{ M}$) dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (8:2 v/v à $\text{pH} = 4$ (HClO_4)).

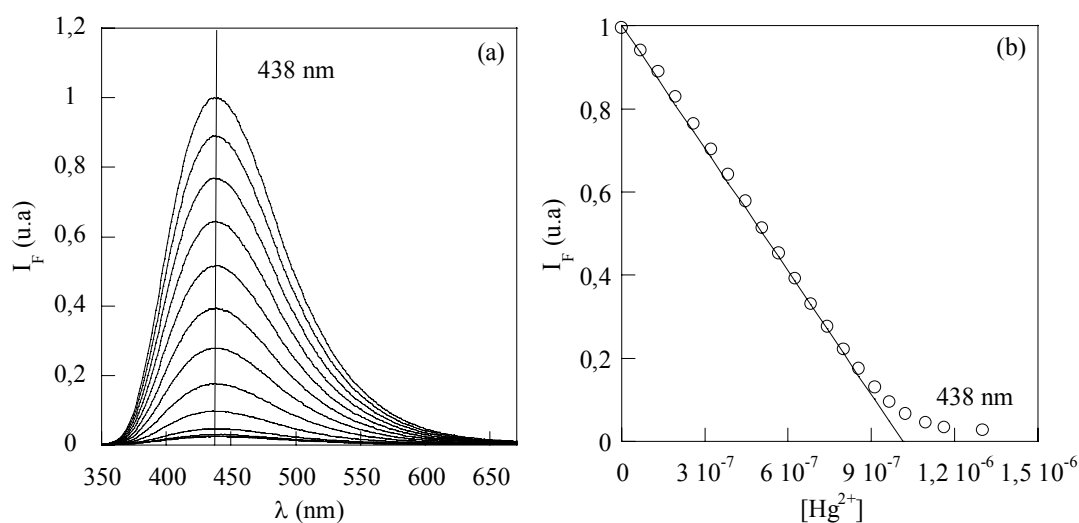


Figure II-35 : (a) Extinction de la fluorescence ($\lambda_{exc} = 344 \text{ nm}$) lors de la complexation du mercure et (b) courbe de calibration du composé PSPO pour la détection de mercure par fluorimétrie stationnaire ($[\text{PSPO}] = 9,6 \times 10^{-7} \text{ M}$) dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (8:2 v/v à $\text{pH} = 4$ (HClO_4)).

Pour évaluer la sensibilité, nous avons déterminé l'erreur expérimentale, en tenant compte de l'erreur de manipulation et de l'erreur de mesure liée à l'instrumentation, en mesurant l'intensité de fluorescence au maximum d'émission de dix solutions contenant le ligand libre dans les mêmes conditions que celles du dosage. A partir de la pente de la droite de calibration et de l'erreur expérimentale, l'écart type de la mesure de la concentration en mercure σ_{blanc} a été calculé pour chacun de ces trois systèmes. Les valeurs de la limite de détection et de la limite de quantification pour la détection du mercure sont définies comme 3 et 5 fois la valeur de σ_{blanc} . Les valeurs de la limite de détection et de quantification, pour un intervalle de confiance de 90% des trois composés sont présentées dans le Tableau II-22.

	σ_{blanc}	Limite de detection ($3 \times \sigma_{\text{blanc}}$)		Limite de quantification ($5 \times \sigma_{\text{blanc}}$)		Limite de linéarité	
	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	µg.L ⁻¹
DPPEsc	$1,26 \times 10^{-9}$	$3,79 \times 10^{-9}$	0,75	$6,32 \times 10^{-9}$	1,3	7×10^{-7}	141
PSPO	$7,97 \times 10^{-9}$	$2,39 \times 10^{-8}$	4,78	$3,98 \times 10^{-8}$	7,96	$8,1 \times 10^{-7}$	162
PSPS	$2,98 \times 10^{-9}$	$8,94 \times 10^{-9}$	1,8	$1,49 \times 10^{-8}$	3,0	1×10^{-6}	200

Tableau II-22 : Sensibilité de la détection de mercure par les ligands DPPEsc, PSPO et PSPS.

La sensibilité des sulfures de phosphine est donc très intéressante, en particulier celle du composé **DPPEsc** avec une limite de détection de l'ordre de 1 µg.L⁻¹ se situant tout à fait en deçà de la concentration maximale admissible en mercure dans les eaux de boisson au niveau national et international.^[7] Bien que le ligand **PSPS** présente une constante de complexation plus élevée avec le mercure, le fait de travailler en concentration plus importante en **PSPS** diminue sa limite de détection par rapport au ligand **DPPEsc**. La limite de détection de **PSPO** est un peu plus élevée, du fait de la plus faible constante de stabilité des complexes correspondants. Les limites de détection obtenues sont comparables, voire inférieures à celles mesurées sur les fluorophores sélectifs du mercure décrits dans la littérature.^[63,82,83] Au final, ces résultats montrent que les sulfures de phosphine fluorescents sont de bons candidats pour la détermination de faibles concentrations en mercure dans un environnement aqueux.

II.4.3.2 Sélectivité de la détection du mercure par les ligands DPPEsc, PSPO et PSPS

Les études de sélectivité des ligands vis-à-vis du mercure ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour effectuer les dosages. Les spectres d'absorption et de fluorescence des ligands en présence d'un large excès des différents cations compétitifs, aussi bien que pour des mélanges de ces cations avec le mercure ont été enregistrés.

- Les cations alcalins et alcalino-terreux Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ sont présents en quantité importante dans les eaux de boissons. Ces cations ont été testés avec une concentration de 1mM.

- Les cations Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ sont des métaux lourds qui peuvent être complexés en présence des sulfures de phosphine. Ces cations ont été ajoutés également en large excès par rapport au mercure.

Sélectivité de la détection du mercure par le ligand **DPPEsc**

Les spectres d'absorption et de fluorescence des complexes du ligand **DPPEsc** associés à ces cations sont présentés dans la Figure II-36. Seul le mercure provoque un déplacement bathochrome important en absorption et une extinction totale de la fluorescence. Aucune évolution spectrale significative n'a été détectée avec les cations compétitifs dans les concentrations indiquées ci-dessus, sauf dans le cas de l'argent où il y a un léger déplacement spectral vers les grandes longueurs d'onde ainsi qu'une exaltation de l'intensité de fluorescence. Par conséquent, le dosage en présence d'argent a été effectué dans les mêmes conditions qu'avec le mercure. L'analyse des faisceaux de courbes par le logiciel SPECFITTM donne des constantes de stabilité $\log \beta_{11}(\text{ML}) = 4,6 \pm 0,3$ et $\log \beta_{21}(\text{M}_2\text{L}) = 8,6 \pm 0,6$. Ces valeurs montrent que le facteur de sélectivité thermodynamique vis-à-vis du mercure par rapport à l'argent est supérieur à 10^4 . Ceci signifie qu'à condition que l'argent ne soit pas en large excès, la détection du mercure reste toujours très efficace.

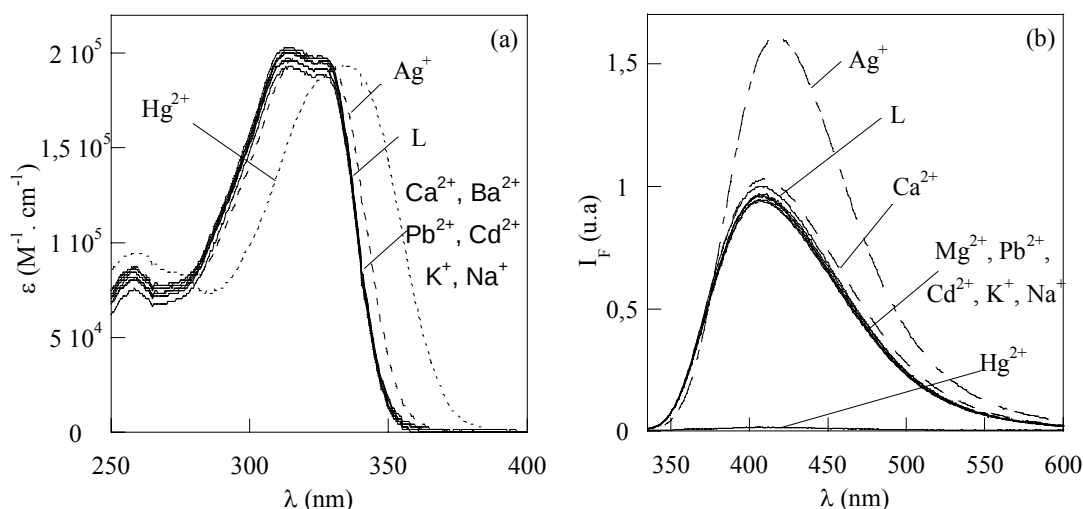


Figure II-36 : Spectres (a) d'absorption et (b) de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 324 \text{ nm}$) du ligand **DPPEsc** ($[\text{L}] = 8,7 \times 10^{-7} \text{ M}$) et du ligand en présence d'un large excès des différents cations compétitifs dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (8:2 v/v) à pH = 4 (HClO_4).

Afin d'évaluer la sélectivité effective du mercure en présence des cations compétitifs, l'évolution des spectres de fluorescence du ligand **DPPEsc** ($[\text{L}] = 8,8 \times 10^{-7} \text{ M}$) en présence de Hg^{2+} à $1,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ avec les cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} à 1 mM , Pb^{2+} à 10^{-4} M et Ag^+ à $1,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ a été étudiée. Ces évolutions sont présentées dans le diagramme de sélectivité (Figure II-37), qui présente des intensités de fluorescence à 408 nm en présence des cations compétitifs (première ligne) et après ajout supplémentaire de mercure (deuxième ligne).

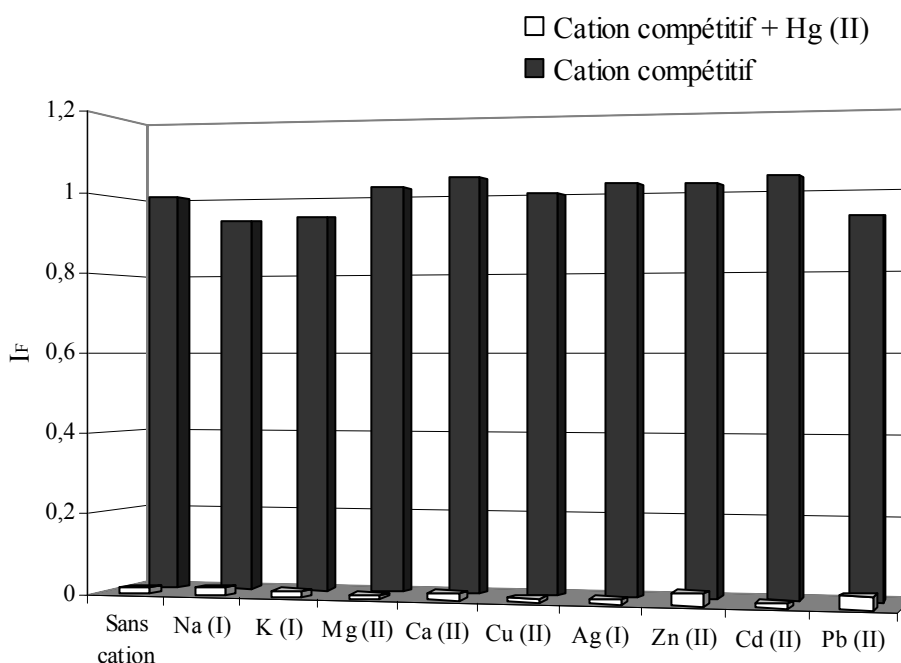


Figure II-37 : Intensité de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 324 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 408 \text{ nm}$) de DPPEsc ($[\text{DPPEsc}] = 8,8 \times 10^{-7} \text{ M}$) en présence de quelques cations compétitifs dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (8:2 v/v) à pH = 4 (HClO_4).

Ce diagramme montre une sélectivité remarquablement élevée pour le mercure. L'intensité de fluorescence du mercure de **DPPEsc** est inchangée en présence de métaux alcalins (Na^+ , K^+) et alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Les métaux lourds (Cd^{2+} , Pb^{2+}) n'empêchent pas l'extinction de la fluorescence du complexe **DPPEsc**-Hg. Seul l'ion Ag^+ provoque une exaltation de l'intensité de fluorescence du ligand vu l'affinité de l'atome de soufre pour ce cation mou. Mais en raison de la grande différence entre les constantes d'affinité du mercure et de l'argent, l'ajout de mercure dans une cuve contenant la même quantité d'argent conduit toujours à l'extinction de la fluorescence.

La réversibilité du processus de la complexation du mercure a également été examinée. Le résultat de cette étude est présenté sur la Figure II-38. Après l'addition d'un équivalent de Hg^{2+} , la fluorescence est éteinte immédiatement, et une exaltation de la fluorescence est observée après addition de 50 équivalents d'un complexant de métaux lourds, le 2,3-dimercapto-1-propanol (**79**).

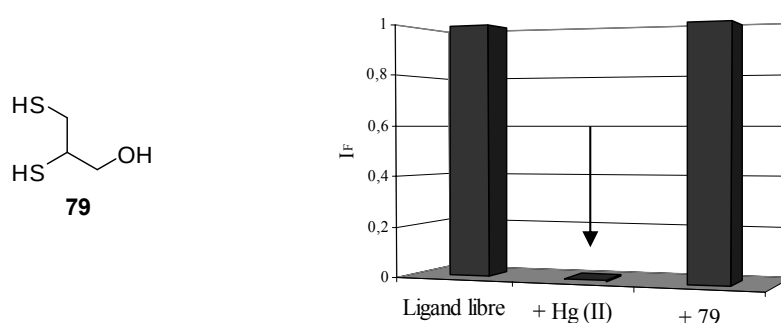


Figure II-38 : Evolution de l'intensité de fluorescence du DPPEsc (10^{-6}M) à 400 nm avec l'ajout de mercure (10^{-6}M) suivi par l'addition du chélatant **79** (5.10^{-5}M).

Sélectivité de la détection du mercure par les ligands PSPO et PSPS

La sélectivité des ligands **PSPO** et **PSPS** vis-à-vis du mercure a également été évaluée de la même façon qu'avec le ligand **DPPEsc**. Les Figure II-39 et Figure II-40 présentent les spectres d'absorption et de fluorescence des complexes de ces deux ligands en présence de différents cations dans les concentrations indiquées ci-dessus. Aucune évolution spectrale significative n'est détectée avec ces cations compétitifs dans ces conditions, sauf dans le cas du ligand **PSPS** avec l'argent où il y a un déplacement spectral vers les grandes longueurs d'onde ainsi qu'une légère exaltation de l'intensité de fluorescence. Cette complexation en présence d'argent qui a déjà été observée dans le cas du dérivé **DPPEsc** est due à l'interaction de l'argent avec les sulfures de phosphine. Le dérivé **PSPO** ne présente aucune propriété de complexation avec ce cation, du fait de la très faible interaction des oxydes de phosphine avec l'argent. Le composé **PSPO** montre donc des caractéristiques de détection performantes en terme de sélectivité, malgré une constante de stabilité plus faible que les deux autres fluoroionophores **PSPS** et **DPPEsc**.

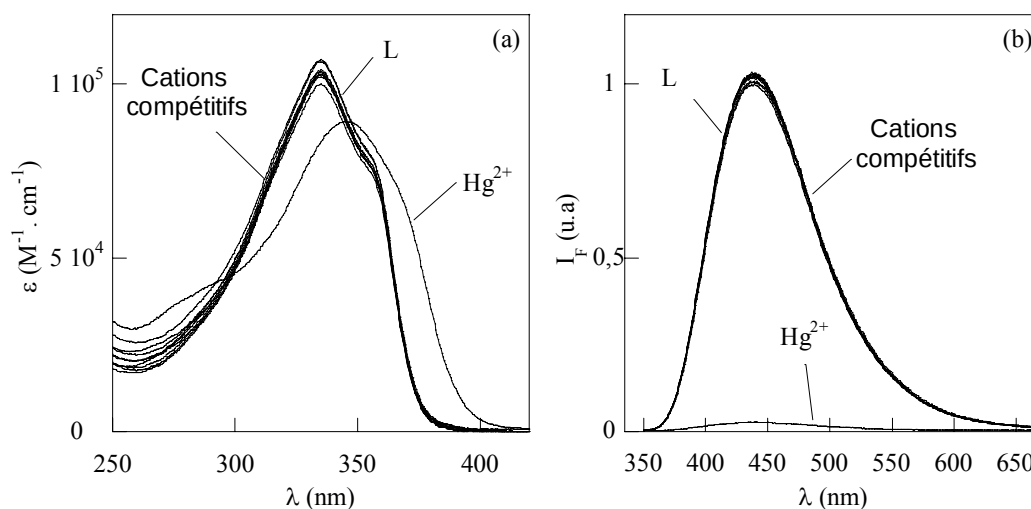


Figure II-39 : Spectres (a) d'absorption et (b) de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 344 \text{ nm}$) du ligand **PSPO** en présence d'un large excès des différents métaux compétitifs.

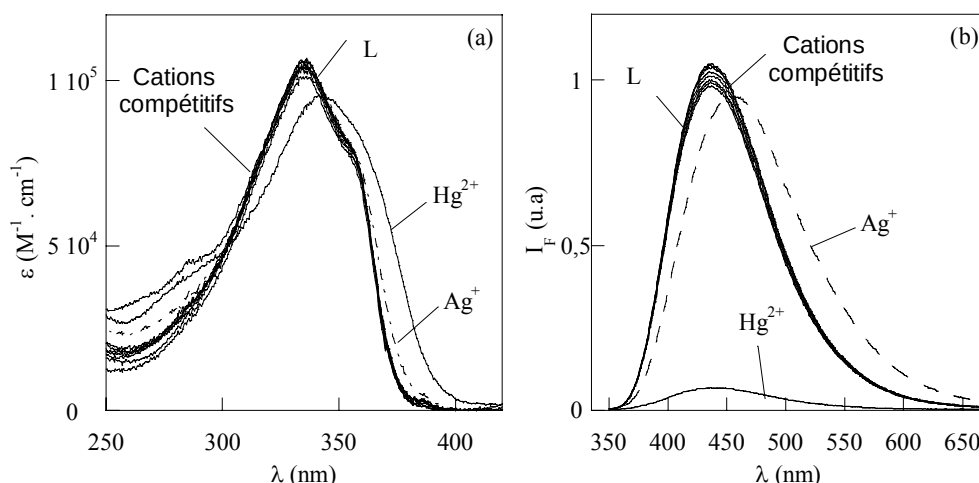


Figure II-40 : Spectres (a) d'absorption et (b) de fluorescence ($\lambda_{exc} = 340$ nm) du ligand PSPS en présence d'un large excès des différents métaux compétitifs.

Ainsi, la complexation du ligand **PSPS** a été effectuée dans le cas de l'argent, dans les mêmes conditions qu'avec le mercure. L'analyse des faisceaux de courbes par le logiciel SPECFITTM donne des constantes de stabilité $\log \beta_{11}(ML) = 6,04$ et $\log \beta_{21}(M_2L) = 11,1$. Bien que ces constantes soient plus grandes que celles obtenues avec le ligand **DPPEsc**, le dérivé **PSPS** reste très efficace pour la détection du mercure, car la constante de stabilité du mercure dépasse toujours d'un facteur 10^4 celle de l'argent.

Il s'agit maintenant d'évaluer la sélectivité effective de ces fluoroionophores vis-à-vis du mercure en présence de cations compétitifs. L'évolution de l'intensité de fluorescence du système au maximum d'émission de fluorescence du ligand libre est détectée en présence d'excès donné de plusieurs cations différents, puis en ajoutant le mercure. Ces évolutions sont reproduites dans les diagrammes de sélectivité – Figure II-41 et Figure II-42, respectivement pour les ligands **PSPO** et **PSPS**. Ce diagramme a été obtenu pour une concentration en ligand égale à la limite de détection ($[PSPO] = 9,7 \times 10^{-6}$ M et $[PSPS] = 3 \times 10^{-7}$ M). L'intensité de fluorescence I_F en présence des cations compétitifs est présentée en première ligne, et avec un ajout supplémentaire du mercure en deuxième ligne.

Aucune évolution de l'intensité de fluorescence n'a été détectée lors de l'ajout des cations compétitifs. L'ion Cd^{2+} ne provoque pas de changement du spectre de fluorescence du ligand libre **PSPO** mais provoque une légère extinction de la fluorescence. Ce comportement n'avait pas été observé dans le cas du dérivé **DPPEsc** avec deux fonctions complexantes de type sulfure de phosphine. Ceci est dû au fait que l'affinité du cadmium avec l'oxyde de phosphine est plus forte que celle des sulfures de phosphine. Il faut remarquer aussi que la concentration en Cd^{2+} est 30 fois plus importante que celle en Hg^{2+} .

L'ion Cd^{2+} ne modifie pas l'intensité de fluorescence du ligand **PSPS** comme dans le cas du dérivé **PSPO**. Comme nous l'avons observé pour le ligand **DPPEsc**, l'ion Ag^+ est le principal interférent pour le composé **PSPS**. Mais l'ajout de mercure dans la cuve conduit toujours à l'extinction de fluorescence grâce aux constantes d'affinité plus élevées avec le

mercure qu'avec l'argent. Ce diagramme montre donc une sélectivité remarquablement grande du ligand **PSPS** vis-à-vis du mercure.

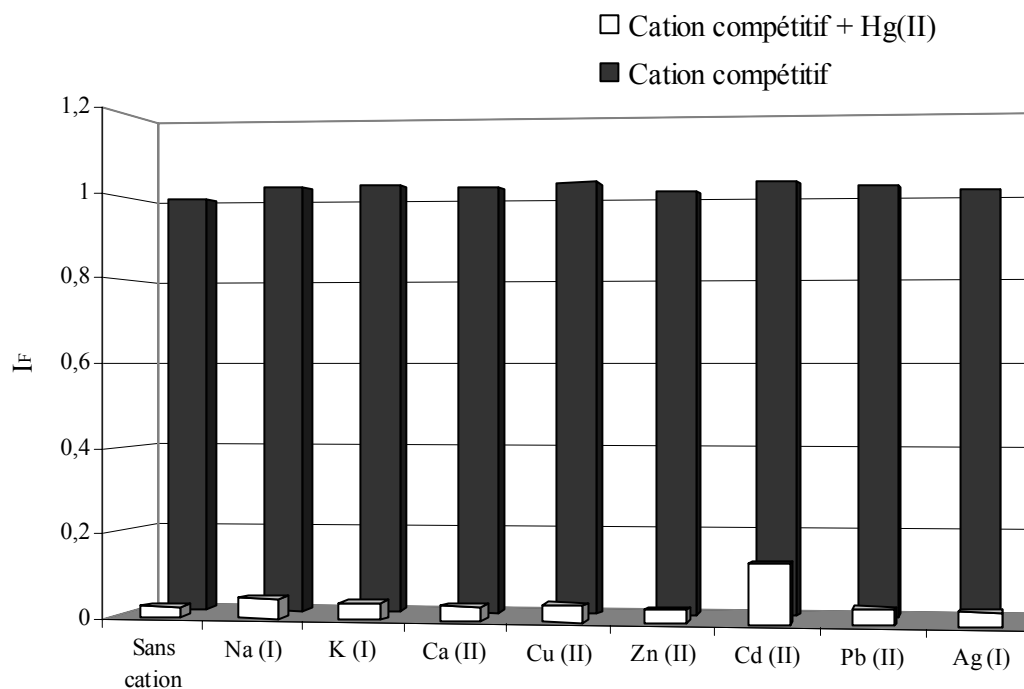


Figure II-41 : Intensité de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 438 \text{ nm}$) du ligand POPS en présence des cations compétitifs dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (8:2 v/v) à pH = 4 (HClO_4). Na^+ , K^+ , Ca^{2+} à 1 mM ; Zn^{2+} , Ag^+ à 0,1 mM ; Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} à 0,05 mM ; Hg^{2+} à 1,5 μM .

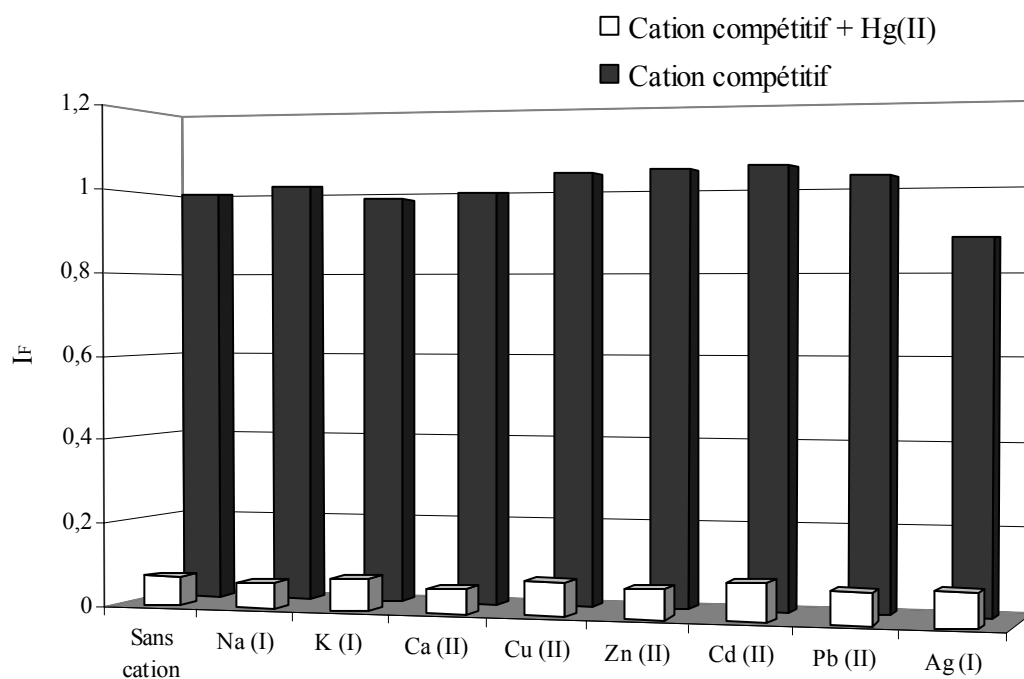


Figure II-42 : Intensité de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 436 \text{ nm}$) du ligand PSPS ($[\text{PSPS}] = 3 \times 10^{-7} \text{ M}$) en présence des cations compétitifs dans un solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (8:2 v/v) à pH = 4 (HClO_4). Na^+ , K^+ , Ca^{2+} à 1 mM ; Zn^{2+} , Cd^{2+} à 10^{-5} M ; Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} à 10^{-5} M et Hg^{2+} à $6 \times 10^{-7} \text{ M}$.

*D'une manière générale, les trois ligands **PSPS**, **DPPESc** et **PSPO** présentent tous une bonne sélectivité pour le mercure. L'interfèrent principal pour les ligands comportant les deux groupes $P=S$ est l'argent, qui présente un caractère mou comparable à celui du mercure. En revanche, les constantes de complexation trouvées pour l'argent sont nettement plus faibles que celles obtenues pour le mercure, ce qui montre une excellente sélectivité de ces ligands vis-à-vis du mercure par rapport à l'argent. Le ligand mixte **PSPO**, par ailleurs, ne présente aucun effet en présence d'argent. Seul le cadmium interfère mais uniquement à une concentration élevée.*

CONCLUSION

L'objectif principal de cette partie de la thèse était la synthèse puis l'étude des propriétés photophysiques et complexantes de nouveaux ligands chélatants à base d'oxydes et de sulfures de phosphine pour la détection de métaux lourds polluants. Les deux séries de ligands d'oxydes et de sulfures de phosphine ont été synthétisées par des méthodes convergentes et efficaces, en utilisant la réaction de couplage de Sonogashira comme étape clé.

Les études photophysiques ont permis de révéler des propriétés intéressantes de cette nouvelle famille de molécules phosphorées fluorescentes : des coefficients d'absorption molaire importants et de bons rendements quantiques de fluorescence. Les ligands dissymétriques (**POPO** ou **PSPO**) se comportent comme les monooxydes ou monosulfures de phosphine modèles, décrits dans le chapitre précédent. En revanche, des interactions entre les "bâtonnets" fluorescents ont été mises en évidence sur les ligands symétriques (**DPPEOL**, **DPPEOc**, **DPPMOI**, **DPPESc**) par un élargissement spectral des spectres de fluorescence et la présence de plusieurs constantes de temps dans les déclins de fluorescence. L'interaction est d'autant plus importante que les deux groupements P=O ou P=S sont proches.

Les ligands d'oxydes de phosphine complexent efficacement le plomb et le cadmium dans un mélange acétonitrile / chloroforme. L'interaction des cations avec les groupements oxydes de phosphine renforce leurs caractères accepteurs et augmente le transfert de charge intramoléculaire. Les spectres d'absorption et de fluorescence se déplacent donc vers les grandes longueurs d'onde. Par ailleurs, ces fluoroionophores ne sont pas sélectifs en présence de Ca^{2+} et de Zn^{2+} . Des modifications de structures devraient être réalisées pour améliorer la sélectivité et la solubilité des produits dans l'eau.

Les premières études de fluorescence par excitation à deux photons ont été effectuées en vue de la réalisation de nouvelles sondes excitables en proche infrarouge. Une exaltation de la section efficace d'ADP a été observée en présence des cations (cadmium et plomb), ce qui peut être expliqué par la modification de la propriété de transfert de charge intramoléculaire lors de l'interaction entre le cation complexé et le groupement P=O. L'exaltation est plus marquée dans le complexe avec le cadmium, qui possède une densité de charge plus importante. Ces nouveaux fluoroionophores pourraient conduire à des sondes intéressantes utilisables pour la fluorescence par absorption à deux photons.

Possédant des groupements P=S mous, les ligands de type sulfure de phosphine présentent une complexation très efficace du mercure dans un milieu partiellement aqueux avec des constantes de complexation élevées. La présence du mercure conduit à des effets photophysiques notables : un déplacement bathochrome important en absorption et une extinction quasi-totale de l'intensité de fluorescence. Ces ligands présentent également de bonnes sensibilité et sélectivité. En particulier, le ligand **DPPESc** possède une très bonne limite de détection, lui permettant de détecter des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ en mercure. Ces sondes se trouvent donc parmi les meilleures sondes destinées à la détection de traces de mercure.

Références bibliographiques

- [1] A. Renzoni, F. Zino and E. Franchi, *"Mercury Levels along the Food Chain and Risk for Exposed Populations"*, Environ. Res., **1998**, 77, 68-72.
- [2] J. Munthe, I. Wangberg, N. Pirrone, A. Iverfeldt, R. Ferrara, R. Ebinghaus, X. Feng, K. Gardfeldt, G. Keeler and E. Lanzillotta, *"Intercomparison of Methods for Sampling and Analysis of Atmospheric Mercury Species"*, Atm. Environ., **2001**, 35, 3007-3017.
- [3] O. Malm, *"Gold Mining as a Source of Mercury Exposure in the Brazilian Amazon"*, Environ. Res., **1998**, 77, 73 - 78.
- [4] UNEP, *"Global Mercury Assessment Report"*, UNEP (United Nations Environment Programme), Genève, **2002**.
- [5] F. M. M. Morel, A. M. L. Kraepiel and M. Amyot, *"The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury"*, Annu. Rev. Syst., **1998**, 29, 543 - 566.
- [6] Décret n° 91-257 du 7 mars 1991, *"Décret relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles"*, **1991**.
- [7] WHO (World Health Organization) IPCS, (2004). *"Guidelines for Drinking-water Quality"*, Geneva: <http://www.inchem.org>.
- [8] Directive 98/83/EC du Conseil du 3 Novembre 1998, *"The Quality of Water Intended for Human Consumption"*, L 330/32, **1998**.
- [9] A. K. Das, M. Guardia and M. L. Cervera, *"Literature Survey of On-line Elemental Speciation in Aqueous Solutions."* Talanta, **2001**, 55, 1-28.
- [10] M. J. Warren, J. B. Cooper, S. P. Wood and P. M. Shoolingin-Jordan, *"Lead Poisoning, Haem Synthesis and 5-aminolaevulinic Acid Dehydratase"*, Trends Biochem. Sci., **1998**, 23, 217-221.
- [11] P. Landrigan and A. C. Todd, *"Lead Poisoning"*, West. J. Med, **1994**, 161, 153-159.
- [12] M. Bisson, R. Diderich, C. Hulot, J. P. Lefèvre, S. Lévêque, H. Magaud, A. Pichard, A. Morin and G. Pépin, *"Cadmium et ses dérivés"*, INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), **2000**.
- [13] ATSDR, *"Toxicological profile"*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **1999**, US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Atlanta, Georgia, USA.
- [15] L. Friberg, C. G. Elinger and T. Kjelström, *"Cadmium"*, World Health Organization, Genève, **1992**.
- [15] T. Sorahan and R. J. Lancashire, *"Lung Cancer Mortality in a Cohort of Workers Employed at a Cadmium Recovery Plant in the United States: an Analysis with Detailed Job Histories"*, Occup. Environ. Med., **1997**, 54, 194-201.
- [16] D. M. West, F. J. Holler and D. A. Skoog, *"Fundamentals of Analytical Chemistry"*, De Book & Larcier, **1997**, 7th edition.
- [17] F. Rouessac and A. Rouessac, *"Analyse chimique: Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes"*, Masson, Paris, **1997**.
- [18] A. P. de Silva, H. Q. Gunaratne Nimal, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher and T. E. Rice, *"Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches"*, Chem. Rev., **1997**, 97, 1515 - 1556.
- [19] L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti and N. Zaccheroni, *"Luminescent Chemosensors for Transition Metal Ions"*, Coord. Chem. Rev. , **2000**, 205, 59-83.
- [20] A. M. Powe, K. A. Fletcher, N. N. St.Luce, M. Lowry, S. Neal, M. E. McCarroll, P. B. Oldham, L. B. McGown and I. M. Warner, *"Molecular Fluorescence, Phosphorescence, and Chemiluminescence Spectrometry"*, Anal. Chem., **2004**, 76, 4614-4634.

- [21] B. Valeur and I. Leray, *"Design Principles of Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition"*, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 3 - 40.
- [22] R. D. Hancock and A. E. Martell, *"Ligand Design for Selective Complexation of Metal Ions in Aqueous Solution"*, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1875-1914.
- [23] R. G. Pearson, *"Hard and Soft Acids and Bases"*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533 - 3539.
- [24] R. G. Pearson, *"Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I. Fundamental principles"*, *J. Chem. Edu.*, **1968**, 45, 581-587.
- [25] R. G. Pearson, *"Recent advances in the Concept of Hard and Soft Acids and Bases"*, *J. Chem. Edu.*, **1987**, 64, 561-567.
- [26] D. R. Lide, *"Handbook of Chemistry and Physics"*, **2003-2004**, 84th Edition, CRC Press.
- [27] Philip A. W. Dean and Mary K. Hughes. "A ^{31}P Nuclear Resonance Spectroscopic Study of Complexes of Cadmium(II) with some Phosphine Oxides, Sulfides and Selenides", *Can. J. Chem.*, **1980**, 58, 180 – 190.
- [28] P. Pérez-Lourido, J. Romero, J. A. García-Vázquez, A. Sousa, Y. Zheng, J. R. Dilworth and J. Zubieta, *"Lead (II) Complexes with Phosphorythiolato and Thiophosphorylthiolato Ligands"*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 769-774.
- [29] F. Cadogan, P. Kane, M. A. McKervy and D. Diamond, *"Lead-Selective Electrodes Based on Calixarene Phosphine Oxide Derivatives"*, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 5544-5550.
- [30] D. A. Wheatland, C. H. Clapp and R. W. Waldron, *"Complexes of Bridged Diphosphinothiyl Chelates"*, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 2340-2344.
- [31] A. M. Bond, R. Colton and J. Ebner, *"Multinuclear Magnetic Resonance (^{31}P , ^{77}Se , ^{199}Hg) and Electrochemical Studies of Nonlabile Mercury(II) Complexes with Group 15/Group 16 Donor Ligands"*, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1697-1702.
- [32] T. S. Lobana, R. Verma, A. Singh, M. Shikha and A. Castineiras, *"Metal-phosphine Chalcogenide Interactions. Crystal Structures of Palladium(II)/mercury(II) Complexes with 1,2-bis(diphenylthiophosphinyl)ethane containing Seven-membered Metallacyclic Rings"*, *Polyhedron*, **2002**, 21, 205 - 209.
- [33] T. S. Lobana, M. K. Sandhu and E. R. T. Tiekink, *"Synthesis and X-ray Crystal Structure of a Weak Molecular Adduct of Diphenylmercury(II) with 1,2-bis(diphenylphosphinothiyl)ethane"*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 1401 - 1403.
- [34] N. R. Cha, M. Y. Kim, Y. H. Kim, J.-I. Choe and S.-K. Chang, *"New Hg^{2+} -Selective Fluoroionophores Derived from p-tertbutylcalix[4]arene-azacrown ethers"*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 1193–1196.
- [35] A. Caballero, R. Martinez, V. Lloveras, I. Ratera, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, A. Tarraga, P. Molina and J. Veciana, *"Highly Selective Chromogenic and Redox or Fluorescent Sensors of Hg^{2+} in Aqueous Environment Based on 1,4-Disubstituted Azines"*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15666-15667.
- [36] E. M. Nolan and S. J. Lippard, *"A "Turn-On" Fluorescent Sensor for the Selective Detection of Mercuric Ion in Aqueous Media"*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14270-14271.
- [37] I. Grabchev, J. M. Chovelon and X. H. Qian, *"A Polyamidoamine Dendrimer with Peripheral 1,8-naphthalimide Groups Capable of Acting as a PET Fluorescent Sensor for Metal Cations"*, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 337-340.
- [38] C. P. Kulatilleke, S. A. de Silva and Y. Eliav, *"A Coumarin based Fluorescent Photoinduced Electron Transfer Cation Sensor"*, *Polyhedron*, **2006**, 25, 2593-2596.

- [39] Q. He, E. W. Miller, A. P. Wong and C. J. Chang, "A Selective Fluorescent Sensor for Detecting Lead in Living Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9316-9317.
- [40] N. J. Youn and S.-K. Chang, "Dimethylcyclam based Fluoroionophore Having Hg^{2+} and Cd^{2+} Selective Signaling Behaviors", *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 125-129.
- [41] R. Bergonzi, L. Fabbrizzi, M. Licchelli and C. Mangano, "Molecular Switches of Fluorescence Operating through Metal Centred Redox Couples", *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 170, 31-46.
- [42] R. Metivier, I. Leray and B. Valeur, "Lead and Mercury Sensing by Calixarene-based Fluoroionophores Bearing Two or Four Dansyl Fluorophores", *Chem.-Eur. J.*, **2004**, 10, 4480-4490.
- [43] B. Valeur, "Molecular Fluorescence. Principles and Applications", **2002**, Wiley-VCH: Weinheim.
- [44] J. Bourson, J. Pouget and B. Valeur, "Ion-responsive Fluorescent Compounds. 4. Effect of Cation Binding on the Photophysical Properties of a Coumarin Linked to monoaza- and diaza-crown ethers", *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 4552-4557.
- [45] A. B. Descalzo, R. Martinez-Manez, R. Radeaglia, K. Rurack and J. Soto, "Coupling Selectivity with Sensitivity in an Integrated Chemosensor Framework: Design of a Hg^{2+} Responsive Probe, Operating above 500 nm", *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3418-3419.
- [46] P. Plaza, I. Leray, P. Changenet-Barret, M. M. Martin and B. Valeur, "Reversible Bulk Photorelease of Strontium Ion from a Crown Ether-linked Merocyanine", *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 668-674.
- [47] C.-T. Chen and W.-P. Huang, "A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Lead Ions", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6246-6247.
- [48] R. Metivier, I. Leray and B. Valeur, "A Highly Sensitive and Selective Fluorescent Molecular Sensor for Pb(II) based on a Calix-4-arene Bearing Four Dansyl Groups", *Chem. Commun.*, **2003**, 996-997.
- [49] X. Peng, J. Du, F. Fan, J. Wang, Y. Wu, J. Zhao, S. Sun and T. Xu, "A Selective Fluorescent Sensor for Imaging Cd^{2+} in Living Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1500-1501.
- [50] C. Lu, Z. Xu, J. Cui, R. Zhang and X. Qian, "Ratiometric and Highly Selective Fluorescent Sensor for Cadmium under Physiological pH Range: A New Strategy to Discriminate Cadmium from Zinc", *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 3554-3557.
- [51] B. Valeur, J. Pouget, J. Bourson, M. Kaschke and N. P. Ernsting, "Tuning of Photoinduced Energy Transfer in a Bichromophoric Coumarin Supramolecule by Cation Binding", *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6545-6549.
- [52] A. Ono and H. Togashi, "Highly Selective Oligonucleotide-Based Sensor for Mercury(II) in Aqueous Solutions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4300-4302.
- [53] S. H. Kim, K. C. Song, S. Ahn, Y. S. Kang and S.-K. Chang, " Hg^{2+} -Selective Fluoroionophoric Behavior of Pyrene Appended Diazatetrahedral-crown Ether", *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 497-500.
- [54] J. S. Kim, M. G. Choi, K. C. Song, K. T. No, S. Ahn and S.-K. Chang, "Ratiometric Determination of Hg^{2+} Ions Based on Simple Molecular Motifs of Pyrene and Dioxaoctanediamide", *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1129-1132.
- [55] T. Hayashita, D. Qing, R. A. Bartsch, S. Elshani, R. E. Hanes and N. Teramae, "Highly Selective Recognition of Lead Ion in Water by a Podand Fluoroionophore/g-Cyclodextrin Complex Sensor", *Chem. Commun.*, **2003**, 2160-2161.
- [56] H. J. Kim, J. H. Bok, J. Vicens, I. H. Suh, J. Ko and J. S. Kim, "Luminescence Behaviour of Calix-4-arenes Bearing an Increasing Number of Appended-pyrenes", *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 8765-8768.

- [57] L.-J. Ma, Y.-F. Liu and Y. Wu, "A Tryptophan-containing Fluoroionophore Sensor with High Sensitivity to and Selectivity for Lead Ion in Water", *Chem. Commun.*, **2006**, 2702-2704.
- [58] M. E. Huston, C. Engleman and A. W. Czarnik, "Chelatoselective fluorescence perturbation in anthrylazamacrocyclic conjugate probes. Electrophilic aromatic cadmiation", *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7054-7056.
- [59] M. Choi, M. Kim, K. D. Lee, K.-N. Han, I.-A. Yoon, H.-J. Chung and J. Yoon, "A New Reverse PET Chemosensor and Its Chelatoselective Aromatic Cadmiation", *Org. Lett.*, **2001**, 3, 3455-3457.
- [60] T. Gunnlaugsson, T. C. Lee and R. Parkesh, "Cd(II) Sensing in Water Using Novel Aromatic Iminodiacetate Based Fluorescent Chemosensors", *Org. Lett.*, **2003**, 5, 4065-4068.
- [61] T. Gunnlaugsson, T. Clive Lee and R. Parkesh, "Highly selective fluorescent chemosensors for cadmium in water", *Tetrahedron*, **2004**, 60, 11239-11249.
- [62] Y.-K. Yang, K.-J. Yook and J. Tae, "A Rhodamine-Based Fluorescent and Colorimetric Chemodosimeter for the Rapid Detection of Hg^{2+} Ions in Aqueous Media", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16760-16761.
- [63] K. C. Song, J. S. Kim, S. M. Park, K.-C. Chung, S. Ahn and S.-K. Chang, "Fluorogenic Hg^{2+} -Selective Chemodosimeter Derived from 8-Hydroxyquinoline", *Org. Lett.*, **2006**, 8, 3413-3416.
- [64] J. Y. Kwon, Y. J. Jang, Y. J. Lee, K. M. Kim, M. S. Seo, W. Nam and J. Yoon, "A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Pb^{2+} ", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10107-10111.
- [65] R. Chinchilla and C. Najera, "The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry", *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 874-922.
- [66] A. Klapars and S. L. Buchwald, "Copper-Catalyzed Halogen Exchange in Aryl Halides: An Aromatic Finkelstein Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14844-14845.
- [67] G. Bartoli, M. Bosco, L. Sambri and E. Marcantoni, "TiCl₄ Mediated LiBH₄ reduction of [beta]-ketophosphine oxides: a high stereoselective route to the synthesis of anti-[beta]-hydroxyphosphine oxides", *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7421-7424.
- [68] M. J. Snare, P. J. Thistlethwaite and K. P. Ghiggino, "Kinetic Studies of Intramolecular Excimer Formation in Dipyrenylalkanes", *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3328-3332.
- [69] K. A. Zachariasse, G. Duveneck and R. Busse, "Intramolecular Excimer Formation with 1,3-di(1-pyrenyl)propane. Decay Parameters and Influence of Viscosity", *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1045-1051.
- [70] A. Siemiarzuk and W. R. Ware, "Fluorescence Decay Kinetics of 1,3-di(1-pyrenyl)propane Reinvestigated", *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 140, 277-280.
- [71] S. Akimoto, H. Nishizawa, T. Yamazaki, I. Yamazaki, Y. Hayashi, M. Fujimaki and K. Ichimura, "Excimer Formation of Cyanobiphenyls in Calix[4]resorecinarene Derivative Probed by Picosecond Time-resolved Fluorescence Spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 276, 405-410.
- [72] I. Leray, J.-L. Habib-Jiwan, C. Branger, J.-P. Soumillion and B. Valeur, "Ion-Responsive Fluorescent Compounds: VI. Coumarin 153 Linked to Rigid Crowns for Improvement of Selectivity", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2000**, 135, 163-169.
- [73] S. J. K. Pond, O. Tsutsumi, M. Rumi, O. Kwon, E. Zojer, J. L. Bredas, S. R. Marder and J. W. Perry, "Metal-Ion Sensing Fluorophores with Large Two-Photon

- Absorption Cross Sections: Aza-Crown Ether Substituted Donor-Acceptor-Donor Distyrylbenzenes*", J. Am. Chem. Soc., **2004**, 126, 9291-9306.
- [74] H. M. Kim, M. Y. Jeong, H. C. Ahn, S. J. Jeon and B. R. Cho, *"Two-Photon Sensor for Metal Ions Derived from Azacrown Ether"*, J. Org. Chem., **2004**, 69, 5749-5751.
- [75] H. C. Ahn, S. K. Yang, H. M. Kim, S. Li, S.-J. Jeon and B. R. Cho, *"Molecular Two-photon Sensor for Metal Ions Derived From bis(2-pyridyl)amine"*, Chem. Phys. Lett., **2005**, 410, 312-315.
- [76] J. S. Kim, H. J. Kim, H. M. Kim, S. H. Kim, J. W. Lee, S. K. Kim and B. R. Cho, *"Metal Ion Sensing Novel Calix[4]crown Fluoroionophore with a Two-Photon Absorption Property"*, J. Org. Chem., **2006**, 71, 8016-8022.
- [77] R. Bozio, E. Cecchetto, G. Fabbrini, C. Ferrante, M. Maggini, E. Menna, D. Pedron, R. Ricco, R. Signorini and M. Zerbetto, *"One- and Two-Photon Absorption and Emission Properties of a Zn(II) Chemosensor"*, J. Phys. Chem. A, **2006**, 110, 6459-6464.
- [78] S. E. Livingstone, *"Other sulfure-containing ligands"*, Comprehensive Coordination Chemistry (volume 2), Pergamon Press, **1987**, 633-659.
- [79] E. W. Ainscough, H. A. Bergen, A. M. Brodie and K. A. Brown, *"Sulphur-ligand-Metal Complexes. Part IV. Copper Complexes with Bidentate Tertiary-phosphine Sulphide and Selenide Ligands and the Crystal Structure of a Three-co-ordinate Copper(I) Complex"*, J. Chem. Soc., Dalton., **1976**, 1649-1656.
- [80] M. G. King and G. P. McQuillan, *"Metal Halide Complexes of Triphenylphosphine Sulphide and Some Related Ligands"*, J. Chem. Soc., **1967**, 898-901.
- [81] N. M. Karayannis, C. M. Mikulski and L. L. Pytlewski, *"Neutral Organophosphorus Chalcogenide-metal Salt Interactions: Addition and Decomposition products"*, Inorg. Chim. Acta Rev., **1971**, 5, 69-105.
- [82] S. H. Kim, J. S. Kim, S. M. Park and S.-K. Chang, *"Hg²⁺-Selective OFF-ON and Cu²⁺-Selective ON-OFF Type Fluoroionophore Based upon Cyclam"*, Org. Lett., **2006**, 8, 371-374.
- [83] X. Guo, X. Qian and L. Jia, *"A Highly Selective and Sensitive Fluorescent Chemosensor for Hg²⁺ in Neutral Buffer Aqueous Solution"*, J. Am. Chem. Soc., **2004**, 126, 2272-2273.

Chapitre III : Complexation avec des lanthanides

INTRODUCTION

La luminescence des lanthanides est particulièrement intéressante du fait de leurs bandes d'émission fines et spécifiques dont la longueur d'onde varie du visible jusqu'au proche infrarouge ainsi que leurs durées de vie de luminescence élevées qui font l'unicité de ces cations par rapport à d'autres espèces luminescentes. Ainsi, les complexes luminescents des lanthanides sont employés en tant que sondes luminescentes en vue de nombreuses applications analytiques en médecine et pour l'environnement.^[1,2,3] Les ions lanthanides représentent en effet des sondes luminescentes idéales pour les systèmes biologiques car leurs bandes d'émission très fines sont facilement reconnaissables et bien séparées des larges bandes de fluorescence d'autres composés organiques. De plus, leur grande durée de vie de luminescence permet de distinguer clairement celle-ci de la fluorescence du matériel biologique dans les mesures de luminescence résolue en temps.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés de complexation et de luminescence des ligands de type oxydes de phosphine avec les lanthanides. Nous avons en particulier déterminé le mécanisme de transfert d'énergie pour ces systèmes par des études spectroscopiques (absorption et fluorescence stationnaires, fluorescence résolue dans le temps, absorption transitoire).

III.1 COMPLEXES DES LANTHANIDES

III.1.1 Les lanthanides : structures et caractéristiques d'émission

Les lanthanides comprennent les 14 éléments contenant des orbitales 4f qui suivent le lanthane dans le tableau de la classification périodique des éléments. L'ensemble des lanthanides complété par le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$) définissent la série des terres rares.

En solution, les lanthanides forment essentiellement des cations trivalents, notés Ln(III). Ils ont tous la même configuration électronique ($6s^0 4f^n 5d^0$). Les électrons de valence de la sous-couche 4f sont protégés de leur environnement par les électrons des sous-couches extérieures 5s et 5p. En effet, les électrons f se comportent plutôt comme des électrons de cœur que comme des électrons de valence, ce qui rend ces cations du type acides “durs” dans la classification de Pearson. De ce fait, les ions lanthanides sont facilement complexés par les atomes donneurs de type “dur”, en particulier l'oxygène ($O > N > S$).

Les transitions entre les états 4fⁿ sont strictement interdites du fait de la règle de parité de Laporte. Celle-ci stipule que les transitions conduisant à la redistribution d'électron au sein d'une même sous-couche sont interdites (p-p ; d-d ; f-f). Les transitions f-f sont très faiblement relaxées par le couplage spin-orbite et par l'effet du champ des ligands car les ions de valence des orbitales 4f sont fortement écrantés par les électrons des couches supérieures s et p. Elles apparaissent comme des bandes fines de faible intensité. La probabilité de telles transitions est si faible que les coefficients d'absorption molaires sont de l'ordre de 1 et les durées de vie de luminescence sont de l'ordre de la milliseconde.^[4] Leur intensité d'émission dépend de l'efficacité de la relaxation non radiative entre les niveaux électroniques de l'ion lanthanide avec les modes vibrationnels de l'environnement.

Suivant le principe d'exclusion de Pauli et la première règle de Hund, le remplissage des orbitales 4f laisse toujours un ou plusieurs électrons célibataires. Ainsi, les ions lanthanides sont tous paramagnétiques, à l'exception des ions La(III) et Lu(III) dont les couches 4f sont respectivement vides ou totalement remplies.

Certains lanthanides émettent dans le visible tels que l'euporium (rouge), le terbium (bleu) ou le dysprosium (jaune), tandis que d'autres émettent dans l'infrarouge comme le néodyme, l'ytterbium ou l'erbium. Les niveaux d'énergie de quelques ions lanthanides sont présentés dans le Schéma III-1.

Les bandes d'émission caractéristiques des complexes d'euporium en solution proviennent essentiellement du niveau 5D_0 , avec les bandes les plus intenses associées aux transitions $^5D_0 - ^7F_1$ (585-600 nm), $^5D_0 - ^7F_2$ (610-625 nm) et $^5D_0 - ^7F_4$ (680-710 nm). La luminescence à partir des niveaux excités supérieurs (5D_1 , 5D_1 , 5D_3) est généralement plus faible car ces niveaux sont facilement désactivés vers le niveau 5D_0 . Le néodyme présente également trois bandes d'émission dans le proche infrarouge correspondant aux transitions

$^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ (930 nm), $^4F_{3/2} - ^4I_{11/2}$ (1064 nm) et $^4F_{3/2} - ^4I_{13/2}$ (1340 nm). L'ytterbium, par ailleurs, ne dispose que d'une seule bande d'émission correspondant à la transition $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ (980 nm).

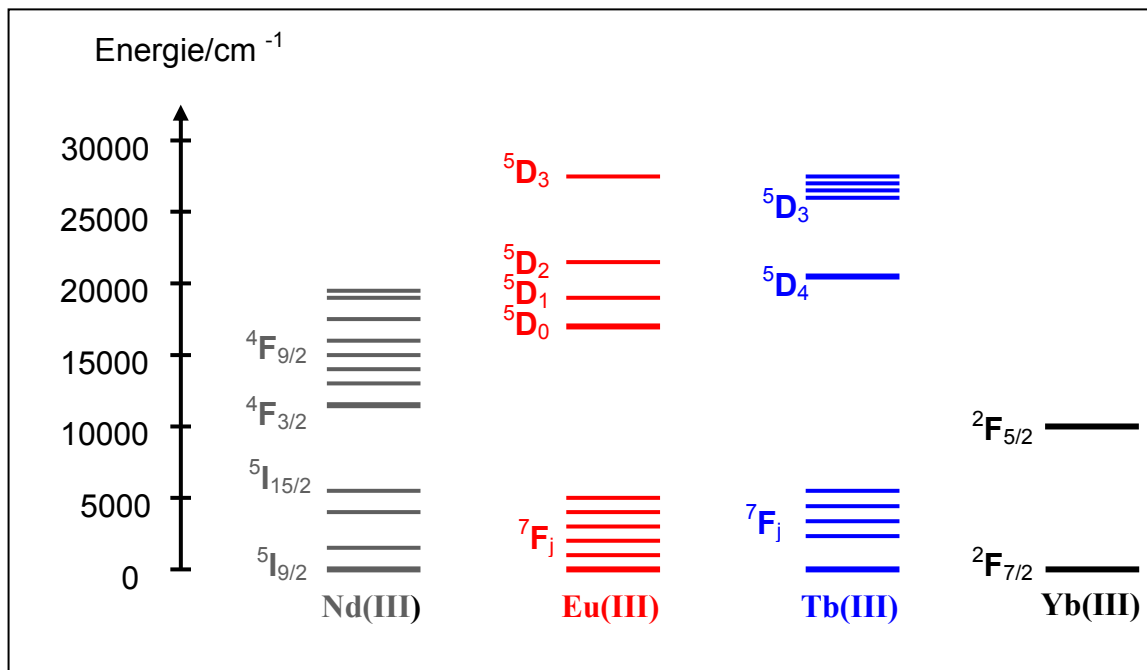


Schéma III-1 : Diagrammes d'énergie des ions lanthanides.

De manière qualitative, leur intensité d'émission est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les niveaux de l'état fondamental et de l'état excité le plus bas. Plus cet intervalle est faible, plus l'état excité subit des désactivations non radiatives provenant des niveaux vibrationnels qui sont présents dans les composés organiques. En conséquence, les rendements quantiques d'émission des ions qui émettent dans l'infrarouge sont souvent plus faibles que ceux émettant dans le visible. Les durées de vie de luminescence des lanthanides sont également diminuées par ces désexcitations non radiatives.

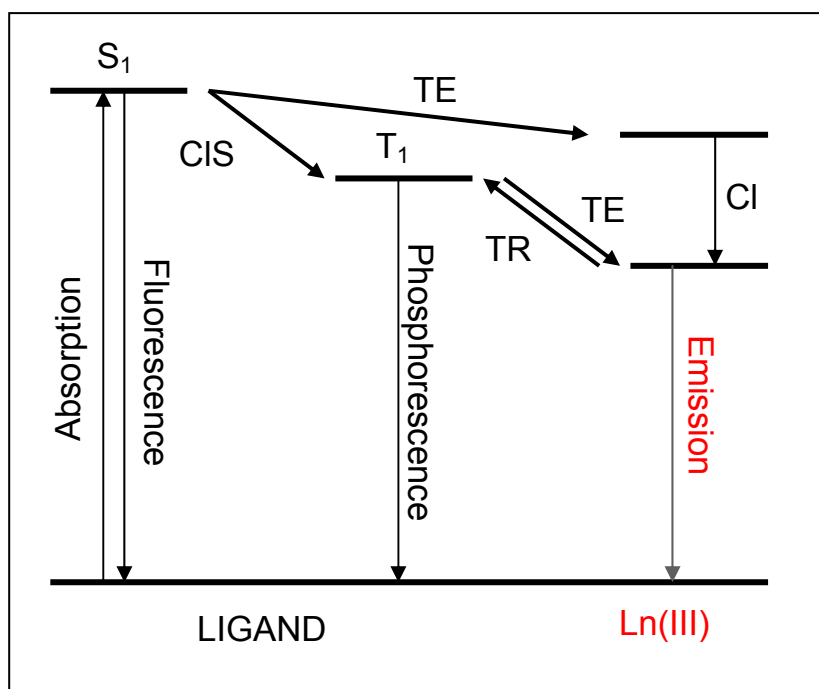
Pour réduire au minimum la désexcitation non désirée des états excités des ions lanthanides, des groupes ayant des vibrations d'énergie élevée (OH, NH, CH) sont en général à éviter puisqu'ils fournissent une voie de relaxation non radiative. Cette demande doit être satisfaite non seulement dans le ligand, mais également dans la sphère de coordination de l'ion lanthanide.

Les complexes de lanthanides présentent des nombres de coordination allant de 6 à 12 ; les valeurs de 8 et 9 sont les plus fréquemment observées.^[5] Les géométries des complexes sont ainsi très variées, dépendant de la conformation du ligand, de la compétition entre les ligands et les molécules de solvant ainsi que de la taille de l'ion.

III.1.2 Mécanisme du transfert d'énergie des chromophores vers les lanthanides

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les coefficients d'absorption molaires des ions lanthanides sont très faibles (inférieurs à $10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) du fait de l'interdiction de la transition f-f. L'excitation directe des ions lanthanides est alors difficile et demande une source lumineuse très intense. Néanmoins, les états excités des lanthanides peuvent être peuplés de manière indirecte à l'aide de chromophores jouant le rôle d'antennes collectrices de photons. Les premiers travaux portant sur le transfert d'énergie des composés organiques vers l'euprécium ont été réalisés par Weissman.^[6]

Le mécanisme du transfert d'énergie du ligand vers un ion lanthanide est présenté dans le Schéma III-2. De manière générale, le transfert d'énergie vers les ions lanthanides a lieu à partir de l'état triplet excité du ligand.^[7] Après excitation du ligand vers son état singulet et la conversion intersystème vers son état triplet, l'énergie du ligand est ensuite transférée sur l'un des niveaux accepteurs de l'ion lanthanide, puis émise sous forme de raies caractéristiques de cet ion. Le transfert d'énergie directement à partir de l'état singulet excité a été également observé.^[8] Dans certains cas, les deux transferts sont possibles, tout dépend du niveau d'énergie relatif entre l'état singulet, l'état triplet du ligand et les niveaux d'énergie excités de l'ion lanthanide.



CIS : Conversion intersystème, TR : Transfert en retour, TE : Transfert d'énergie, CI : Conversion interne,
 S_1 : Etat singulet excité, T_1 : Etat triplet excité.

Schéma III-2 : Transfert d'énergie d'un ligand vers les ions lanthanides par l'effet d'antenne.

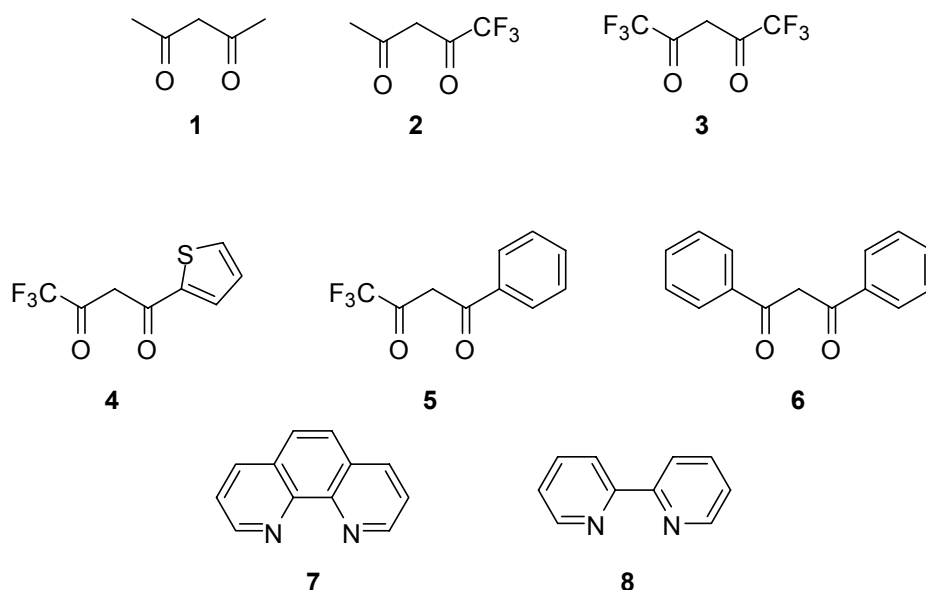
Dans tous les cas, le rendement de transfert dépend de la distance ligand-métal ainsi que du recouvrement entre le spectre d'émission (fluorescence ou phosphorescence) du ligand et le spectre d'absorption de l'ion lanthanide. L'état excité du ligand doit se situer à une énergie supérieure ou égale à celle du niveau accepteur de l'ion lanthanide. Le transfert d'énergie est plus efficace si la différence d'énergie entre le niveau donneur du ligand et le niveau accepteur du cation est de 2500 à 3000 cm^{-1} environ. Si cette différence est trop importante, le transfert n'est plus efficace, tandis que si elle est trop faible, un transfert d'énergie en retour est possible.

L'efficacité de luminescence du complexe dépend alors du coefficient d'absorption molaire du ligand, du rendement de transfert d'énergie, ainsi que de l'efficacité de luminescence ou rendement quantique de fluorescence intrinsèque de l'ion lanthanide.

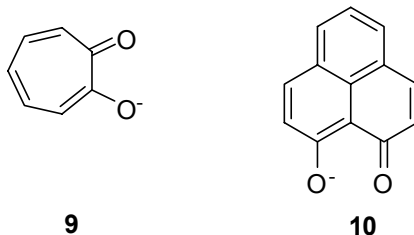
III.1.3 Quelques exemples de chromophores organiques utilisés comme ligands de lanthanides

L'ingénierie des ligands qui présentent l'effet d'antenne avec des lanthanides constitue un thème de recherche important dans le domaine de la chimie supramoléculaire parce qu'elle permet d'obtenir des composés luminescents stables avec des durées de vie longues. De nombreux complexes de ligands organiques avec des lanthanides ont été publiés.^[4,5,9]

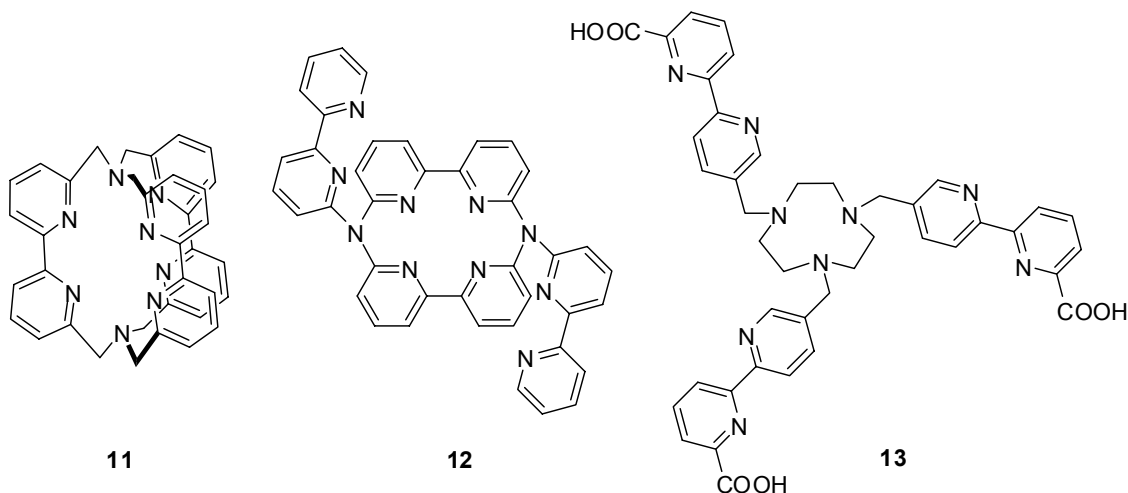
Les premiers exemples développés sont des ligands du type β -dicétones. Les complexes formés peuvent avoir une stoechiométrie Ln:L de 1:3, mais aussi de 1:4. Les ligands les plus courants sont l'acétylacétone (acac) **1**, le trifluoroacétylacétone (tfa) **2**, l'hexafluoroacétylacétone (hfa) **3**, le thénoyltrifluoroacétone (tta) **4**,^[10] le benzoyltrifluoroacétone (bfa) **5**, le dibenzoylméthane (dbm) **6**,^[7,8] Les valeurs des coefficients d'absorption molaires des complexes contenant des ligands aromatiques (**4**, **5**, **6**) sont de l'ordre de $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'association supplémentaire d'un complexe 1:3 (Ln:L) avec un ligand neutre tels que la 1,10-phénanthroline **7** ou la bipyridine **8** augmente considérablement la luminescence de ces complexes.^[11]



D'autres types de ligands forment également des complexes 1:3 et 1:4 avec les lanthanides. Un ligand basé sur la tropolone (**9**), étudié par Zhang *et al.*,^[12] a été utilisé comme un chélatant pour coordonner directement les ions lanthanides (Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}). Une émission dans l'infrarouge des complexes de structure $[\text{LnL}_4]^-$ a été observée en excitant le ligand à 340 nm. Le rendement quantique est plus important dans le cas du complexe avec l'ytterbium, avec une valeur de 2% dans le DMSO. Le ligand bidente **10** forme un complexe stable 1:3 avec l'euprium.^[13] L'émission rouge caractéristique de l'ion euprium a été observée avec un rendement quantique de 0,5% dans le THF.

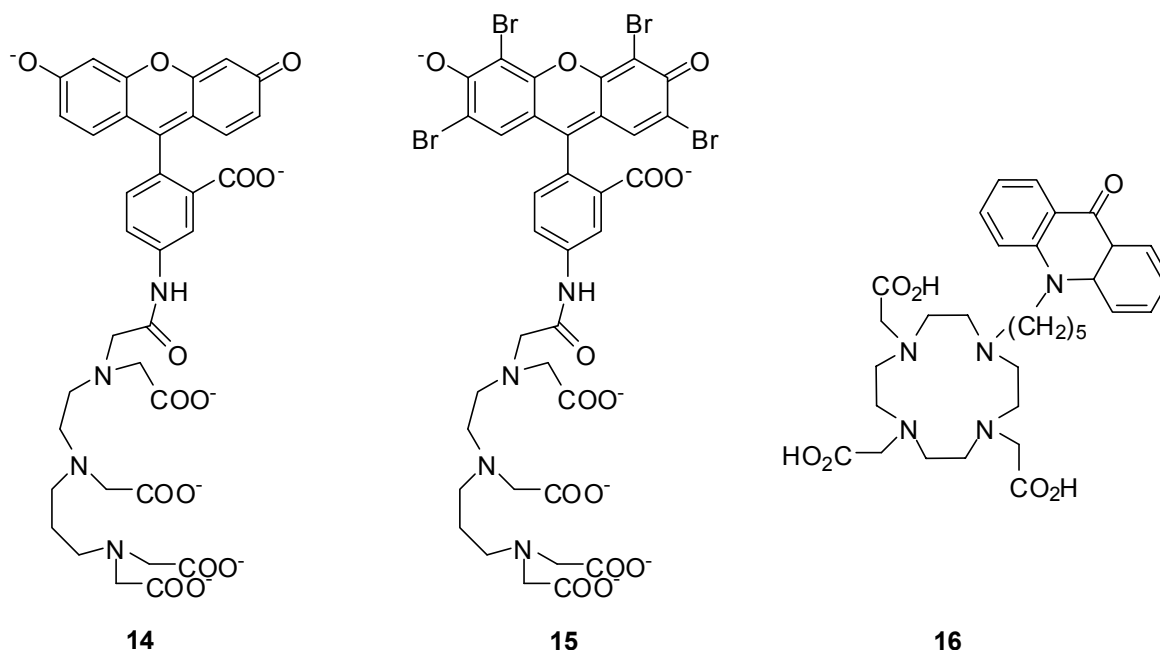


La formation de cages autour de l'ion lanthanide par des ligands polydentes a été également développée afin d'empêcher la coordination du métal par des molécules de solvant. Ceci permet de diminuer la désexcitation non radiative de l'état excité de l'ion lanthanide par les modes de vibration des molécules de solvant. Sabbatini *et al.* ont étudié des complexes d'euprium et de terbium avec plusieurs types de ligands multidentes comme le cryptate macrocyclique **11**, le ligand macrocyclique branché **12**.^[14] Ces complexes montrent des bandes intenses caractéristiques de l'émission de l'euprium et du terbium, avec des durées de vie longues. La luminescence du complexe d'euprium avec le ligand **12** est plus efficace qu'avec le ligand **11**, ce qui se traduit par une durée de vie de luminescence plus longue, une meilleure stabilité et un rendement quantique de fluorescence plus important. Ceci peut être expliqué par la présence d'un motif bipyridine supplémentaire sur le ligand **12**, induisant un coefficient d'absorption plus élevé et une meilleure coordination du métal. L'incorporation de fonctions acides carboxyliques sur les motifs bipyridine (**13**) permet d'obtenir des complexes d'euprium et de terbium stables et solubles en solution aqueuse.^[15] Ces systèmes sont excitables vers 300 nm avec des valeurs de coefficient d'absorption molaire de l'ordre de $3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.



Afin de sensibiliser des lanthanides émettant dans l'infrarouge (Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+}), des systèmes excitables à plus haute longueur d'onde ont également été développés. Des fonctions carboxylates ont été introduites sur des dérivés de la fluorescéine et de l'éosine (**14** et **15**) pour la sensibilisation des ions Yb^{3+} , Nd^{3+} et Er^{3+} en milieu aqueux (tampon triéthylammoniumacétate). Des complexes stables de stoechiométrie 1:1 avec les ions lanthanides ont été observés avec ces chromophores. Ces complexes peuvent être excités par la lumière visible et montrent une intense luminescence de ces trois cations, résultant du transfert d'énergie de l'état triplet du ligand vers les ions lanthanides.

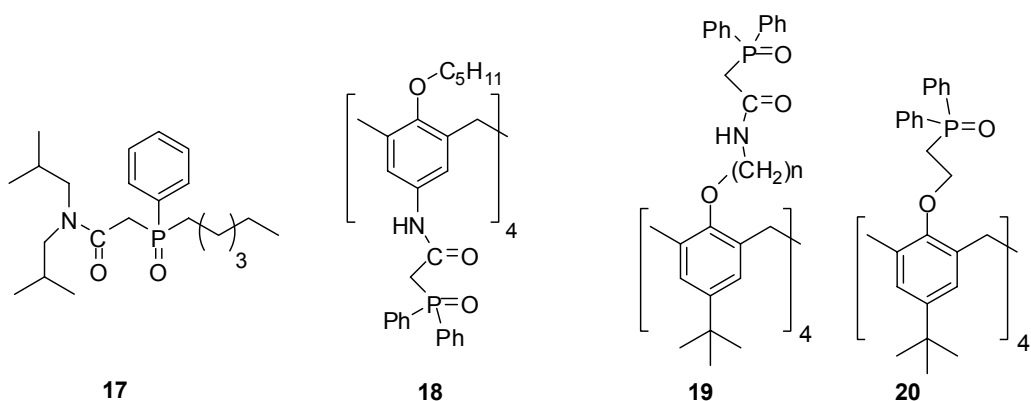
Des acides carboxyliques ont également été incorporés sur un squelette macrocyclique de type cyclène **16** afin de satisfaire la coordination du complexe de l'euprium.^[16] Le transfert d'énergie a lieu à partir de l'état triplet du ligand. Le rendement quantique de luminescence est de 1,4% dans l'eau.



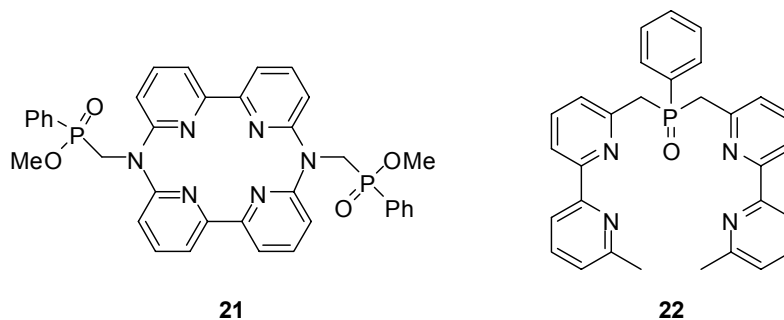
III.1.4 Oxydes de phosphine pour la complexation des lanthanides

Les oxydes de phosphine sont connus comme étant de bonnes fonctions complexantes des lanthanides. Des calculs quantiques des interactions avec l'euprium ont été effectués pour des ligands chélatants comportant les deux groupes $\text{P}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{O}$, séparés par une ou deux fonctions méthylène.^[17] Ces calculs montrent que le groupe $\text{P}=\text{O}$ est en effet une meilleure fonction complexante que le groupe $\text{C}=\text{O}$.

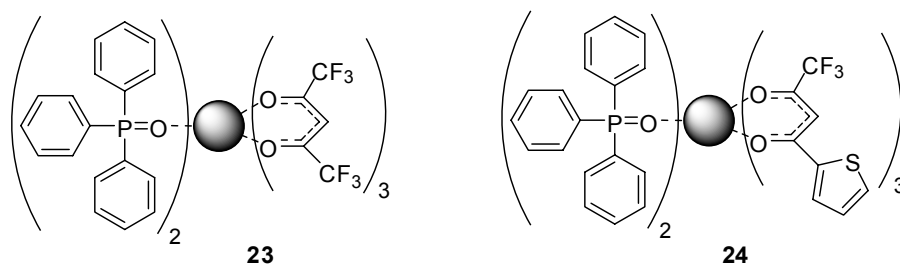
Le composé **17** a été largement utilisé pour l'extraction liquide-liquide des actinides dans les déchets nucléaires.^[18] Dans ces composés, les deux groupes $\text{C}=\text{O}$ et $\text{P}=\text{O}$ sont les fonctions complexantes. Plusieurs systèmes à base de calixarènes substitués par des oxydes de phosphine (**18**, **19** et **20**) ont été également synthétisés pour l'extraction sélective des lanthanides en présence d'ions alcalins et d'alcalino-terreux.^[19,20]



La fonction P=O a été également introduite dans d'autres types de ligands (**21** et **22**) pour renforcer la stabilité du complexe formé.^[21,22,23] Les spectres infrarouges de ces complexes subissent un déplacement significatif de la fréquence de vibration du groupe P=O, ce qui montre une coordination forte de ce groupe avec le cation complexé.

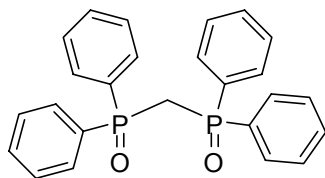
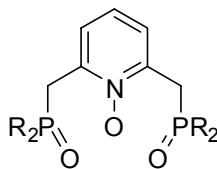
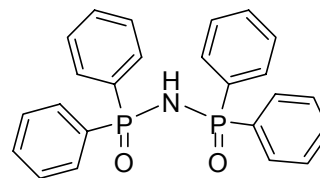


De même, des ligands de type oxyde de triphénylphosphine ont été incorporés dans les complexes de terres rares avec des β -dicétones pour conduire aux complexes **23** et **24** afin de remplir le nombre de coordination de 8 des lanthanides.^[11,24,25] Ceci permet d'augmenter le rendement quantique de luminescence du complexe, en supprimant la désexcitation non radiative par des modes de vibration des molécules d'eau ou de solvant coordonnées à l'ion.



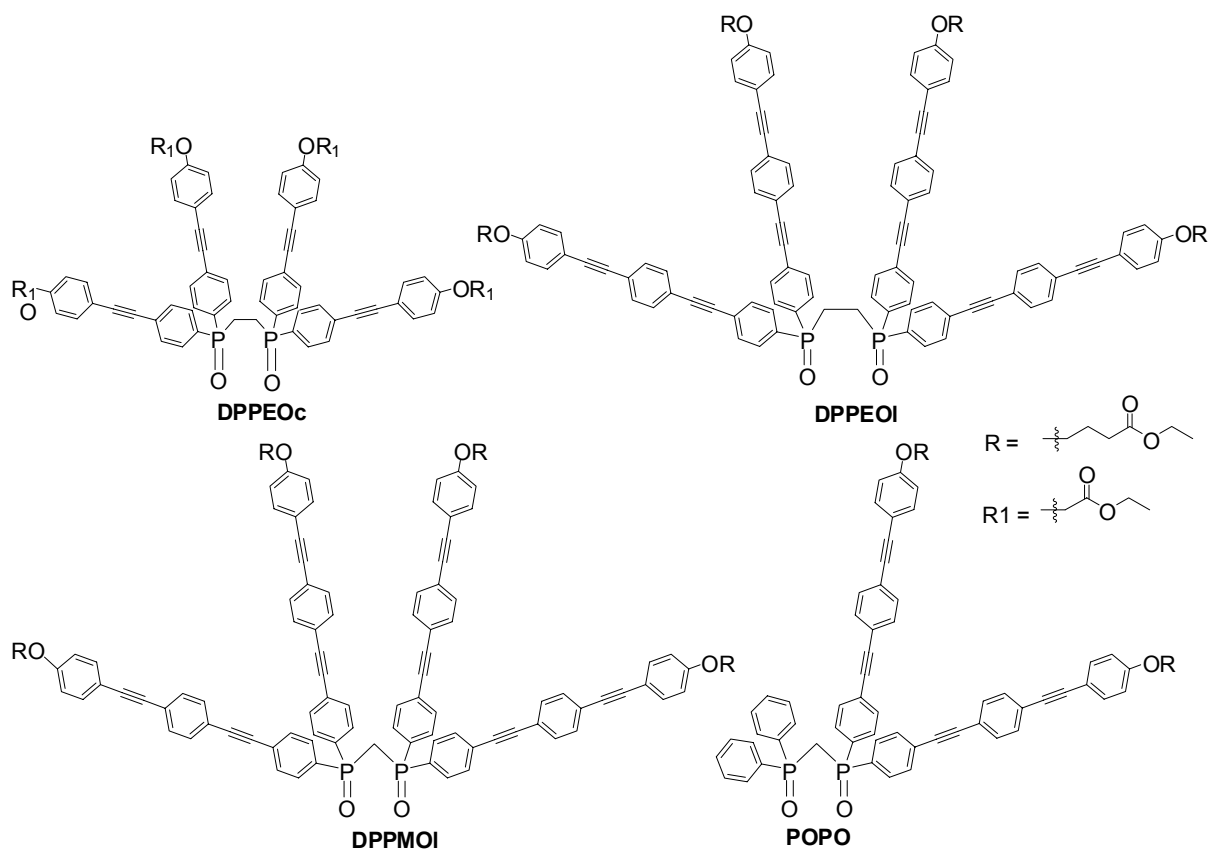
Des complexes de lanthanides avec des ligands chélatants contenant plusieurs groupements oxydes de phosphine ont également été synthétisés. Les structures des complexes des ligands **25** (bis(diphénylphosphino)méthane dioxydes) et **26** avec les lanthanides ont été étudiées par cristallographie des rayons X.^[26,27] La réaction des nitrates de lanthanides avec le ligand **25** conduit à plusieurs complexes de stoechiométries différentes, suivant le rapport métal : ligand. La cristallisation dans l'éthanol ou dans l'acétonitrile donne

la structure $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]^{2+}$. Le ligand **26** réagit avec $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ pour conduire à la formation d'un complexe 1:1. L'ion $\text{Er}(\text{III})$ est coordonné avec le ligand tridentate ainsi que trois groupes nitrates. Le ligand **27** forme avec les ions lanthanides le complexe neutre ML_3 , dont la luminescence est efficace et la durée de vie est longue.^[28,29]

**25****26****27**

III.1.5 Ligands bidentes à base d'oxydes de phosphine fluorescents

Nous avons envisagé d'utiliser l'affinité importante du groupe $\text{P}=\text{O}$ en vue de sensibiliser efficacement la luminescence des ions lanthanides. Les oxydes de phosphine bidentes fluorescents nous ont donc semblé être d'excellents candidats pour étudier leur comportement vis-à-vis des lanthanides. Les coefficients d'absorption molaires ainsi que les rendements quantiques de fluorescence importants nous ont également semblé prometteurs pour la réalisation de nouvelles antennes.



Les ligands d'oxyde de phosphine ci-dessus ont été utilisés pour les études de complexation avec les ions lanthanides. La synthèse de ces composés a été décrite dans le chapitre précédent.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'état excité du ligand **DPPEOc** contenant des "bâtonnets" courts se situe à une énergie plus haute que l'état excité des composés comportant des "bâtonnets" longs (**DPPEOI**, **DPPMOI** ou **POPO**). Ce ligand nous a donc semblé plus adéquat pour sensibiliser l'ion europium selon un transfert d'énergie du ligand vers le métal. Différentes méthodes spectroscopiques ont été utilisées pour étudier le mécanisme de transfert d'énergie du ligand **DPPEOc** vers l'euprium.

L'utilisation des ligands comportant des "bâtonnets" longs (**DPPEOI**, **DPPMOI** et **POPO**) a été envisagée pour la sensibilisation d'autres lanthanides émettant dans le proche infrarouge. Les premières études de la sensibilisation par ces ligands des ions néodyme et ytterbium sont présentées dans la deuxième partie de ce chapitre. Ces composés présentent l'avantage d'avoir un coefficient d'absorption molaire et un rendement quantique de fluorescence plus importants que ceux du composé **DPPEOc**.

III.2 LIGANDS BIDENTES A BASE D'OXYDE DE PHOSPHINE POUR LA COMPLEXATION AVEC L'EUROPIUM (III)

Un mélange de solvants $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8 : 2 v/v) a été employé pour les études de complexation des lanthanides avec les ligands chélatants. D'une façon analogue aux travaux précédents, ce mélange assure à la fois une solubilité suffisante des ligands dans le chloroforme et des ions lanthanides dans l'acétonitrile.

III.2.1 Etude de la complexation du dérivé **DPPEOc** avec $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ par absorption et fluorescence stationnaires

La complexation du dérivé **DPPEOc** avec l'euprium a été étudiée par absorption et fluorescence stationnaires : les spectres d'absorption et de fluorescence du ligand **DPPEOc** sont enregistrés pour différentes concentrations en cation Eu^{3+} à l'aide d'ajouts croissants de nitrate d'euprium en solution. La concentration en ligand est maintenue constante tout au long du dosage ($[\text{DPPEOc}] = 7,01 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$). Le contrôle temporel de la complexation d' Eu^{3+} montre que la réaction, suffisamment rapide, a lieu dans le temps du mélange.

Au cours des ajouts, les spectres d'absorption se déplacent progressivement vers les plus faibles énergies, de 306 nm pour le ligand libre à 316 nm pour quatre équivalents du sel d'euprium ajouté. Les évolutions des spectres avec la complexation permettent d'accéder à la constante de stabilité des complexes formés. Les faisceaux de courbes sont traités avec le logiciel SPECFITTM et le résultat de l'ajustement numérique obtenu à partir des spectres d'absorption est donné sur la Figure III-1. Cette étude révèle la formation de trois complexes successifs de stoechiométries différentes : ML_3 , ML_2 et ML . Les constantes de stabilité issues de l'ajustement sont : $\log K(\text{ML}_3) = 20,80 \pm 0,23$, $\log K(\text{ML}_2) = 15,60 \pm 0,23$ et $\log K(\text{ML}) = 8,4 \pm 0,13$.

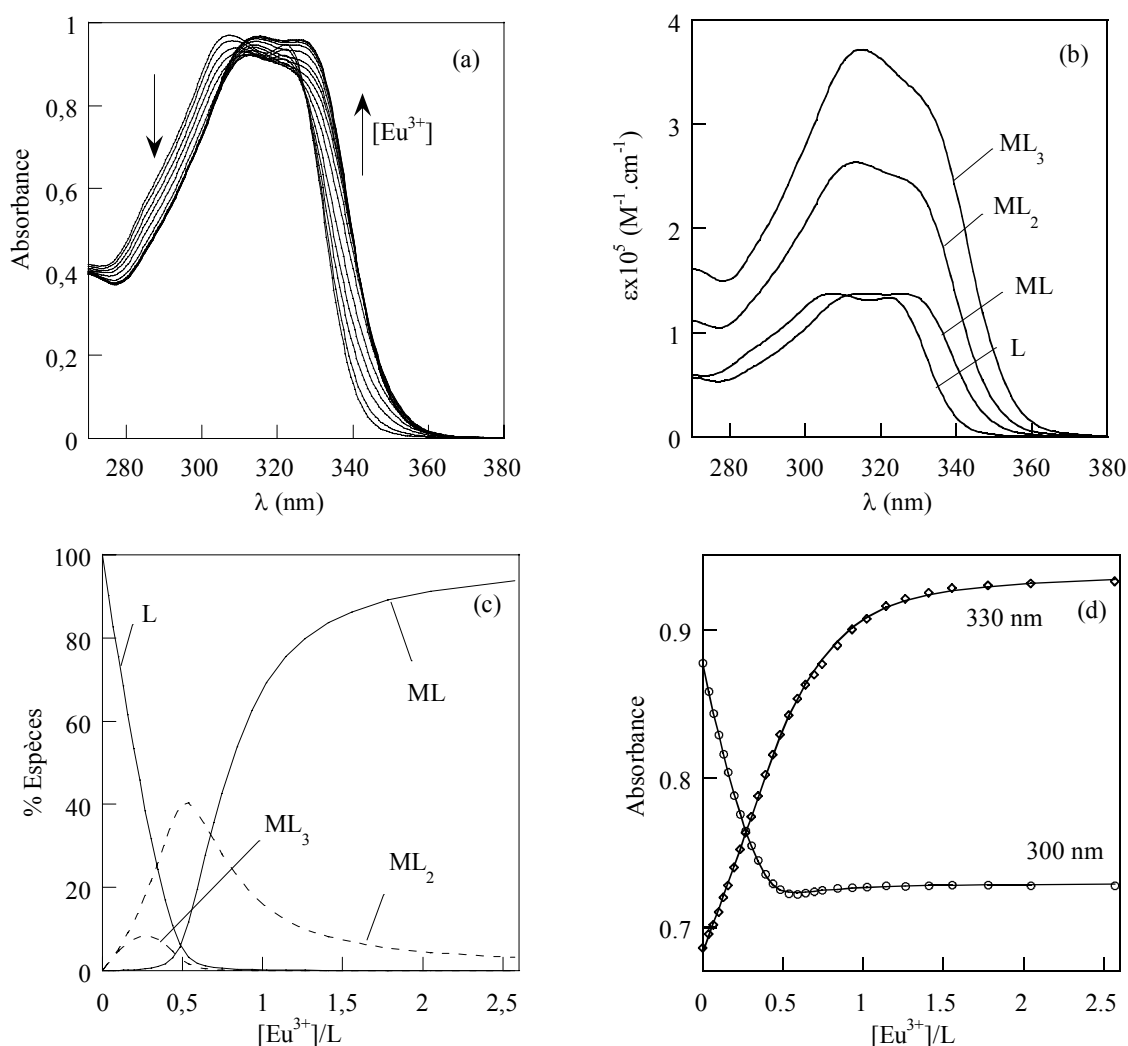


Figure III-1 : (a) Evolution des spectres d'absorption du ligand DPPEOc lors des ajouts croissants d'euprium, (b) spectres d'absorption du ligand L et des complexes d'euprium du DPPEOc, (c) diagramme de spéciation de DPPEOc avec l'ajout d'euprium et (d) ajustement numérique de l'absorbance reconstruit par le logiciel SPECFITTM à partir des faisceaux de courbes.

La superposition des spectres de fluorescence du dérivé **DPPEOc** lors de l'ajout croissant d'euprium est présentée sur la Figure III-2. Une extinction quasi-totale de la fluorescence du ligand est mise en évidence lors de la complexation avec l'euprium, accompagnée d'une exaltation de l'émission caractéristique du cation euprium (585 et 617 nm). L'ajustement des faisceaux de courbes des spectres de fluorescence donne les mêmes résultats que ceux obtenus en absorption. Les stoechiométries trouvées sont en accord avec le nombre de coordination important des lanthanides (6-12). La formation d'un complexe ML_3 a d'ailleurs été mise en évidence entre les ligands d'oxyde de phosphine décrits précédemment et les lanthanides. [26,28]

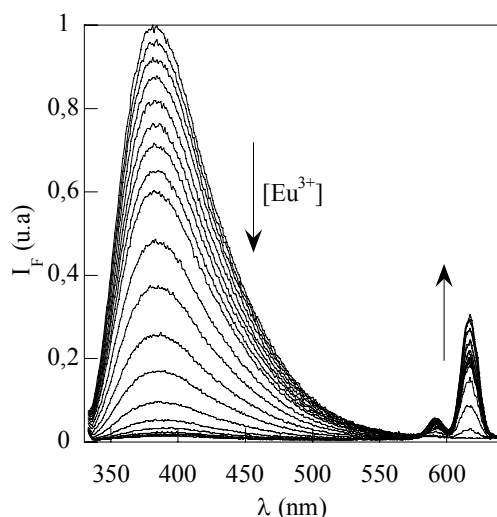


Figure III-2 : Evolution des spectres de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$) du ligand lors des ajouts de l'euprimum dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ (8 :2 v/v).

Le rendement quantique d'émission de l'euprimum dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8:2 v/v) contenant 7.10^{-6} M du ligand **DPPEOc** et $2.3.10^{-6} \text{ M}$ de Eu^{3+} a été mesuré, en utilisant le complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ ($\Phi_{\text{ref}} = 0,028$ dans l'eau) comme référence. La valeur trouvée est de 1%, ce qui est comparable avec les complexes de ligands bidentes,^[13,28] mais relativement faible par rapport aux autres complexes de l'euprimum avec des chromophores organiques.^[30,31] Ceci peut être attribué à la désexcitation non radiative provoquée par les molécules de solvant coordonnées au cation. Le nombre de coordination non saturée (6) de l'euprimum (2 atomes coordinants par ligand oxyde de phosphine) peut facilement être complété par des molécules de solvant autour du cation, en particulier des traces d'eau présentes dans le mélange de solvants.

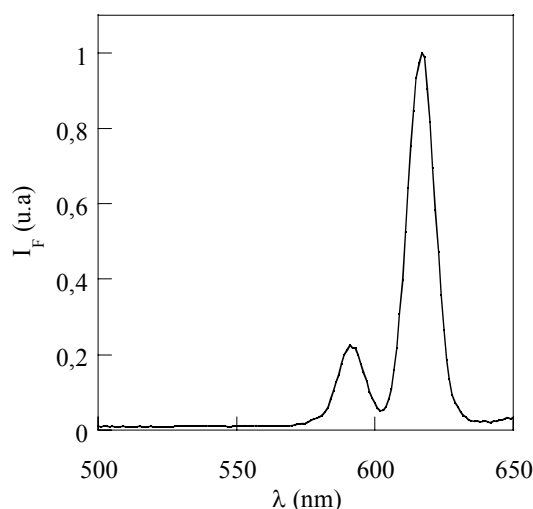


Figure III-3 : Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$) du complexe EuL_3 enregistré dans un film de polymère

Nous avons alors préparé un film de polymère PMMA pour contourner ce problème. Un film de polymère PMMA contenant le complexe avec un rapport métal : ligand de 1:3 a été

préparé par la méthode de la tournette. Le fait de mettre le complexe dans une matrice de polymère peut en effet éviter le problème de désexcitation non radiative par les modes de vibration des solvants. Le spectre d'émission de l'euporium obtenu après l'excitation dans la bande d'absorption du ligand ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$) est présenté sur la Figure III-3. Les bandes d'émission qui s'étendent sur la gamme de 580 à 720 nm sont caractéristiques du cation euporium (III). Elles sont attribuées principalement aux transitions $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$). La bande d'émission la plus intense correspondant à la transition $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ est centrée à 617 nm (émission dans le rouge). Le rendement quantique du complexe dans le film n'a pas été déterminé car nous ne sommes pas équipés pour les mesures de rendement quantique en film.

Afin de comprendre les différents processus photophysiques intervenant dans la sensibilisation de l'euporium, nous avons réalisé des expériences par différentes méthodes spectroscopiques résolues dans le temps (fluorescence résolue dans le temps et absorption transitoire après excitation par un laser nanoseconde).

III.2.2 Etude de la complexation par fluorescence résolue dans le temps

Les déclinés de fluorescence du ligand **DPPEOc** sont enregistrés pour différents ajouts d'euporium dans les mêmes conditions que celles utilisées lors du dosage. Les déclinés enregistrés sont présentés sur la Figure III-4-a.

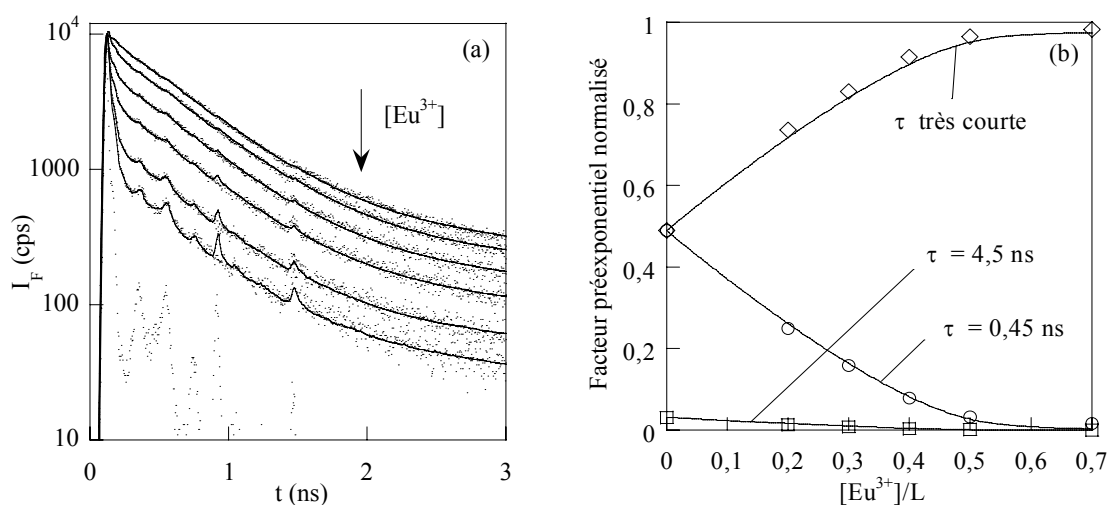


Figure III-4 : (a) Superposition des déclinés de fluorescence du ligand DPPEOc avec des ajouts croissants d'euporium ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$) et (b) résultat de l'analyse globale : évolution des facteurs préexponentiels et comparaison avec l'évolution attendue à partir des constantes de complexation déterminées précédemment.

Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, le déclin de fluorescence du ligand libre **DPPEOc** est triexponentiel. Les trois constantes de temps sont de 4,5 ns ($\alpha_i = 0,02$) pour la durée de vie de l'excimère du fait de l'interaction entre des "bâtonnets", 0,45 ns ($\alpha_i = 0,50$) pour la conformation correspondant aux "bâtonnets" libres et 0,01 ns ($\alpha_i = 0,48$) pour la conformation conduisant à la formation d'excimère. Avec l'ajout d'euporium, l'allure des

déclins montre l'apparition de façon majoritaire de la durée de vie très courte lors de la complexation.

L'analyse globale des déclins est ajustée par une somme d'exponentielles discrètes, en fixant les deux durées de vie longues du ligand libre (4,5 ns et 0,45 ns). Le résultat de l'analyse des complexes montre la disparition des deux composantes ayant des durées correspondant au ligand libre suivie par l'augmentation de la composante ayant une durée de vie très courte (50 ps en moyenne). La valeur de cette constante de temps se situe dans la limite de la résolution temporelle de notre dispositif expérimental. Cette évolution est attribuée à la disparition du ligand libre qui fait apparaître les propriétés caractéristiques du ligand complexé avec l'euprium.

Les constantes de stabilité des complexes déterminées précédemment permettent de construire des courbes correspondant à la disparition du ligand pour former les complexes suivant la concentration d'euprium ajoutée. L'évolution des facteurs préexponentiels α_i avec la concentration en euprium est bien en accord avec la disparition des durées de vie du ligand libre et l'apparition des durées de vie très courtes des complexes (Figure III-4-b). Les résultats de la fluorimétrie résolue en temps sont parfaitement compatibles avec les constantes de temps obtenues en spectroscopie stationnaire.

Discussion sur la voie de désactivation du ligand

L'extinction de la fluorescence accompagnée par l'apparition d'une durée de vie très courte lors de la complexation par l'euprium fait donc intervenir une autre voie de désexcitation très rapide du ligand dans le complexe. L'ion Eu^{3+} peut facilement être réduit, ($E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0,35 \text{ V}$), un processus de transfert d'électron du ligand vers le cation complexé est donc envisageable.

En première approximation, nous pouvons considérer que le composé **DPPEOc** possède le même potentiel d'oxydation que le fluorophore modèle **PO1** ($E^0 = 1,55 \text{ V/ESH}$). L'énergie du premier état excité singulet du ligand est obtenue par la moyenne de l'énergie du maximum en absorption et du maximum en fluorescence, c'est-à-dire 29400 cm^{-1} , soit $3,64 \text{ eV}$. Nous pouvons alors évaluer le potentiel d'oxydation du composé **DPPEOc** à l'état excité de manière suivante :

$$E^0(\text{DPPEOc}^{+*}/\text{DPPEOc}^*) = E^0(\text{DPPEOc}^{+}/\text{DPPEOc}) - \Delta E(\text{DPPEOc}) \approx -2 \text{ V/ESH}.$$

Eq. III-1

L'état excité du composé **DPPEOc** joue donc un rôle de réducteur très fort, capable de réduire l'ion Eu^{3+} . Le transfert d'électron du ligand **DPPEOc** à l'état excité vers l'ion Eu^{3+} est alors, probablement, une voie de désexcitation très rapide conduisant à l'extinction de la fluorescence du ligand. Ce processus de transfert d'électron vers l'ion euprium accompagné par une extinction de la fluorescence du ligand a également été observé à partir d'un dendrimère à base de fonctions dansylamines étudié par Balzani *et al.*^[32]

III.2.3 Etude du transfert d'énergie du ligand vers l'euprium

Afin d'avoir des informations supplémentaires sur les processus de transfert d'énergie, des expériences de complexation ont été menées avec un autre cation, le terbium. La Figure III-5 présente les spectres de fluorescence stationnaire du ligand libre, du complexe EuL_3 et du complexe TbL_3 dans un mélange de $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8 : 2 v/v). Nous n'avons pas observé d'émission caractéristique du cation terbium, ce qui exclut la présence d'un transfert d'énergie du ligand vers le cation. Le transfert d'électron du ligand à l'état excité vers l'ion terbium n'est pas thermodynamiquement autorisé. Ce complexe avec le terbium, pour lequel les transferts d'énergie et d'électron du ligand vers le métal ne sont pas autorisés, est alors utilisé comme une référence qui peut être comparée au complexe d'euprium. En particulier, nous supposons qu'il exerce le même effet d'atome lourd que l'euprium.

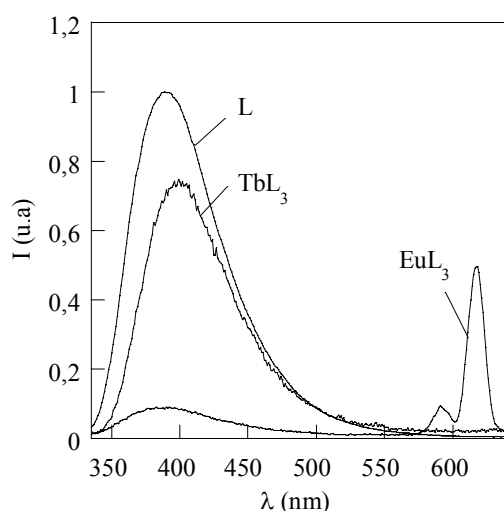


Figure III-5 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 324 \text{ nm}$) du ligand DPPEOc et des complexes avec le terbium et l'euprium.

	DPPEOc	EuL_3	TbL_3
Φ_F ligand (%)	20	2,5	15

Tableau III-1 : Rendements quantiques de fluorescence du ligand des composés DPPEOc, EuL_3 et TbL_3 dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8 : 2 v/v).

Les rendements quantiques de fluorescence du ligand dans ces complexes sont présentés dans le Tableau III-1. Les valeurs du rendement quantique des complexes sont plus faibles que celle du ligand libre, la valeur pour le complexe de l'euprium étant plus faible que pour le complexe du terbium.

Tobita *et al.* ^[33,34] ont montré que la conversion intersystème S_1 - T_1 favorisée par le couplage spin-orbite dû à la présence d'un atome lourd et la diminution de la durée de vie de fluorescence dans le complexe paramagnétique sont des mécanismes possibles pour expliquer la diminution du rendement quantique de fluorescence des complexes des lanthanides. Une diminution de 25% du rendement quantique de fluorescence du ligand dans le complexe de

terbium peut-être expliquée par l'effet d'atome lourd induit par l'ion lanthanide lourd et paramagnétique. Par contre, l'extinction quasi-totale de la fluorescence du ligand dans le cas du complexe avec l'euprium est attribuée soit à un transfert d'énergie direct à partir de l'état singulet à l'ion Eu^{3+} ,^[35] soit au transfert d'électron du ligand à l'état excité vers Eu^{3+} , dont l'existence a été montrée précédemment, ou à une superposition de ces deux types de transfert.

Caractérisation de l'état triplet du ligand libre et du ligand dans les complexes $\text{Tb}(\text{DPPEOc})_3$ et $\text{Eu}(\text{DPPEOc})_3$ par mesure de l'absorption transitoire

Afin de déterminer le mécanisme de transfert d'énergie du ligand vers l'euprium, nous avons réalisé des expériences d'absorption et d'émission résolues dans le temps en utilisant un laser pulsé nanoseconde. Le montage expérimental comprend une source d'excitation à 355 nm constituée d'un laser pulsé nanoseconde (YAG-Néodyme, $\lambda = 1064$ nm) triplé en fréquence.

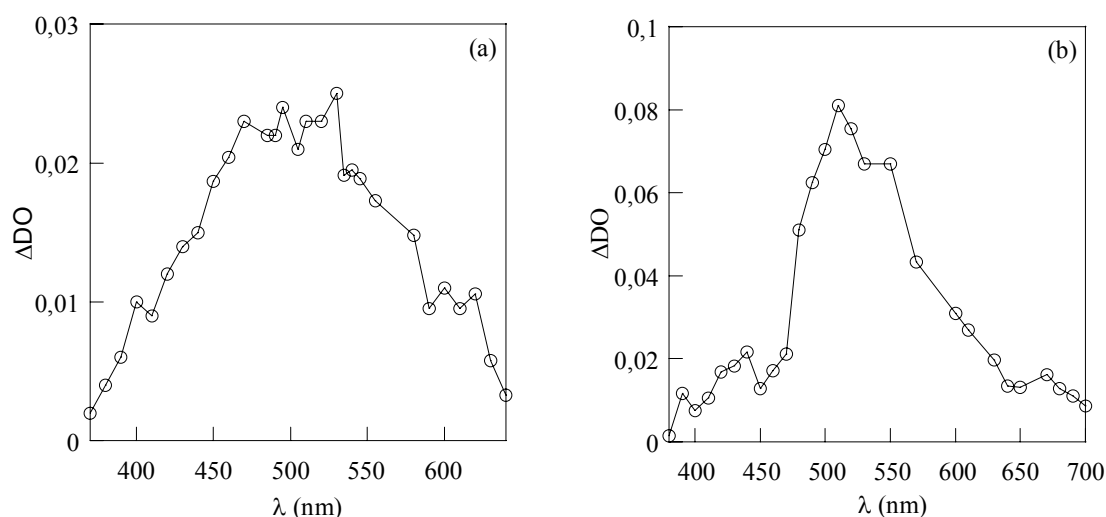


Figure III-6 : Spectres d'absorption transitoire ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm) obtenus en fin d'impulsion laser du complexe (a) d'euprium et (b) de terbium avec le ligand DPPEOc dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$

Nous avons mesuré les spectres différentiels d'absorption transitoire en fin d'impulsion pour une solution de ligand et pour des solutions de complexes avec le terbium et l'euprium, à des concentrations proches de $4 \cdot 10^{-5}$ M en ligand, dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CHCl}_3$ (8 : 2 v/v). La plage de longueurs d'onde choisie est 380-650 nm, en mesurant les spectres tous les 10 nm. Les variations de l'absorbance mesurée instantanément après l'excitation de l'échantillon sont portées sur la Figure III-6-a pour le complexe d'euprium et sur la Figure III-6-b pour celui de terbium. Les spectres d'absorption transitoire des complexes présentent un maximum vers 500 nm, qui correspond à l'absorption $T_1 \rightarrow T_n$. Les absorbances en fin d'impulsion du ligand libre sont trop faibles pour construire un spectre complet, du fait de l'absorption insuffisante du ligand à la longueur d'onde d'excitation (355 nm).

Les déclins des signaux d'absorption transitoire sont ensuite analysés par une fonction mono-exponentielle grâce au logiciel Igor. La Figure III-7 montre les déclins de l'absorption transitoire de trois solutions du ligand L, des complexes EuL_3 et TbL_3 à température ambiante à 480 nm. Les temps de vie correspondant aux états triplets des différentes espèces sont présentés dans le Tableau III-2. Les durées de vie de l'état triplet du complexe de terbium et en particulier du complexe d'euporium sont plus courtes que celle du ligand libre **DPPEOc** car l'efficacité de la conversion S_1-T_1 est augmentée par le couplage spin-orbite.^[33] La durée de vie de l'état triplet du ligand, plus faible dans le cas du complexe de l'euporium, résulte du transfert d'énergie intramoléculaire de l'état triplet du ligand vers l'ion euporium. Ceci sera confirmé ensuite par les études d'émission résolue en temps.

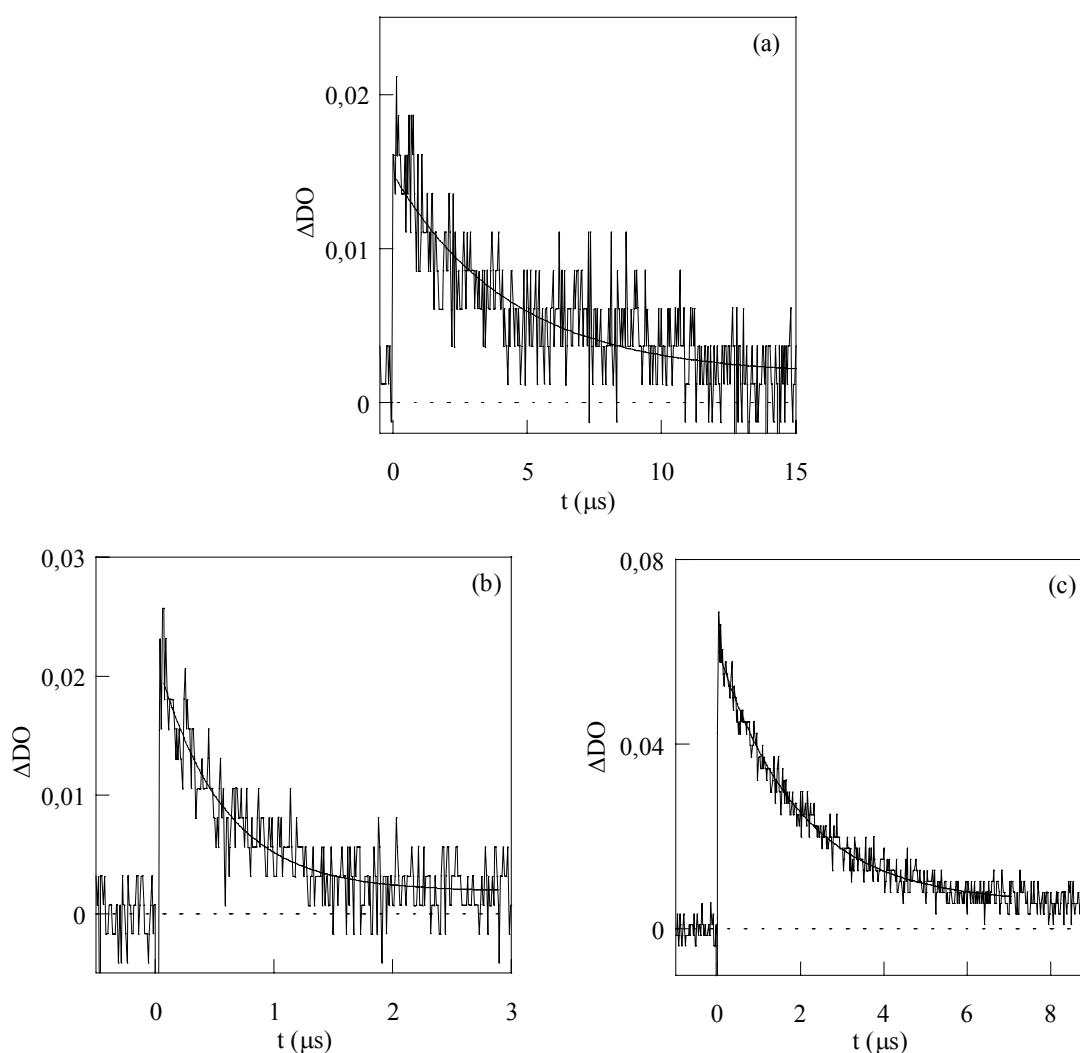


Figure III-7 : Déclins de l'absorption transitoire de (a) DPPEOc à 480 nm, (b) de EuL_3 à 480 nm et (c) de TbL_3 à 510 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm).

	DPPEOc	EuL_3	TbL_3
τ (μs)	$4,5 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$

Tableau III-2 : Durée de vie de l'état triplet du ligand des composés DPPEOc, EuL_3 et TbL_3 dans un mélange de CH_3CN / CHCl_3 (8 : 2 v/v).

Caractérisation de la luminescence de l'euprium dans le complexe $\text{Eu}(\text{DPPEOc})_3$

Le Schéma III-3 résume les différents niveaux d'énergie du ligand et de l'ion europium dans le complexe EuL_3 . Les expériences en émission résolue dans le temps après excitation par un laser nanoseconde permettent d'étudier la population des différents états excités de l'euprium ainsi que les processus de transfert d'énergie entre le ligand et le métal. Les spectres d'émission résolue dans le temps du complexe sont enregistrés sur différentes échelles de temps à plusieurs longueurs d'onde d'émission de l'euprium.

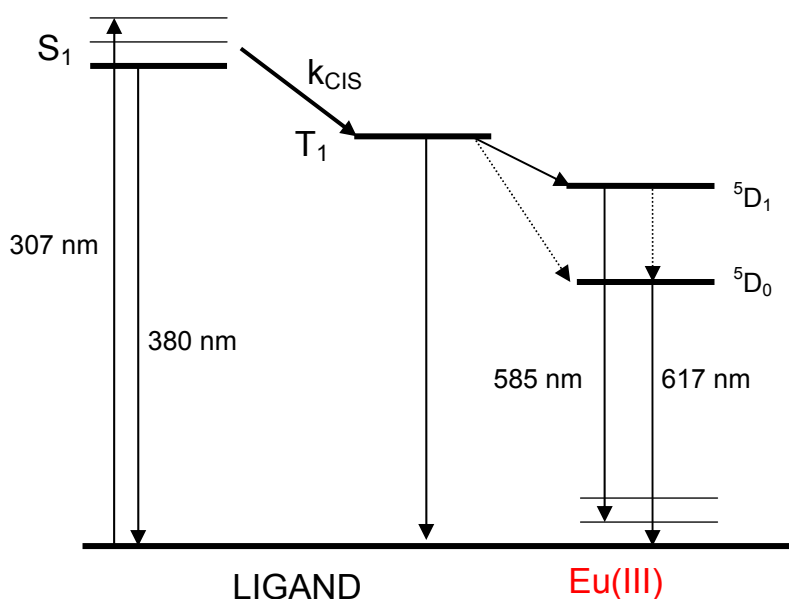


Schéma III-3 : Niveaux d'énergie du ligand et de l'euprium dans le complexe EuL_3 .

Cinétique de la formation et de la désexcitation de l'état $^5\text{D}_1$

La cinétique de la bande d'émission à 585 nm de l'état $^5\text{D}_1$ est examinée à deux échelles de temps. A une échelle submilliseconde, un déclin avec une constante de temps de $15 \pm 2 \mu\text{s}$ met en évidence la désexcitation de l'état $^5\text{D}_1$ d'euprium (Figure III-8-a).

L'allure du signal d'émission de l'état $^5\text{D}_1$ à $\lambda_{\text{em}} = 585 \text{ nm}$ indique la présence d'un temps de montée à une échelle de temps encore plus réduite, ce qui traduit la cinétique de formation de cet état. Pour étudier cette formation, nous avons enregistré le signal de l'émission dans une fenêtre temporelle de quelques microsecondes (Figure III-8-b). La première partie de ce déclin est fortement perturbée par la fluorescence du ligand, qui est dominante aux temps courts. En revanche, l'allure de ce déclin montre clairement une croissance correspondant à la formation de l'état $^5\text{D}_1$, suivie par une décroissance à une échelle beaucoup plus longue. L'ajustement numérique de ce déclin par une somme de deux exponentielles discrètes, en fixant la première constante de temps à $15 \mu\text{s}$, donne une constante plus courte de $0,5 \pm 0,1$

μ s de temps de montée. D'autre part, la durée de vie de l'état triplet du complexe avec l'euporium est de $0,5 \pm 0,1 \mu$ s (Tableau III-2). Cette corrélation permet donc de mettre en évidence un transfert d'énergie à partir de l'état triplet du ligand vers l'état 5D_1 d'euporium.

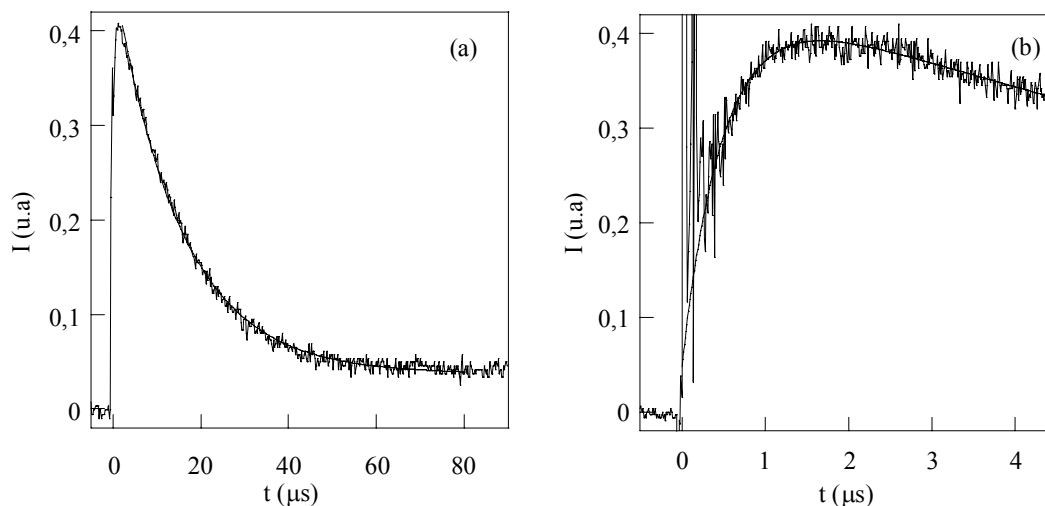


Figure III-8 : Déclins du complexe Eu(DPPEOc)₃ à $\lambda_{em} = 585$ nm dans deux fenêtres temporelles différentes ($\lambda_{exc} = 355$ nm).

La durée de vie de l'état singulet est très courte, la présence d'oxygène n'influe donc pas sur cet état. En revanche, du fait de sa durée de vie plus longue, l'état triplet est sensible à la présence d'oxygène. Afin de confirmer le transfert d'énergie à partir de l'état triplet du ligand vers l'ion euporium, nous avons étudié la formation de l'état 5D_1 de l'euporium en présence de différentes concentrations en oxygène. L'émission du complexe à 585 nm a été analysée dans une solution aérée et des solutions saturées d'oxygène et d'azote (Figure III-9). Les valeurs des temps de montée correspondant à la formation de l'état 5D_1 (Tableau III-3) sont parfaitement en accord avec les durées de vie de l'état triplet du ligand dans le complexe dans ces trois cas. Cette évolution des constantes de temps peut être attribuée au quenching de l'état triplet par le dioxygène présent en solution. Nous pouvons décrire par l'équation de Stern-Volmer comme suivant :

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [O_2] \quad \text{Eq. III-2}$$

où τ est la constante de temps en présence d'oxygène et τ_0 est la constante de temps en absence d'oxygène, k_q est la constante de vitesse de quenching avec l'oxygène.

Plus la concentration en oxygène est grande, plus rapide l'état triplet est désexcité par la réaction de quenching bimoléculaire et donc plus sa durée de vie est courte. En conséquence, dans la solution saturée d'oxygène, le transfert d'énergie de l'état triplet est diminué du fait de l'interaction de cet état avec l'oxygène moléculaire, le temps de montée est diminué considérablement par rapport à la solution aérée. En revanche, dans la solution saturée d'azote où l'interaction entre l'état triplet du ligand et l'oxygène est diminuée, un temps de montée plus important a été observé. Le fait que le peuplement de l'état 5D_1 dépende de la

concentration d'oxygène montre clairement l'intervention de l'état triplet du ligand dans le processus de transfert d'énergie vers l'ion europium.

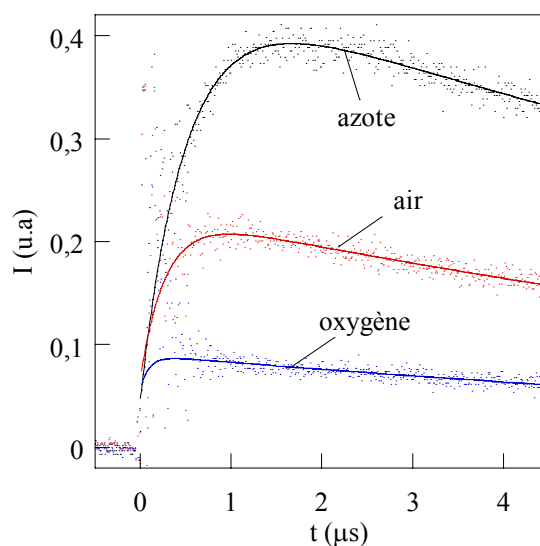


Figure III-9 : Superposition des déclin du complexe $\text{Eu}(\text{DPPEOc})_3$ dans une solution aérée et des solutions saturées d'oxygène et d'azote.

	Solution aérée	Solution saturée d' O_2	Solution saturée d' N_2
τ (μs)	$0,28 \pm 0,03$	$0,096 \pm 0,005$	$0,5 \pm 0,1$

Tableau III-3 : Temps de montée correspondant à la formation de l'état $^5\text{D}_1$.

Néanmoins, l'extrapolation de cette croissance à la fin de l'impulsion ne donne pas une intensité nulle de l'état $^5\text{D}_1$ à l'origine (Figure III-10). Si le transfert d'énergie du ligand vers l'ion europium se fait seulement à partir de l'état triplet, l'extrapolation de ces courbes doit être à 0 à l'origine, où l'état triplet commence à former par le croisement inter-système à partir de l'état singulet. Le fait que l'extrapolation de la croissance à l'origine soit non nulle montre que probablement une partie du transfert d'énergie se produit rapidement à partir de l'état singulet excité du ligand. Un transfert d'énergie rapide à partir de l'état singulet du ligand serait en accord avec la durée de vie de fluorescence très courte du ligand dans le complexe, mais cet effet devrait se produire en compétition avec le transfert d'électron qui est thermodynamiquement possible.

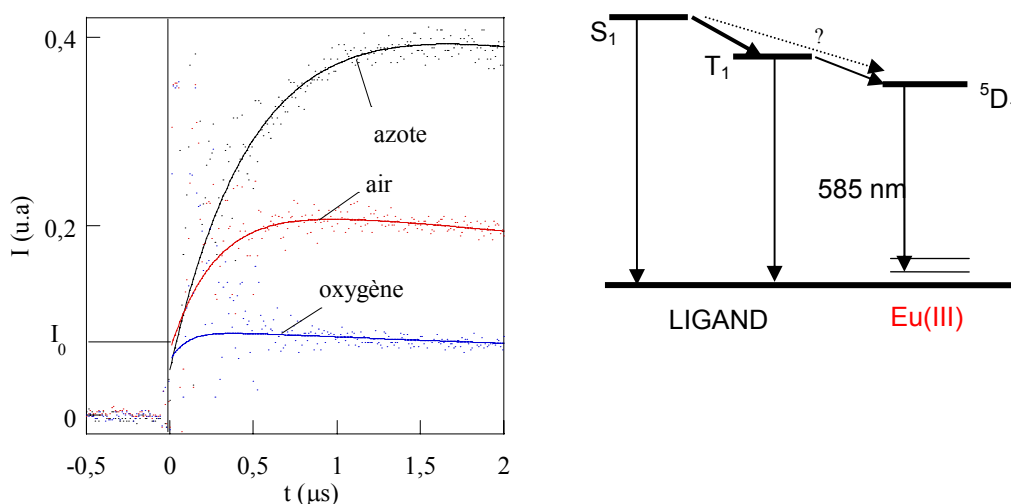


Figure III-10 : Extrapolation des croissances de l'état 5D_1 à l'origine.

Cinétique de la formation et de la désexcitation de l'état 5D_0

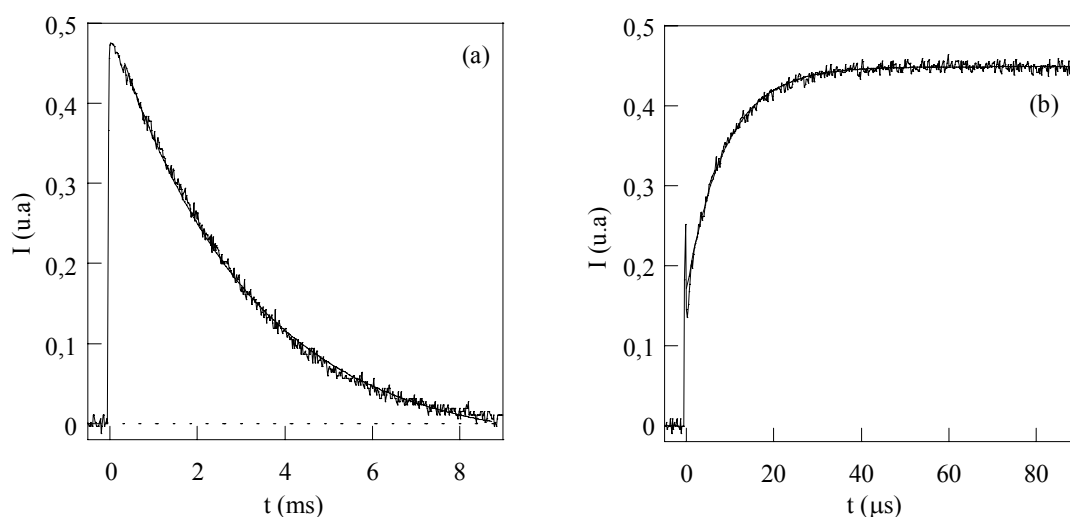
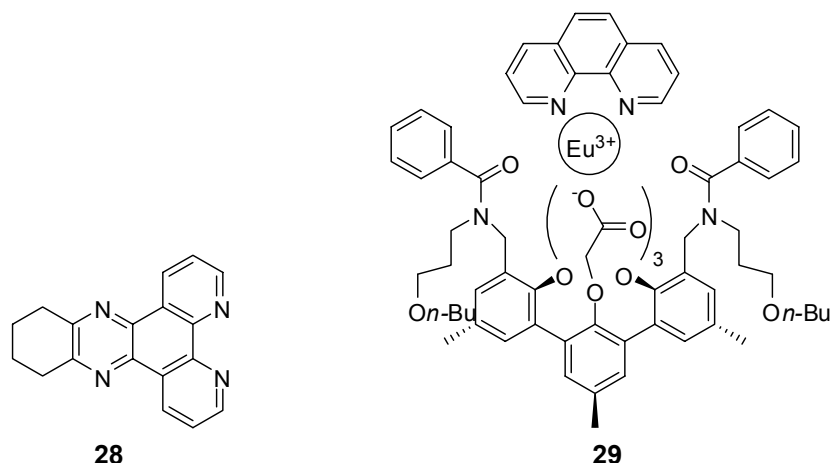


Figure III-11 : Déclins de l'état 5D_0 à deux fenêtres temporelles différentes ($\lambda_{em} = 617$ nm, $\lambda_{exc} = 355$ nm).

Nous avons également étudié la cinétique d'émission à 617 nm, le maximum d'émission de l'état 5D_0 (Figure III-11). L'ajustement met en évidence un temps de vie de l'état excité de $3,08 \pm 0,03$ ms. Cette durée de vie longue est caractéristique des transitions interdites f-f des ions lanthanides. Elle est comparable aux durées de vie des complexes d'euprimum mesurées dans les solvants organiques. Par exemple, le ligand **28** (dans l'acétonitrile) et le ligand **29** (dans le dichlorométhane) possèdent des durées de vie respectives de 1,4 et 2,9 ms.^[30,31]



Le signal d'émission associé à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ montre une petite montée à une échelle de temps plus courte. Sur une échelle submilliseconde, nous pouvons étudier la formation de l'état 5D_0 à 617 nm (Figure III-11-b), avec une constante de temps de $10 \pm 1 \mu s$. Une corrélation est alors observée entre la formation de l'état 5D_0 (déclin enregistré à 617 nm) avec un temps de montée de $10 \pm 1 \mu s$, et la dépopulation de l'état 5D_1 (déclin enregistré à 585 nm) (Figure III-8-a) avec un temps de déclin de $15 \pm 2 \mu s$. Ceci indique un transfert d'énergie par conversion interne des états excités de l'euporium, à partir de l'état 5D_1 vers l'état 5D_0 . Ce transfert d'énergie non radiatif entre des états émissifs 5D_1 et 5D_0 a été également observé dans un complexe d'euporium **29** par Klink *et al.*^[31]

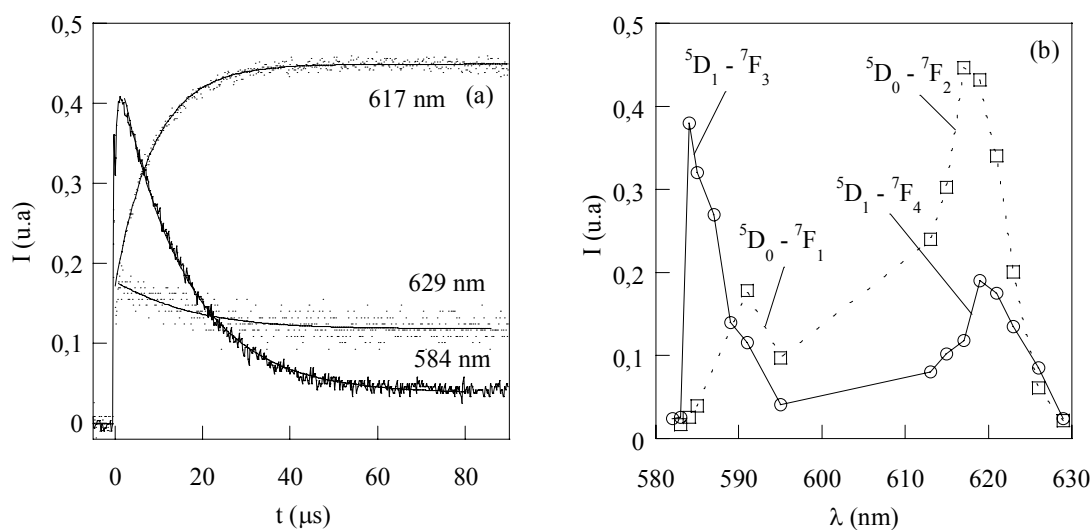


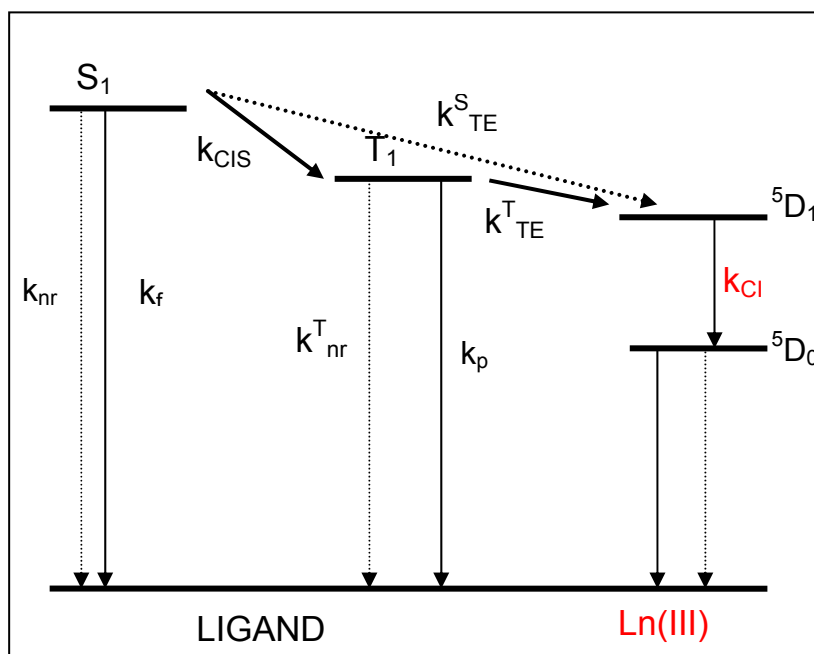
Figure III-12 : (a) Superposition des déclins à différentes longueurs d'onde d'émission ($\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$) et (b) spectres d'émission associés à deux états excités du complexe EuL_3 (○ : $1 \mu s$, □ : $80 \mu s$).

A partir des déclins enregistrés à différentes longueurs d'onde d'émission, nous avons reconstruit les spectres d'émission transitoires à deux échelles de temps, l'un à $1 \mu s$ pour la population de l'état 5D_1 , et l'autre à $80 \mu s$ pour celle de l'état 5D_0 (Figure III-12). L'état 5D_1 présente une émission plus intense à 585 nm, et l'état 5D_0 présente un maximum à 617 nm. En effet, sur une fenêtre de temps de $100 \mu s$, le spectre d'émission à 585 nm présente un déclin et celui à 617 nm présente principalement une montée. La présence de deux états

excités explique l'observation des déclins quasi plats dans la région de 622 à 630 nm. Les deux bandes d'émission de l'euprium observées en fluorimétrie stationnaire sont donc une superposition des émissions de ces deux états excités 5D_1 et 5D_0 vers l'état fondamental 7F_J de l'euprium. Par ailleurs, il faut remarquer qu'elles sont principalement attribuées aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ du fait que l'état émissif 5D_0 possède une durée de vie très longue (3 ms). L'état excité supérieur 5D_1 possède une durée de vie plus faible et disparaît rapidement après quelques dizaines de microsecondes. Il contribue donc très faiblement au spectre d'émission stationnaire de l'euprium.

Bilan des processus photochimiques dans le complexe EuL_3

Les différentes constantes de vitesse de transfert du complexe EuL_3 peuvent être résumées dans le Schéma III-4.



k_{nr} , k_f : constantes non radiative et radiative $S_1 \rightarrow S_0$, k_{nr}^T et k_p : constantes non radiative et radiative $T_1 \rightarrow S_0$, k_{TE}^T : constante de transfert d'énergie de l'état triplet du ligand vers le métal, k_{TE}^S : constante de transfert d'énergie et d'électron de l'état singulet du ligand vers le métal, k_{CIS} : constante de vitesse de conversion inter-système $S_1 \rightarrow T_1$, k_{CI} : constante de conversion interne entre les niveaux excités de l'euprium.

Schéma III-4 : Mécanisme de transfert d'énergie du ligand vers l'euprium.

Afin de calculer la constante de conversion intersystème k_{CIS} , nous avons déterminé le rendement quantique de transfert singulet-triplet Φ_{CIS} , en utilisant une référence dont le rendement quantique de l'état triplet est connu (voir partie expérimentale II.5.4). Le rendement quantique Φ_{CIS} du complexe EuL_3 a été estimé à $0,07 \pm 0,01$. Cette valeur est relativement faible, même en considérant l'effet d'atome lourd créé par l'ion euprium. Ceci peut être expliqué par un processus de transfert d'électron à partir de l'état singulet en concurrence avec la conversion inter-système. La connaissance des constantes de temps de

l'état singulet et de l'état triplet, des rendements de conversion singulet-triplet Φ_{CIS} permet de construire le bilan des processus photochimiques présentés ci-dessus (Schéma III-4).

Le rendement quantique de fluorescence (Φ_F) et la durée de vie de l'état singulet du ligand complexe EuL_3 (τ_S) sont donnés par :

$$\tau_S = \frac{1}{k_f + k'_{\text{nr}} + k_{\text{CIS}}} \quad \text{Eq. III-3}$$

$$\Phi_F = \frac{k_f}{k_f + k'_{\text{nr}} + k_{\text{CIS}}} \quad \text{Eq. III-4}$$

où k_f est la constante de vitesse de fluorescence de l'état singulet S_1 , k'_{nr} est la somme des constantes de vitesse des processus non radiatifs depuis l'état singulet excité (désexcitation non radiative vers l'état fondamental du ligand, transfert d'électron et transfert d'énergie vers l'ion europium), k_{CIS} est la constante de vitesse de conversion inter-système.

Comme la durée de vie τ_S mesurée par fluorescence résolue dans le temps est de 50 ps, la constante de vitesse de la fluorescence k_f est donnée par :

$$k_f = \frac{\Phi_F}{\tau_S} = 1,0 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \quad \text{Eq. III-5}$$

Le rendement de transfert singulet-triplet Φ_{CIS} est défini comme suit :

$$\Phi_{\text{CIS}} = \frac{k_{\text{CIS}}}{k_f + k'_{\text{nr}} + k_{\text{CIS}}} = k_{\text{CIS}} \cdot \tau_S \quad \text{Eq. III-6}$$

La constante de vitesse de conversion inter-système k_{CIS} peut donc être calculée par :

$$k_{\text{CIS}} = \frac{\Phi_{\text{CIS}}}{\tau_S} = 1,4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \quad \text{Eq. III-7}$$

La constante non radiative k'_{nr} , la somme des différentes constantes de vitesse de transfert d'électron et/ou de transfert d'énergie (k_{TE}^S) et de retour à l'état fondamental par la désexcitation non radiative (k_{nr}) depuis l'état singulet excité peut alors être calculée :

$$k'_{\text{nr}} = k_{\text{TE}}^S + k_{\text{nr}} = \frac{1}{\tau_S} - k_{\text{CIS}} - k_f = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \quad \text{Eq. III-8}$$

La constante de vitesse de retour à l'état fondamental à partir de l'état triplet ($k_{\text{nr}}^T + k_p$) du complexe EuL_3 peut être estimée à partir de la durée de vie du complexe TbL_3 , qui permet de prendre en compte ces deux processus sans l'intervention d'un transfert d'énergie vers le métal. La somme de ces deux constantes est donnée par :

$$k_{\text{nr}}^T + k_p = \frac{1}{\tau_T(\text{TbL}_3)} = 5,9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad \text{Eq. III-9}$$

La constante de vitesse de transfert d'énergie à partir de l'état triplet du ligand vers l'ion europium peut être calculée par :

$$k_{\text{TE}}^T = \frac{1}{\tau_T(\text{EuL}_3)} - (k_{\text{nr}}^T + k_p) = 1,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad \text{Eq. III-10}$$

Approximativement, la constante de conversion interne entre des états émissifs 5D_1 et 5D_0 de l'europium peut être estimée par l'inverse du temps de vie de l'état 5D_1 .

$$k_{\text{CI}} = \frac{1}{\tau(^5\text{D}_1)} = 6,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \quad \text{Eq. III-11}$$

Enfin, la somme des constantes de vitesse de désexcitation radiative et non radiative de l'état $^5\text{D}_0$ est l'inverse de la durée de vie de cet état mesurée par fluorescence résolue dans le temps :

$$k_{\text{r}}^{\text{Eu}} + k_{\text{nr}}^{\text{Eu}} = \frac{1}{\tau(^5\text{D}_0)} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{Eq. III-12}$$

Les valeurs des constantes de vitesse, des rendements quantiques et des durées de vie des différents états sont présentées dans le Tableau III-4.

Paramètre	Valeur
τ_{S} durée de vie de l'état S_1 du ligand dans le complexe	50 ps
Φ_{CIS} rendement de transfert singulet-triplet	0,07
Φ_{F} rendement quantique de fluorescence du ligand dans le complexe	0,05
Φ_{Eu} rendement quantique d'émission de l'euporium dans le complexe	0,01
k_{CIS} constante de vitesse de conversion interne système $\text{S}_1\text{-T}_1$	$1,4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$
k_{f} constante de vitesse d'émission radiative de l'état singulet S_1	$1,0 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$
k'_{nr} somme des constantes non radiatives à partir de l'état singulet S_1 (désexcitation non radiative sauf la conversion intersystème, transfert d'électron et/ou transfert d'énergie)	$1,8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{nr}}^{\text{T}} + k_{\text{p}}$ vitesse de retour à l'état fondamental depuis l'état triplet T_1	$5,9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
k_{TE}^{T} constante de vitesse de transfert d'énergie de l'état T_1 du ligand vers l'ion euporium.	$1,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
k_{CI} constantes de conversion interne $^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$	$6,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{nr}}^{\text{Eu}} + k_{\text{r}}^{\text{Eu}}$ constantes de vitesse de retour à l'état fondamental depuis l'état $^5\text{D}_0$ d'euporium	$3,3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$

Tableau III-4 : Propriétés photophysiques du complexe EuL_3 .

Vu la valeur importante de la constante de vitesse non radiative k'_{nr} , nous pouvons remarquer que le dépeuplement de l'état singulet S_1 du ligand se fait principalement par transfert d'énergie et/ou transfert d'électron du ligand vers le métal. Le transfert d'énergie ne devrait pas être efficace, compte tenu du faible rendement quantique d'émission d'euporium. Nous pouvons expliquer la grande valeur de k'_{nr} par un transfert d'électron très rapide qui domine principalement par rapport aux autres voies de désexcitation de l'état S_1 du ligand.

*La complexation et les études du mécanisme de transfert d'énergie ont été effectuées pour le ligand **DPPEOc** et l'euporium. Différents processus photoinduits du complexe de l'euporium ont été évalués par fluorescence stationnaire, fluorescence résolue dans le temps et absorption transitoire. Nous nous sommes alors intéressés à la sensibilisation des ions lanthanides émettant en proche infrarouge par des ligands d'oxyde de phosphine.*

III.3 ETUDES D'EMISSION DANS L'INFRAROUGE DES LIGANDS D'OXYDE DE PHOSPHINE AVEC ND(III) ET YB(III)

La plupart des travaux dans le domaine des complexes luminescents de lanthanides ont été consacrés aux composés d' Eu^{3+} et de Tb^{3+} , qui émettent dans la région visible et sont employés en tant que senseurs ou marqueurs luminescents.^[1,36] Néanmoins, de nombreuses études sont actuellement consacrées aux ions lanthanides émettant dans le proche-infrarouge pour des applications en biologie et en télécommunication.^[12,37,38]

Nous avons étudié la luminescence des complexes des lanthanides (Nd(III) et Yb(III)) émettant dans l'infrarouge par spectroscopie stationnaire. Des ligands comportant des "bâtonnets" longs (**DPPEOI**, **DPPMOI**, **POPO**) qui possèdent des coefficients d'absorption molaires élevés ont été utilisés pour la sensibilisation des lanthanides émettant dans le proche infrarouge.

III.3.1 Etudes de la complexation avec les lanthanides

Les ligands d'oxyde de phosphine présentent de bonnes propriétés complexantes avec ces deux lanthanides. Pour obtenir les stœchiométries des complexes formés ainsi que des constantes de complexation associées, les dosages entre un des ligands (**DPPEOI**) et ces cations ont été effectués, puis les spectres ont été ajustés par le logiciel SPECFITTM. L'évolution des spectres d'absorption et de fluorescence du ligand **DPPEOI** obtenus suite à des ajouts croissants de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ est présentée en Figure III-13 et Figure III-14.

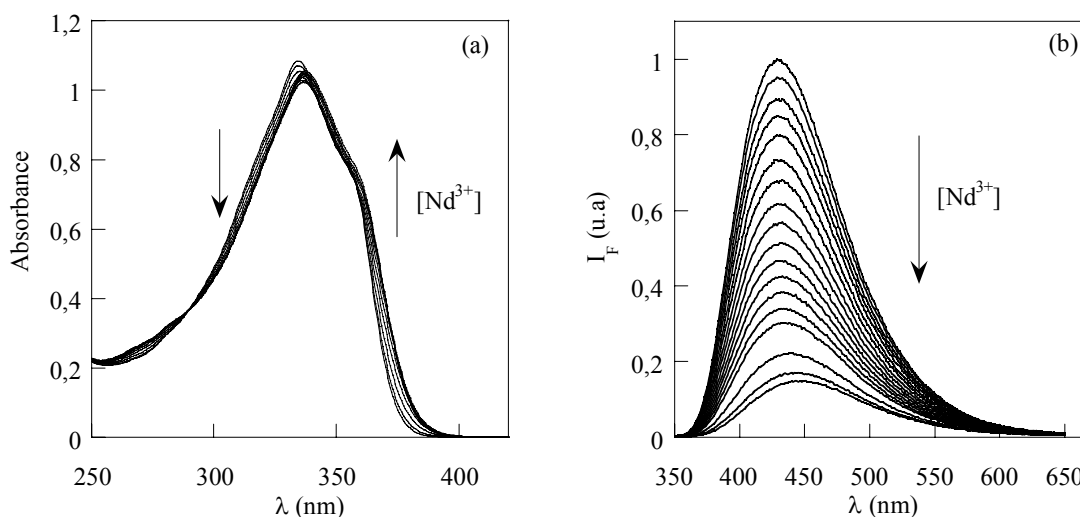


Figure III-13 : Evolution des spectres (a) d'absorption et (b) de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$) du ligand **DPPEOI** avec des ajouts croissants de néodyme dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ (8:2, v/v).

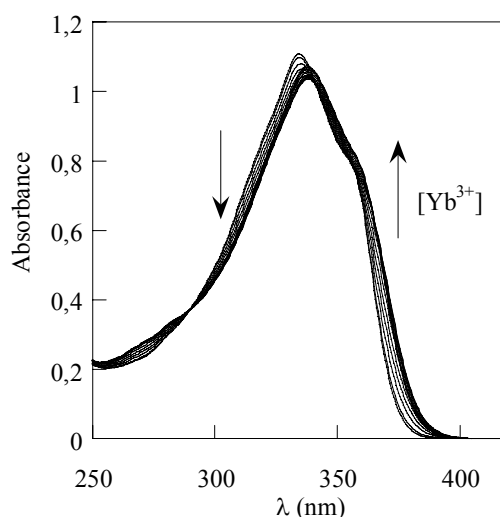


Figure III-14 : Evolution des spectres d'absorption du ligand DPPEOI avec des ajouts croissants de l'ion Yb^{3+} dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ (8:2, v/v).

Dans les deux cas, les spectres d'absorption sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde avec une légère diminution du coefficient d'absorption molaire. Ceci est attribué à l'interaction entre le cation et le groupe accepteur $\text{P}=\text{O}$ d'un fluoroionophore de type PCT. En fluorescence, les spectres sont déplacés vers le rouge pour la même raison. Par ailleurs, une extinction assez importante de l'intensité de fluorescence a été observée avec les deux cations, mais elle est plus marquée dans le cas de $\text{Nd}(\text{III})$ que dans le cas de $\text{Yb}(\text{III})$. Avec ces deux cations, des complexes de stoechiométrie ML_3 , ML_2 et ML ont été observés, les constantes de stabilité associées sont présentées dans le Tableau III-5. Ces constantes montrent une grande stabilité des complexes des terres rares étudiés avec les ligands d'oxyde de phosphine.

Cations	$\text{Log } \beta_{11} (\text{ML})$	$\text{Log } \beta_{12} (\text{ML}_2)$	$\text{Log } \beta_{13} (\text{ML}_3)$
$\text{Nd}(\text{III})$	$7,66 \pm 0,19$	$15,13 \pm 0,28$	$21,30 \pm 0,27$
$\text{Yb}(\text{III})$	$10,00 \pm 0,39$	$19,17 \pm 0,59$	$25,69 \pm 0,67$

Tableau III-5 : Constantes de complexation de DPPEOI avec le $\text{Nd}(\text{III})$ et $\text{Yb}(\text{III})$ déterminées en absorption par le logiciel SPECFITTM.

III.3.2. Emission des terres rares en infrarouge

Tous les ligands étudiés présentent l'émission typique de l'ion lanthanide lors de l'excitation du ligand par effet d'antenne. La forme des spectres d'émission du néodyme et de l'ytterbium est similaire pour les complexes avec différents ligands (**DPPEOI**, **DPPMOI** et **POPO**). Ceci montre que les ions lanthanides se trouvent dans un même environnement quel que soit le ligand utilisé. Les spectres d'émission du Nd^{3+} ($[\text{Nd}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) et de l' Yb^{3+} ($[\text{Yb}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) dans une solution de **DPPEOI** à une concentration de $4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ sont présentés sur la Figure III-15. Les raies caractéristiques de l'émission du néodyme sont observées à 890 nm

($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), 1064 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) et 1330 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$). De même nous pouvons retrouver la raie à 981 nm correspondant à la transition $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ de l'ytterbium.

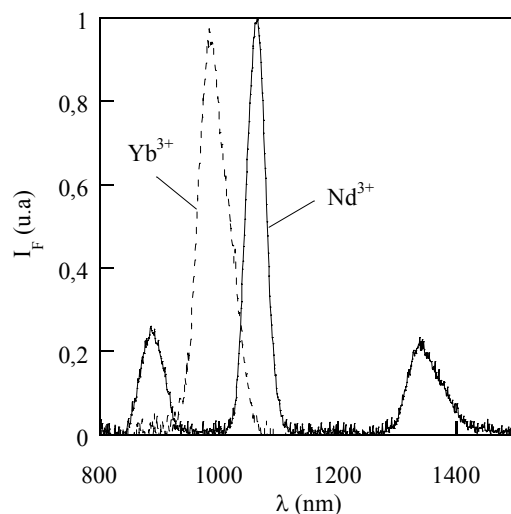


Figure III-15 : Emission dans l'infrarouge ($\lambda_{exc} = 341$ nm) du complexe Nd-DPPEOI et Yb-DPPEOI ($[Nd^{3+}] = 2.10^{-6}M$, $[Yb^{3+}] = 2.10^{-6}M$, $[DPPEOI] = 4.10^{-6}M$) dans un mélange $CH_3CN / CHCl_3$ (8 : 2 v/v).

La Figure III-16 présente le spectre d'excitation à la longueur d'onde d'émission de l'ion Nd^{3+} et le spectre d'absorption du complexe Nd^{3+} -DPPEOI, enregistrés dans les mêmes conditions que les spectres d'émission ci-dessus. L'accord entre le spectre d'absorption et le spectre d'excitation indique clairement que l'excitation du chromophore suivie par un transfert d'énergie vers l'ion lanthanide est la seule voie menant à la luminescence des lanthanides. Il est à noter que l'excitation directe de ces cations demanderait une source lumineuse intense de type laser et une concentration importante en cation (0,01-1 M)^[39], tandis que dans notre cas, la concentration du cation est de $2.10^{-6}M$. Le complexe avec l'ion Yb^{3+} présente également les mêmes spectres d'absorption et d'excitation.

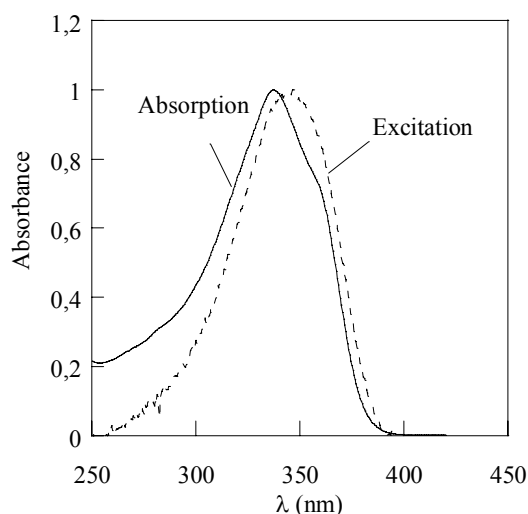


Figure III-16 : Superposition des spectres d'absorption et d'excitation ($\lambda_{em} = 1064$ nm) du complexe du néodyme.

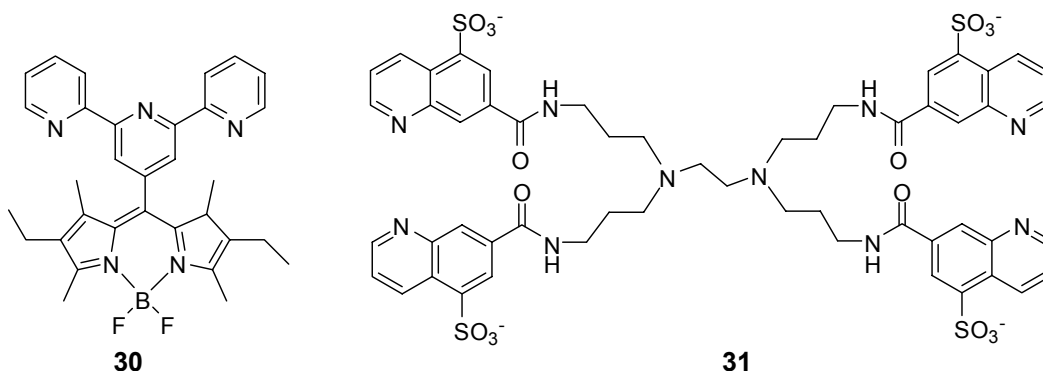
Les rendements quantiques d'émission des lanthanides ont également été mesurés, en utilisant une solution de $\text{Yb}(\text{tta})_3$ (tta : thénoltrifluoroacétone) dans le toluène ($\Phi = 0,35\%$) comme référence.^[40] Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau III-6.

	DPPEOI	DPPMOI	POPO
Nd^{3+} (%)	0,41	0,39	0,38
Yb^{3+} (%)	0,30	0,28	0,13

Erreur approximative : $\pm 10\%$

Tableau III-6 : Rendements quantiques (en %) d'émission des complexes avec les terres rares ($\lambda_{\text{exc}} = 341 \text{ nm}$).

Les complexes des ligands avec le néodyme présentent des rendements quantiques d'émission de l'ion lanthanide relativement importants, en comparaison avec d'autres complexes de chromophores organiques étudiés récemment. A titre d'exemple, un rendement quantique de 0,21% a été observé pour le ligand du type tropolone dans le DMSO.^[12] D'autres ligands **30** et **31** décrits par Bunzli. *et al* possèdent des rendements de l'ordre de 0,02%.^[41,42]



Discussion sur le mécanisme de transfert d'énergie en présence du ligand DPPEOI

Pour résumer les effets des lanthanides étudiés sur le spectre de fluorescence stationnaire des ligands, les spectres de fluorescence du ligand **DPPEOI** enregistrés en présence d'un excès de chaque terre rare sont présentés sur la Figure III-17.

L'addition des cations lanthanides dans une solution de $4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ du ligand **DPPEOI** ne provoque que très peu de changements du spectre d'absorption du ligand, mais induit une extinction de fluorescence plus ou moins importante pour tous les lanthanides. L'inhibition de la fluorescence est considérable pour les ions Eu^{3+} et Nd^{3+} , modérée pour Yb^{3+} et peu importante pour Tb^{3+} . Il est bien connu que les mécanismes d'extinction les plus efficaces sont ceux qui impliquent un transfert d'énergie ou un transfert d'électron. L'extinction de fluorescence des chromophores organiques dans les complexes avec les lanthanides peut avoir lieu également par effet paramagnétique ou effet d'atome lourd.

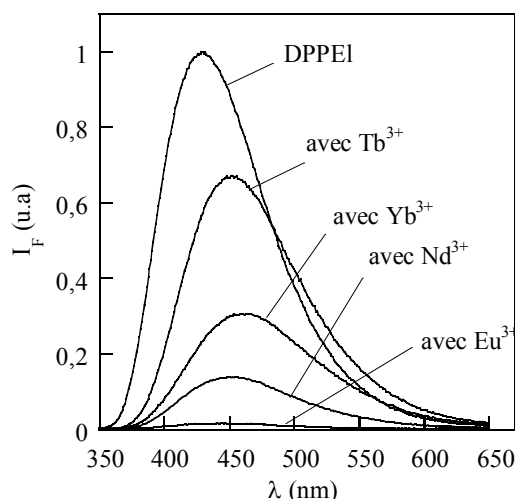


Figure III-17 : Spectres de fluorescence de DPPEOI en présence de différents ions lanthanides.

Entre ces quatre ions lanthanides, seuls les ions Eu^{3+} et Yb^{3+} sont faciles à réduire, avec des potentiels de réduction respectifs de $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0,35 \text{ V}$ et $E^0(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}) = -1,1 \text{ V}$. En première approximation, nous pouvons considérer que le ligand **DPPEOI** possède le même potentiel d'oxydation que le fluorophore modèle **PO1** ($E^0 = 1,55 \text{ V/ESH}$). Comme pour le ligand **DPPEOc**, l'énergie du premier état singulet excité du composé **DPPEOI** est obtenue par la moyenne de l'énergie du maximum de l'absorption et du maximum de la fluorescence, 26000 cm^{-1} , soit $3,28 \text{ eV}$. Nous pouvons alors évaluer le potentiel d'oxydation du ligand **DPPEOI** à l'état excité comme suit :

$$E^0(\text{DPPEOI}^{+*}/\text{DPPEOI}^*) = E^0(\text{DPPEOI}^{+}/\text{DPPEOI}) - \Delta E(\text{DPPEOI}) \approx -1,7\text{V/ESH}.$$

eq. III-13

Ce résultat indique que l'état excité du ligand **DPPEOI** est donc capable de réduire les ions Eu^{3+} et Yb^{3+} . Le transfert d'énergie du ligand vers l'euprium est très peu efficace, l'intensité d'émission de l'euprium étant négligeable en présence du ligand **DPPEOI**. L'extinction totale de la fluorescence dans le cas du complexe avec l'euprium est donc directement attribuée à un transfert d'électron du ligand excité vers le métal.

Aucune émission n'a été observée pour le terbium, le transfert d'électron étant thermodynamiquement interdit. L'extinction légère de la fluorescence est expliquée soit par une perturbation de la densité de charge lors de la complexation, soit par l'effet d'atome lourd qui peut se produire avec les ions lanthanides.

Dans le cas du complexe avec le néodyme, l'extinction par transfert d'électron est également thermodynamiquement interdite à cause de son potentiel de réduction ($E^0(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}) = -2,7\text{V/ESH}$). L'extinction importante de la fluorescence est accompagnée d'une émission en infrarouge caractéristique du métal, ce qui montre qu'elle est due à un transfert d'énergie du ligand vers le métal. En principe, le processus de transfert d'énergie peut avoir lieu soit par un transfert direct à partir de l'état excité singulet du ligand à des états excités de Nd^{3+} , soit par un croisement intersystème $\text{S}_1\text{-T}_1$ du ligand suivi d'un transfert

d'énergie de l'état T_1 du ligand au métal. La confirmation de la deuxième voie nécessite des mesures complémentaires ; par contre la présence de la première voie est confirmée par une diminution importante du rendement quantique de fluorescence du ligand, plus marquée que celle qui résulterait de l'effet d'atome lourd du lanthanide, en absence de transfert d'électron.

Pour le complexe avec l'ytterbium, les deux types de transfert (électron et énergie) sont possibles, car l'émission de l'ion Yb^{3+} dans ce complexe a été observée. Le transfert d'énergie dans le complexe d'ytterbium doit être légèrement moins efficace que dans le complexe du néodyme, vu le rendement quantique d'émission plus faible. Le transfert d'énergie à partir de l'état singulet excité du ligand semble peu probable du fait de l'absence de recouvrement spectral entre le spectre de fluorescence du ligand et le spectre d'absorption du métal. Par ailleurs, l'extinction de la fluorescence est moins efficace que pour le complexe d'euprimum, probablement du fait d'un transfert d'électron moins efficace.

CONCLUSION

Les ligands de type oxyde de phosphine sont des complexants très efficaces de lanthanides (Eu^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+}) et les constantes de stabilité des complexes formés sont importantes. La structure de ces fluoroionophores permet d'avoir d'une part de bonnes fonctions complexantes grâce aux oxydes de phosphine et, d'autre part, une absorbance et un rendement quantique de fluorescence importants avec les fluorophores phénylacétylène. Ces paramètres sont très prometteurs pour pouvoir sensibiliser les ions lanthanides.

La luminescence du cation Eu^{3+} a été observée avec le ligand **DPPEOc**. Les propriétés du complexe sont intéressantes avec un rendement quantique d'émission de l'euporium de 1% et une durée de vie longue de 3 ms. Les études d'absorption transitoire et de fluorescence résolue dans le temps ont permis de confirmer l'existence du transfert d'énergie de l'état triplet du ligand vers un état émissif de l'euporium ($^5\text{D}_1$) avec une constante de temps de 0,5 μs . Le transfert d'énergie à partir de l'état singulet excité du ligand peut être également possible. Une conversion interne entre les états émissifs ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$) de l'euporium a alors lieu avec une constante de transfert d'une dizaine de μs . Une durée de vie très courte de l'état singulet excité du ligand a été mise en évidence lors de la complexation avec l'euporium, ce qui montre un processus de désexcitation très rapide (transfert d'énergie ou transfert d'électron). Les potentiels d'oxydation et de réduction du ligand et du métal montrent qu'un transfert d'électron de l'état excité du ligand vers le métal peut avoir lieu.

Emettant à une longueur d'onde plus élevée, les ligands comportant des "bâtonnets" longs permettent la sensibilisation des lanthanides émettant dans le proche infrarouge (Nd^{3+} , Yb^{3+}). Les rendements quantiques de luminescence de ces lanthanides sont comparables avec d'autres complexes étudiés dans la littérature. Ceci montre un transfert d'énergie efficace entre les ligands d'oxyde de phosphine avec les ions terres rares.

Références bibliographiques

- [1] E. Reichstein, Y. Shami, M. Ramjeesingh and E. P. Diamandis, "*Laser-excited time-resolved solid-phase fluoroimmunoassays with the new europium chelate 4,7-bis(chlorosulphophenyl)-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid as label*", Anal. Chem., **1988**, 60, 1069-1074.
- [2] D. Parker, "*Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions*", Coord. Chem. Rev., **2000**, 205, 109-130.
- [3] O. Reany, T. Gunnlaugsson and D. Parker, "*Selective signalling of zinc ions by modulation of terbium luminescence*", Chem. Commun., **2000**, 473-474.
- [4] N. Sabbatini, M. Guardigli and J.-M. Lehn, "*Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices*", Coord. Chem. Rev., **1993**, 123, 201-228.
- [5] F. S. Richardson, "*Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems*", Chem. Rev., **1982**, 82, 541-552.
- [6] S. I. Weissman, "*Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium*", J. Chem. Phys., **1942**, 10, 214-217.
- [7] R. E. Whan and G. A. Crosby, "*Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates*", J. Molecul. Spectros., **1962**, 8, 315-327.
- [8] M. Kleinerman, "*Energy Migration in Lanthanide Chelates*", J. Chem. Phys., **1969**, 51, 2370-2381.
- [9] J. Kido and Y. Okamoto, "*Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials*", Chem. Rev., **2002**, 102, 2357-2368.
- [10] M. L. Bhaumik and M. A. El-Sayed, "*Mechanism and Rate of the Intramolecular Energy Transfer Process in Rare-Earth Chelates*", J. Chem. Phys., **1965**, 42, 787-788.
- [11] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson and J. C. Caris, "*Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes*", J. Am. Chem. Soc., **1964**, 86, 5117-5125.
- [12] J. Zhang, P. D. Badger, S. J. Geib and a. S. Petoud, "*Sensitization of Near-Infrared-Emitting Lanthanide Cations in Solution by Tropolonate Ligands*", Angew. Chem. Int. Ed., **2005**, 44, 2508-2512.
- [13] R. V. Deun, P. Nockemann, P. Fias, K. V. Hecke, L. V. Meervelt and K. Binnemans, "*Visible light sensitisation of europium(III) luminescence in a 9-hydroxyphenal-1-one complex*", Chem. Commun., **2005**, 590 - 592.
- [14] N. Sabbatini, A. Mecati, M. Guardigli, V. Balzani, J.-M. Lehn, R. Ziessel and R. Ungaro, "*Lanthanide luminescence in supramolecular species*", J. Lumin., **1991**, 48 & 49, 463-468.
- [15] L. Charbonniere, R. Ziessel, M. Guardigli, A. Roda, N. Sabbatini and M. Cesario, "*Lanthanide Tags for Time-Resolved Luminescence Microscopy Displaying Improved Stability and Optical Properties*", J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 2436-2437.
- [16] A. Dadabhoy, S. Faunlker and P. G. Sammes, "*Long wavelength sensitizers for europium (III) luminescence based on acridone derivative*", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **2002**, 348-357.
- [17] B. Coupez, C. Boehme and G. Wipff, "*Interaction of bifunctional carbonyl and phosphoryl ligands with M³⁺ lanthanide cations: how strong is the bidentate effect? The role of ligand size and counterions investigated by quantum mechanics*", Phys. Chem. Chem. Phys., **2002**, 4, 5716 - 5729.
- [18] F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, J. F. Dozol, C. Grüttner, R. A. Jakobi, D. Kraft, O. Mauprivez, H. Rouquette, M. J. Schwing-Weill, N. Simon and W. Vogt, "*Calixarenes with diphenylphosphoryl acetamide function at the upper rim. A new class of highly*

- efficient extractants for lanthanides and actinides*", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1996**, 1175-1182.
- [19] F. Arnaud-Neu, J. K. Browne, D. Byrne, D. J. Marrs, M. A. McKerverey, P. O'Hagan, M. J. Schwing-Weill and A. Walker, "*Extraction and Complexation of Alkali, Alkaline Earth, and F-Element Cation by Calixaryl Phosphine Oxides*", Chem. Eur. J., **1999**, 5, 175-186.
- [20] S. Barbosa, A. G. Carrera, S. E. Matthews, F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, J. F. Dozol, H. Rouquette and M. J. Schwing-Weill, "*Calix[4]arenes with CMPO functions at the narrow rim. Synthesis and extraction properties*", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1999**, 719-723.
- [21] N. Sabhatini, M. Guardigli, F. Bolletta, I. Manet and R. Ziessel, "*Luminescent Eu³⁺ and Tb³⁺ Complexes of a Branched Macrocyclic Ligand Incorporating 2,2'-Bipyridine in the Macrocycle and Phosphinate Esters in the Side Arms*", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1994**, 33, 1501-1503.
- [22] L. J. Charbonniere, R. Ziessel, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, C. Boehme and G. Wipff, "*Luminescent Lanthanide Complexes of a Bis-bipyridine-phosphine-oxide Ligand as Tools for Anion Detection*", J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124, 7779-7788.
- [23] M. Pietraszkiewicz, A. Klonkowski, K. Staniszewski, J. Karpiuk and S. Bianketti, "*Novel phosphin oxide-bearing ligands and their photoluminescent complexes: Spectroscopic studies*", J. Alloys Compd., **2004**, 380, 241-247.
- [24] Y. Hasegawa, M. Yarnarnuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai and S. Yanagida, "*Luminescent Polymer Containing the Eu(III) Complex Having Fast Radiation Rate and High Emission Quantum Efficiency*", J. Phys. Chem. A, **2003**, 107, 1697-1702.
- [25] H. Xin, F. Y. Li, M. Shi, Z. Q. Bian and C. H. Huang, "*Efficient Electroluminescence from a New Terbium Complex*", J. Am. Chem. Soc., **2003**, 125, 7166-7167.
- [26] A. M. J. Lees and A. W. G. Platt, "*Complexes of Lanthanide Nitrates with Bis(diphenylphosphino)methane Dioxide*", Inorg. Chem., **2003**, 42, 4673-4679.
- [27] X. Gan, B. M. Rapko, E. N. Duesler, I. Binyamin, R. T. Paine and B. P. Hay, "*The synthesis and lanthanide coordination chemistry of 2,6-bis[(dicyclohexyl)phosphinomethyl]pyridine N,P,P'-trioxide: The crystal structure of 2,6-bis[(dicyclohexyl)phosphinomethyl] pyridine N,P,P'-trioxide erbium(III) nitrate*", Polyhedron, **2005**, 24, 469-474.
- [28] S. W. Maggennis, S. Parsons, A. Corval, J. D. Woollins and Z. Pikramenou, "*Imidodiphosphinate ligands as antennae units in luminescent lanthanide complexes*", Chem. Commun., **1999**, 61-62.
- [29] G. Mancino, A. J. Ferguson, A. Beeby, N. J. Long and T. S. Jones, "*Dramatic Increases in the Lifetime of the Er³⁺ Ion in a Molecular Complex Using a Perfluorinated Imidodiphosphinate Sensitizing Ligand*", J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 524-525.
- [30] E. B. van der Tol, H. J. Ramesdonk, J. W. Verhoeven, F. J. Steemers, E. G. Kerver, W. Verboom and D. N. Reinhoudt, "*Tetraazatriphenylenes as Extremely Efficient Antenna Chromophores for Luminescent Lanthanide Ions*", Chem. Eur. J., **1998**, 4, 2315-2323.
- [31] S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, P. G. B. Oude Alink, F. C. J. M. van Veggel and M. H. V. Werts, "*Synergistic Complexation of Eu³⁺ by a Polydentate Ligand and a Bidentate Antenna to Obtain Ternary Complexes with High Luminescence Quantum Yields*", J. Phys. Chem. A, **2002**, 106, 3681-3689.
- [32] V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka and F. Vogtle, "*Luminescent Lanthanide Ions Hosted in a Fluorescent Polylysine Dendrimer. Antenna-Like Sensitization of Visible and Near-Infrared Emission*", J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124, 6461-6468.

- [33] S. Tobita, M. Arakawa and I. Tanaka, "*The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S1 \rightarrow T1$ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate*", J. Phys. Chem., **1985**, 89, 5649-5654.
- [34] S. Tobita, M. Arakawa and I. Tanaka, "*Electronic relaxation processes of rare earth chelates of benzoyltrifluoroacetone*", J. Phys. Chem., **1984**, 88, 2697-2702.
- [35] G. A. Hebbink, S. I. Klink, L. Grave, P. G. B. O. Alink and F. C. J. M. van Veggel, "*Singlet Energy Transfer as the Main Pathway in the Sensitization of Near-Infrared Nd^{3+} Luminescence by Dansyl and Lissamine Dyes*", ChemPhysChem, **2002**, 3, 1014-1018.
- [36] T. Yamada, S. Shinoda and H. Tsukube, "*Anion sensing with luminescent lanthanide complexes of tris(2-pyridylmethyl)amines: Pronounced effects of lanthanide center and ligand chirality on anion selectivity and sensitivity.*" Chem. Commun., **2002**, 1218 - 1219.
- [37] M. H. V. Werts, R. H. Woudenberg, P. G. Emmerink, R. van Gassel, J. W. Hofstraat and J. W. Verhoeven, "*A Near-Infrared Luminescent Label Based on Yb^{III} Ions and Its Application in a Fluoroimmunoassay*", Angew. Chem. Int. Ed., **2000**, 39, 4542-4544.
- [38] Y. Hasegawa, T. Ohkubo, K. Sogabe, Y. Kawamura, Y. Wada, N. Nakashima and S. Yanagida, "*Luminescence of Novel Neodymium Sulfonylaminato Complexes in Organic Media*", Angew. Chem. Int. Ed., **2000**, 39, 357-360.
- [39] Y. Hasegawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, J.-H. Kim, N. Nakashima and T. Yamanaka, "*Enhancement of luminescence of Nd^{3+} complexes with deuterated hexafluoroacetylacetonato ligands in organic solvent*", Chem. Phys. Lett., **1996**, 248, 8-12.
- [40] S. B. Meshkova, Z. M. Topilova, D. V. Bolshoy, S. V. Beltyukova, M. P. Tsvirko and V. Y. Venchikov, "*Quantim efficiency of the luminescence of ytterbium(III) β -diketonates*", Acta. Phys. Pol. A, **1999**, 95, 983 - 990.
- [41] R. F. Ziessel, U. G., L. Charbonnière, I. D., R. Scopelliti and J.-C. G. Bünzli, "*NIR Lanthanide Luminescence by Energy Transfer from Appended Terpyridine-Boradiazaindacene Dyes*", Chem. Eur. J., **2006**, 12, 5060-5067.
- [42] D. Imbert, S. Comby, A.-S. Chauvin and J.-C. G. Bünzli, "*Lanthanide 8-hydroxyquinoline-based podates with efficient emission in the NIR range*", Chem. Commun., **2005**, 1432-1434.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse avait pour objectif de concevoir, synthétiser et étudier de nouvelles architectures supramoléculaires à base de ligands phosphorés fluorescents dans la perspective de la réalisation de nouveaux matériaux optiques et de nouvelles sondes fluorescentes de métaux lourds.

Dans un premier temps, de nouveaux oxydes et sulfures de phosphine monodentes substitués par des groupements donneurs de type OMe et NMe₂ via des fonctions phénylacétylène conjuguées ont été réalisés (Schéma 1). La préparation des fluorophores a été effectuée par une synthèse en plusieurs étapes en utilisant le couplage de Sonogashira comme réaction clé. Les différents fluorophores ont été obtenus avec de bons rendements. Ces méthodologies de synthèse convergentes et efficaces pourraient être appliquées à la synthèse d'autres composés analogues.

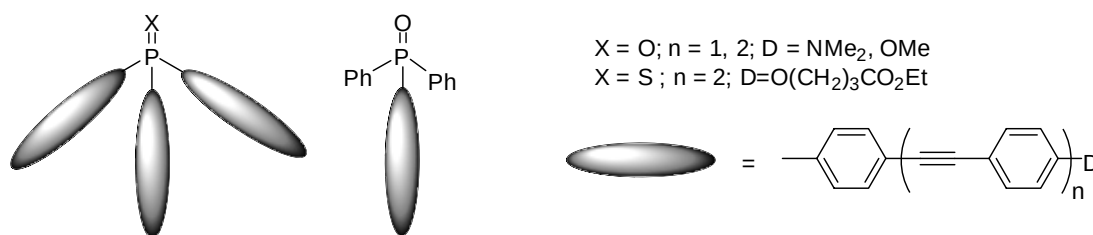


Schéma 1 : Monooxydes et monosulfures de phosphine fluorescents.

Ces fluorophores possèdent des rendements quantiques de fluorescence élevés ainsi qu'un caractère de transfert de charge efficace à l'état excité. La similitude entre les propriétés photophysiques des molécules contenant trois bras fluorescents (**PO3**, **PN3**) et celles à un seul (**PO1**, **PN1**) montre que les trois "bâtonnets" dans les composés **PO3** et **PN3** sont indépendants et que l'état excité est localisé sur un seul des trois bras fluorescents. Une étude complète des propriétés en optique non linéaire des oxydes de phosphine, y compris les mesures expérimentales et les calculs de modélisation moléculaire, a été effectuée. Ces molécules présentent des valeurs moyennes de l'hyperpolarisabilité du deuxième ordre avec une bonne transparence dans la région visible. Les mesures de fluorescence par absorption à deux photons (ADP) ont mis en évidence des valeurs significatives de la section efficace d'ADP des oxydes de phosphine. Des études similaires en absorption à deux photons sont envisagées pour les sulfures de phosphine afin de comparer ces deux systèmes phosphorés. D'autre part, il pourrait être intéressant de tirer profit de l'affinité importante de l'atome du soufre vis-à-vis de l'or et d'étudier la propriété luminescente des nanoparticules d'or en présence des sulfures de phosphine.

La deuxième partie de notre travail a concerné la synthèse, l'étude des propriétés photophysiques et complexantes des ligands bidentes d'oxydes et de sulfures de phosphine en

vue de la détection des métaux lourds polluants. La synthèse de 8 nouvelles molécules de type oxydes et sulfures de phosphine a été effectuée selon des méthodologies générales et convergentes (Schéma 2).

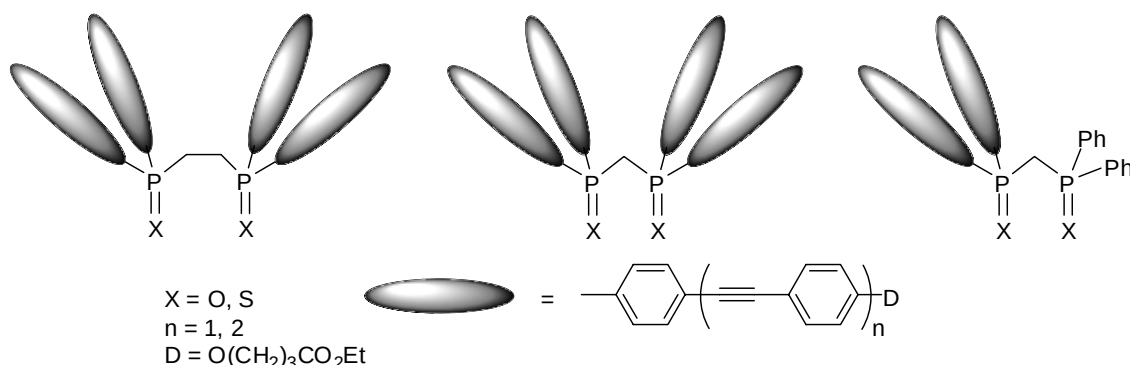


Schéma 2 : Ligands bidentes de type oxydes et sulfures de phosphine fluorescents.

Les ligands préparés présentent des propriétés photophysiques intéressantes comme les fluorophores monodentes : des coefficients d'absorption molaire et des rendements quantiques de fluorescence importants, un transfert de charge efficace à l'état excité. Les ligands dissymétriques (**POPO** et **PSPO**) se comportent comme les oxydes et les sulfures de phosphine monodentes, où l'interaction entre les "bâtonnets" fluorescents est très faible ou négligeable. En revanche, les études photophysiques ont mis en évidence des interactions entre les bâtonnets des ligands symétriques, avec un élargissement des spectres de fluorescence ainsi que la présence de plusieurs composantes dans les déclinés de fluorescence.

La complexation des ligands de type oxyde de phosphine avec le plomb et le cadmium induit un large déplacement bathochrome des spectres de fluorescence, ce qui est dû au renforcement du transfert de charge lors de l'interaction avec les cations. La caractérisation par absorption à deux photons du ligand et des complexes a montré une exaltation de la section efficace des complexes du fait de la modification des propriétés de transfert de charge. Ces résultats offrent de nouvelles perspectives pour des sondes de fluorescence par absorption à deux photons pour des applications en biologie. La sélectivité et la solubilité dans l'eau restent des points à améliorer pour ces systèmes. La saponification des fonctions esters des ligands n'a pas pour le moment permis d'avoir une meilleure solubilité dans les solvants polaires. Des modifications de structure seront donc nécessaires pour rendre ces ligands plus solubles. Nous pouvons envisager par exemple d'introduire des fonctions d'oxyde de phosphine fluorescentes dans des entités hydrosolubles (Schéma 3).

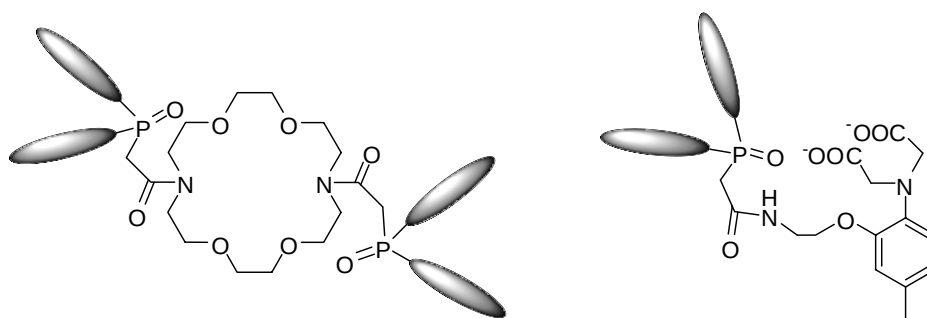


Schéma 3 : Fluoroionophores envisagés pour la détection de métaux lourds.

Les sulfures de phosphine présentent un déplacement bathochrome en absorption et une extinction de la fluorescence lors de la présence du mercure. La sélectivité et la sensibilité de ces ligands sont très intéressantes dans un milieu partiellement aqueux ($\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$). En particulier, le ligand **DPPEsc** a permis d'atteindre une limite de détection de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui est bien en dessous de la concentration actuelle admissible du mercure au niveau mondial. Ces ligands pourront être incorporés dans un système de microfluidique afin de détecter le mercure dans un milieu réel.

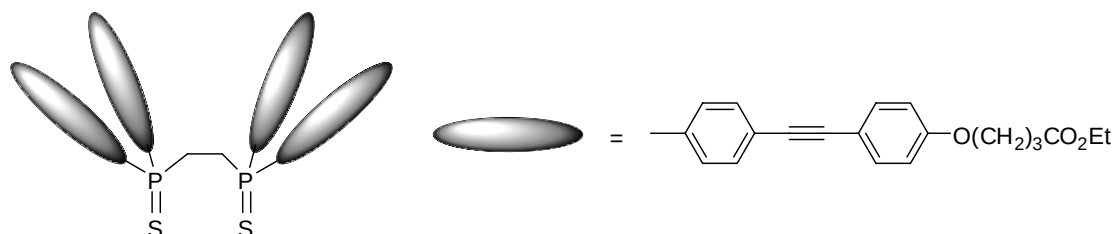


Schéma 4 : Ligand DPPEsc

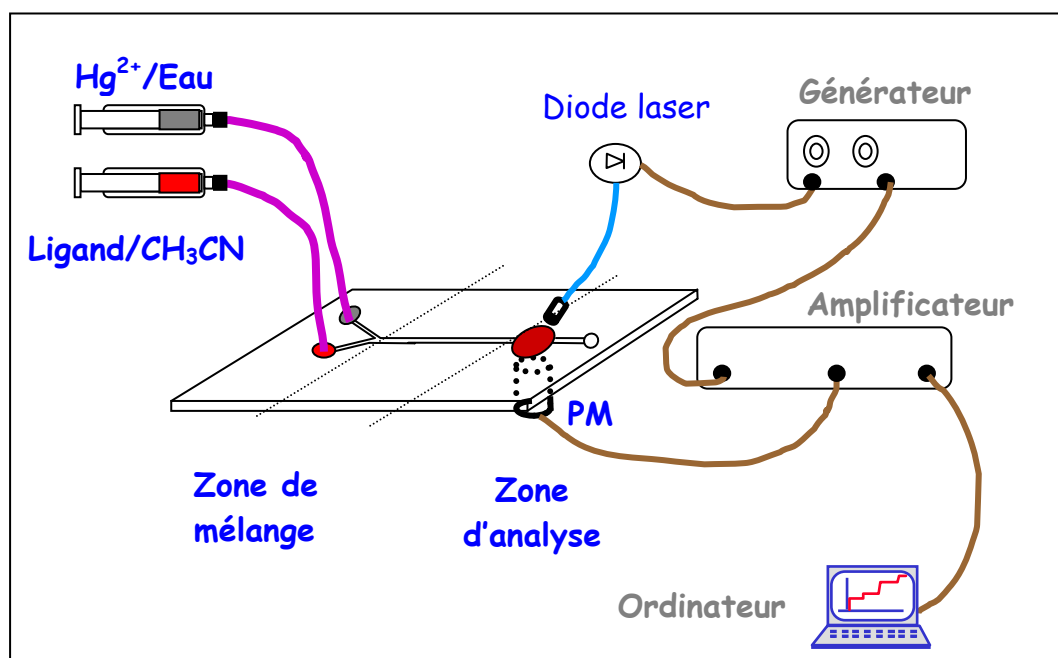


Schéma 5 : Système microfluidique pour la détection de cations.

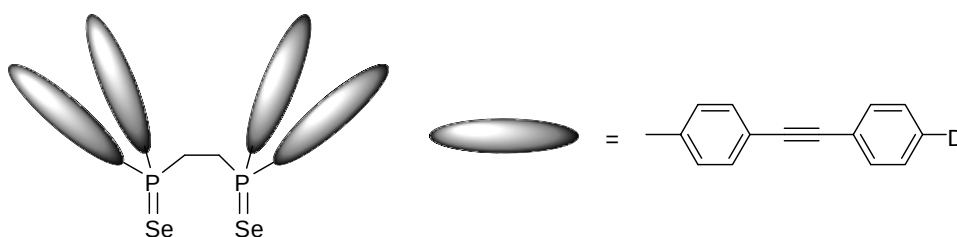


Schéma 6 : Nouveau ligand à base de séléniure de phosphine.

Avec la même méthodologie de synthèse, nous pouvons également envisager de préparer une autre famille analogue (Schéma 6) en remplaçant le groupement $\text{P}=\text{S}$ par le groupement

P=Se. Cette nouvelle série, possédant une fonction complexante différente, pourrait être intéressante en vue de la détection de métaux lourds.

Enfin, les ligands de type oxydes de phosphine ont été utilisés pour la sensibilisation des terres rares du fait de la bonne affinité de la fonction P=O vis-à-vis des ions lanthanides. Une émission caractéristique de l'ion europium a été observée dans le complexe avec le ligand comportant des chaînes courtes (**DPPEOc**). Les études photophysiques ont permis de confirmer un transfert d'énergie de l'état triplet du ligand vers l'ion europium. Le rendement quantique d'émission d'euporium est de 1% et la durée de vie du complexe est longue (3 ms). Les ligands bidentes à base d'oxyde de phosphine montrent également une sensibilisation efficace des ions lanthanides émettant dans le proche infrarouge. Les rendements quantiques d'émission des ions Nd(III) et Yb(III) dans les complexes avec ces ligands sont importants par rapport à d'autres systèmes étudiés dans la littérature. Par ailleurs, vu le nombre de coordination important des ions lanthanides, il est envisageable d'incorporer ces oxydes de phosphine dans des structures encapsulantes (Schéma 7) afin d'éviter les désexcitations non radiatives avec des molécules de solvant. D'autre part, cela pourrait améliorer la solubilité relativement faible des fonctions phénylacétylènes pour utiliser ces complexes dans des milieux aqueux.

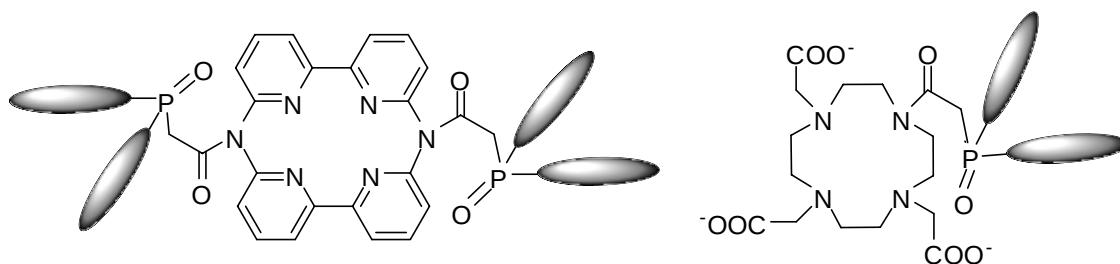


Schéma 7 : Molécules envisagées pour la sensibilisation des lanthanides.

Partie expérimentale

IV.1 SYNTHÈSE

IV.1.1 Généralités

- *Solvants et chromatographies*

Les solvants utilisés lors des synthèses sont de qualités commerciales, analytiques ou anhydres, disponibles chez Aldrich ou SDS. Les solvants THF et toluène ont été distillés sous argon en présence de sodium/benzophénone. Le dichlorométhane, le triéthylamine ont été distillés sur hydruure de calcium.

Les chromatographies sur couches minces (CCM) sont réalisées sur des plaques de gel de silice 60 F250 d'épaisseur 0,2 mm supporté sur aluminium commercialisées par SDS. Les purifications par chromatographie flash sur colonne sont réalisées avec du gel de silice Merck 60 (0,040-0,063 mm)

- *Spectres RMN*

Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 MHz AC300. Les spectres RMN du phosphore (^{31}P) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 400 MHz ARX400. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm). Le solvant utilisé est le chloroforme- d (CDCl_3) dont le singulet est égal à 7,26 ppm pour les spectres RMN ^1H et le triplet égal à 76,90 ppm pour les spectres RMN ^{13}C .

- *Analyses élémentaires, spectroscopie de masse et points de fusion*

Les analyses élémentaires et les spectres de masse ont été effectués à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et au Service Central d'Analyse du Département d'Analyse Élémentaire du CNRS à l'I.C.S.N, Gif sur Yvette.

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un banc Kofler.

IV.1.2 Protocoles de synthèse

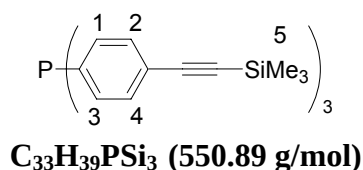
Les modes opératoires des produits synthétisés pour chaque chapitre sont rédigés en anglais. Certains composés utilisés pour les deux chapitres seront notés.

IV.1.2.1 General experimental procedure for Sonogashira reactions

To a solution of the substrates in a mixture of toluene and triethylamine was added CuI (6 mol %) and Pd(PPh₃)₄ (3 mol%). The resulting mixture was heated for 24 hours at 50°C, then cooled to room temperature and concentrated under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography.

IV.1.2.2 Syntheses of mono phosphane oxides and mono phosphane sulfide

Tris-[4-(trimethylsilylethynyl)-phenyl]-phosphane 8



To a solution of activated magnesium (1g, 41.67 mmol, 1.1eq) in anhydrous tetrahydrofuran (12 ml) was cannulated a solution of 4-bromophenylacetylene-trimethylsilane (9.59 g, 37.87 mmol, 1 eq) in anhydrous tetrahydrofuran (20 ml). The resulting solution was refluxed for 1 hour, and then cooled to room temperature. Phosphorus trichloride (1.2 ml, 13.75 mmol) was added dropwise and the resulting solution was stirred at room temperature for 2 hours, quenched with saturated aqueous NH₄Cl solution, extracted with diethyl ether. The combined organic phases were dried (MgSO₄), filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel chromatography (cyclohexane / dichlorométhane 99 :1) to give 2.3 g of a white solide (30%).

F: 180 - 183°C

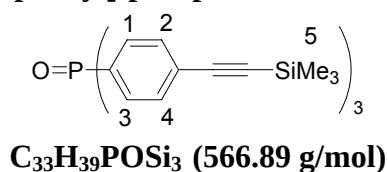
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 0.25 (s, 27H, H₅), 7.17 (dd, *J* = 7,6 Hz, 6H, H_{1,3}), 7.40 (m, 6H, H_{2,4})

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0 (9 CH₃), 95.9 (3 C_q), 104.5 (3 C_q), 123.8 (3 C_q ar.), 132.0 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 CH ar.), 132.4 (d, *J* = 19.6 Hz, 6 CH ar.), 137.0 (d, *J* = 12.2 Hz, 3 C_q ar.)

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = -5.2

Elemental analysis : calcd : C 71.95%; H 7.14%, found : C 72.34%, H 7.66%

Tris-[4-(trimethylsilylethynyl)-phenyl]-phosphane oxide



To a solution of diphenyl-4-[4-[(4-methoxyphenyl)-ethynyl]-phenylethynyl]-phenyl phosphane (2.64 g, 4.79 mmol) in a mixture of dichloromethane (20 mL) and methanol (20

mL) was added slowly hydrogen peroxide (20% solution, 1.2 mL). The resulting mixture was stirred at room temperature for 1 hour, then quenched with saturated aqueous NH_4Cl solution and extracted with dichloromethane. The combined organic phases were dried (MgSO_4), filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane / ethyl acetate 100 to 97 : 3) to give 2.2 g (82 %) of a white solid.

F: 255 - 258°C

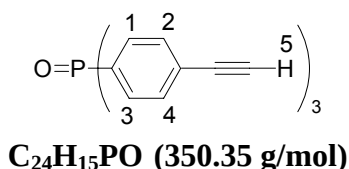
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 0.26 (s, 27H, H_5), 7.52 (s, 6H, $\text{H}_{2,4}$), 7.54 (d, $J = 4.3$ Hz, 6H, $\text{H}_{1,3}$)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = - 0.1 (9 CH_3), 98.0 (3 C_q), 103.8 (3 C_q), 127.3 (3 C_q ar.), 131.8 (d, $J = 104.3$ Hz, 3 C_q ar.), 131.9 (d, $J = 10.2$ Hz, 6 CH ar.), 132.0 (d, $J = 12.7$ Hz, 6 CH ar.)

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 28.3

Elemental analysis : calcd : C 69.92%, H 6.93%, found : C 69.80%, H 7.12%

Tris-[4-ethynylphenyl]-phosphane oxide **9**



To a solution of tris-[4-(trimethylsilylethynyl)-phenyl]-phosphane oxide (1.25 g, 2.21 mmol) in a mixture of dichloromethane (5 ml) and methanol (15 ml) was added potassium carbonate (305 mg, 2.21 mmol). The resulting mixture was stirred at room temperature for 30 minutes and extracted with dichloromethane. The combined organic phases were dried (MgSO_4), filtered and then concentrated under reduced pressure to give 814 mg of compound **9** as a white solid (100%).

F: 255 - 258°C

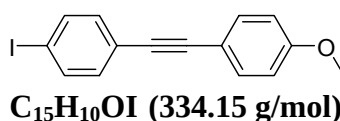
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 3.23 (s, 3H, H_5), 7.61 (m, 12H, $\text{H}_{1,2,3,4}$)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) 80.2 (3 C_q), 82.4 (3 C_q), 126.3 (3 C_q ar.), 131.8 (d, $J = 103.9$ Hz, 3 C-P), 131.9 (d, $J = 10.1$ Hz, 6 CH ar.), 132.2 (d, $J = 12.5$ Hz, 6 CH ar.)

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 28.8

MS (IC, NH_3 , m/z) : 351 ($\text{M}+\text{H}$)⁺, 368 ($\text{M}+\text{NH}_4$)⁺

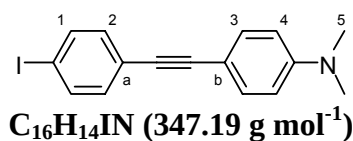
4-(4'-methoxyphenylethynyl)-iodobenzene **12**^[1]



According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of 4-methoxyphenylacetylene (1 ml, 7.7 mmol) and 1,4-diiodobenzène (7.7 g, 23.1 mmol) in a mixture of toluene (105 ml) and triethylamine (20 ml) with CuI (92 mg, 0.48 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (275 mg, 0.24 mmol), 2.14 g (83 %) of **12** was obtained as a white solid.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 3.83 (s, 3H), 6.87 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.67 (d, J = 8.6 Hz, 2H)

[4-(4-iodophenylethynyl)-phenyl]-dimethylamine **13**



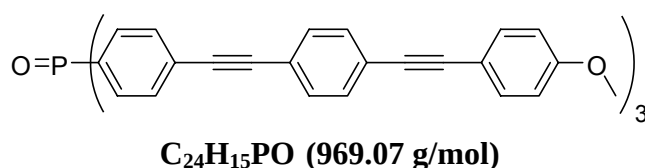
According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of 4-dimethylaminophenylacetylene (1 g, 6.9 mmol) and 1,4-diiodobenzène (6.8 g, 20.7 mmol) in a mixture of toluene (93 ml) and triethylamine (18 ml) with CuI (81.5 mg, 0.41 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (243 mg, 0.207 mmol), 1.72 g (72 %) of **13** was obtained as an yellow solid.

F: 177-180°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 3.00 (s, 6H, H₃), 6.65 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H₄), 7.22 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H₂), 7.40 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H₃), 7.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H₁)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 40.1 (2 C₅), 86.5 (1 C_q), 92.1 (1 C_I), 92.8 (1 C_q), 109.5 (1 C_b), 111.7 (2 C₄), 123.7 (1 C_a), 132.7 (2 C₂ et 2 C₃), 137.3 (2 C₁), 150.2 (1 C-N)

Tris-[4-[4-[(4-methoxyphenyl)-ethynyl]-phenylethynyl]-phenyl] phosphane oxide **PO3**



According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of 4-(4'-methoxyphenylethynyl)-iodobenzène (715 mg, 2.14 mmol) and phosphane oxide **9** (150 mg, 0.42 mmol) in a mixture of toluene (93 ml) and triethylamine (18 ml) with CuI (17 mg, 0.08 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (49 mg, 0.04 mmol), 310 mg (75 %) of **PO3** was obtained as a light yellow solid.

F: 231- 234°C

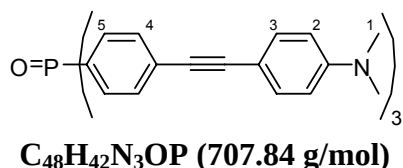
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 33.84 (s, 9H, CH₃), 6.89 (d, J = 7.6 Hz, 6H, Har), 7.40-7.70 (m, 30H, Har)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 55.2 (3 CH₃), 87.7 (3 Cq), 89.8 (3 Cq), 91.7 (3 Cq), 92.1 (3 Cq), 114.0 (6 CH ar.), 114.9 (3 Cq ar.), 121.8 (3 Cq ar.), 124.1 (6 Cqar.), 127.2 (3 Cq ar.), 131.3 (6 CH ar.), 131.5 (d, J = 9.9 Hz, 6 CH ar.), 131.6 (6 CH ar.), 131.7 (d, J = 86.9 Hz, 3 Cq ar.), 131.9 (d, J = 8.4 Hz, 6 CH ar.), 133.0 (6 CH ar.), 159.8 (3 CH ar.)

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 29.2

Elemental analysis : calcd : C 85.52%, H 4.71%, fnd C 85.35%, H 4.79%

Tris-[4-(4-dimethylaminophenylethynyl)-phenyl]-phosphane oxide PN32



According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of (4-iodophenyl)-dimethylamine (500 mg, 2 mmol) and phosphane oxide **9** (177 mg, 0.5 mmol) in a mixture of toluene (26 ml) and triethylamine (7 ml) with CuI (19 mg, 0.1 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (58 mg, 0.05 mmol), 261 mg (74 %) of **PN32** was obtained as a yellow solid.

F: >300°C

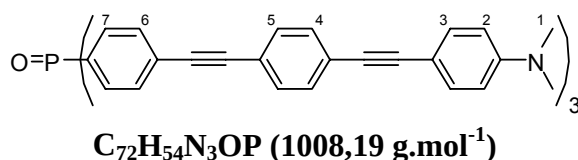
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 2.99 (s, 18H, H₁), 6.65 (d, J = 9 Hz, 6H, H₂), 7.40 (d, J = 9 Hz, 6H, H₃), 7.55-7.60 (m, 12H, H_{4,5})

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 40.3 (6 C₁), 87.3 (3 C_q), 89.8 (3 C_q), 92.4 (3 C_q), 93.3 (3 C_q), 109.7 (3 C_q), 111.9 (6 C₂), 121.4 (3 C_q), 124.9 (3 C_q), 127.5 (3 C_q), 131.3 (6 CH ar.), 131.7 (d, J = 103.9 Hz, 3 C-P), 131.7 (d, J = 9.9 Hz, 6 C₇), 131.7 (6 CH ar.), 132.1 (d, J = 9.8 Hz, 6 CH ar.), 132.9 (6 CH ar.), 150.4 (3 C-N)

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 28.8

MS (CI, NH₃): C₄₈H₄₂N₃OP, m/z : 709 [M+H]⁺

Tris-[4-[4-[(4-dimethylaminophenyl)-ethynyl]-phenylethynyl]-phenyl] phosphane oxide PN3



According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of **13** (600 mg, 1.75 mmol) and tris-(4-ethynylphenyl)-phosphane oxide **9** (121 mg, 0.35 mmol) in a mixture of toluene (20 ml) and triethylamine (4ml) with CuI (16 mg, 0.07

mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (44 mg, 0.035 mmol), 247 mg of **PN3** was obtained as a yellow solid (70%).

F: 245 - 248°C

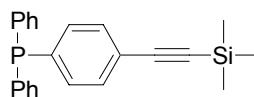
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 3.00 (s, 18H, H_1), 6.66 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H, H_2), 7.41 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H, H_3), 7.47-7.50 (m, 12H, $\text{H}_{4,5}$), 7.61-7.67 (m, 12H, $\text{H}_{6,7}$)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 40.3 (6 CH_3), 86.9, 94.1 (2C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 109.3 (3C), 111.9 (6CHar), 128.4 (3C), 130.8 (3C-P), 132.0 (6CHar), 133.1 (6CHar), 150.5 (3C-N).

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 28.2

Elemental analysis: calcd (%) for $\text{C}_{72}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{OP}$: C 85.77, H 5.40, N 4.17 ; found: C 85.69, H 5.66, N 4.16

Diphenyl-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-phosphane 16



$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{PSi}$ (358.49 g/mol)

To a solution of activated magnesium (400 mg, 16.5 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (4 ml) was cannulated a solution of 4-bromophenylacetylene-trimethylsilane (3.8 g, 15 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (14 ml). The resulting solution was reflux for 1 hour, and then cooled to room temperature. Diphenylphosphane chloride (2.45 ml, 13.6 mmol) was added dropwise and the resulting solution was stirred at room temperature for 2 hours, quenched with saturated aqueous NH_4Cl solution, extracted with diethyl ether. The combined organic phases were dried (MgSO_4), filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel chromatography (cyclohexane / dichlorométhane 99 :1 to 95:5) to give 2.49 g of **16** as white solide (51%).

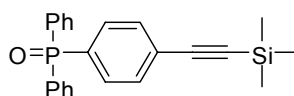
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 0.20 (s, 9H, CH_3), 7.15-7.38 (m, 14H, H_{ar})

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0 (3 CH_3), 95.5 (1 C_q), 104.8 (1 C_q), 123.8 (1 C_q ar.), 128.6 (d, $J = 7.0$ Hz, 4 CH ar.), 129.0 (s, 2 CH ar.), 131.9 (d, $J = 6.8$ Hz, 2 CH ar.), 133.3 (d, $J = 19.2$ Hz, 2 CH ar.), 133.8 (d, $J = 19.6$ Hz, 4 CH ar.), 136.6 (d, $J = 10.6$ Hz, 2 C_q ar.), 138.3 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 C_q ar.)

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = -5.2

MS (IC, NH_3 , m/z) : 359 ($\text{M}+\text{H}$)⁺

Diphenyl-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-phosphane oxide



$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{OPSi}$ (374.49 g/mol)

To a solution of **16** (836 mg, 2.34 mmol) in a mixture of dichloromethane (3 ml) and methanol (12 ml) was added slowly hydrogen peroxide (30% solution, 600 μ l). The resulting mixture was stirred at room temperature for 1 hour, then quenched with saturated aqueous NH_4Cl solution and extracted with dichloromethane. The combined organic phases were dried (MgSO_4), filtered and concentrated under vacuum to give 843 mg of a white solid (96%).

F: 137 - 139°C

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 0.25 (s, 9H, CH_3), 7.46-7.65 (m, 14H, H_{ar})

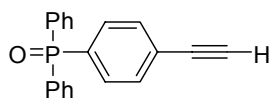
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0 (3 CH_3), 97.6, 104.0 (2C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 104.8 (1 C_q), 127 (C), 128.7 (4CHar), 131.9 (2CHar), 132.0 (2CHar), 132.2 (4CHar), 132.2 (2CHar), 132.4 (2C-P), 132.7 (C-P)

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 30.0

MS (IC, NH_3 , m/z) : 375 ($\text{M}+\text{H}$)⁺

ES HRMS: m/z : calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2\text{Na}$: 771.2404; found: 771.2413 [$2\text{M}+\text{Na}$]⁺

Diphenyl-(4-ethynyl-phenyl)-phosphane oxide **17**



$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OP}$ (302.31 g/mol)

To a solution of diphenyl-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-phosphane oxide (1.25 g, 2.21 mmol) in a mixture of dichloromethane (10 ml) and methanol (20 ml) was added potassium carbonate (300 mg, 2.17 mmol). The resulting mixture was stirred at room temperature for 2 hours, extracted with dichloromethane. The combined organic phases were dried (MgSO_4), filtered and concentrated under reduced pressure to give 602 mg of compound **17** as a white solid (92%).

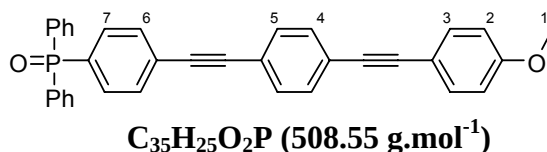
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 3.20 (s, 1H, $\text{H}_{\text{C}\equiv\text{CH}}$), 7.43-7.50 (m, 4H, H_{ar}), 7.53-7.69 (m, 10H, H_{ar})

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 79.9 (1 C_q), 82.6 (1 C_q), 125.9 (1 C_q), 126.9 (2 CH ar.), 128.6 (d, J = 12 Hz, 4 CH ar.), 131.9 (d, J = 9.4 Hz, 2 CH ar.), 132.0 (2 CH ar.), 132.1 (4 CH ar.), 132.1 (d, J = 104 Hz, 2 C_q), 133.1 (d, J = 102.7 Hz, 1 C_q)

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 28.7

MS (IC, NH_3 , m/z) : 359 ($\text{M}+\text{H}$)⁺

ES HRMS: m/z : calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OPNa}$: 325.0753; found: 325.0765 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺

Diphenyl-4-[4-[(4-methoxyphenyl)-ethynyl]-phenylethynyl]-phenyl phosphane oxide PO1

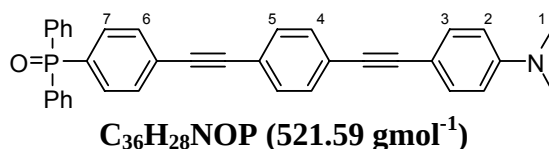
According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of 4-(4-methoxyphenylethynyl)-iodobenzene **12** (550 mg, 1.51 mmol) and phosphane oxide **17** (274 mg, 0.91 mmol) in a mixture of toluene (18 ml) and triethylamine (3 ml) with CuI (5.2 mg, 0.03 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (31 mg, 0.03 mmol), 384 mg of **PO1** was obtained as a light yellow solid (83%).

F: 217-220°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 3.,83 (s, 3H, H₁), 6.89 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H₂), 7.38-7.70 (m, 20H, H_{3,4,5,6,7})

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 55.4 (CH₃), 87.9 (C_q), 90.3 (C_q), 90.9 (C_q), 91.5 (C_q), 114.2 (2 CH ar.), 115.2 (2 C_q ar.), 122.6 (C_q ar.), 123.4 (C_q ar.), 123.7 (C_q ar.), 128.6 (2 CH ar.), 129.7 (2 CH ar.), 131.4 (2 CH ar.), 131.6 (d, 2 CH ar.), 131.7 (d, 2 CH ar.), 131.8 (2 CH ar.), 133.2 (2 CH ar.), 133.5 (d, 2 CH ar.), 133.9 (d, 4 CH ar.), 136.7 (2 C_q ar.), 159.9 (C_q ar.)

Elemental analysis: calcd (%) for C₃₅H₂₅O₂P: C 82.66, H 4.96 ; found: C 82.42, H 4.99

Diphenyl-4-[4-[(4-dimethylaminophenyl)-ethynyl]-phenylethynyl]-phenyl phosphane oxide PN1

According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of [4-(4-iodophenylethynyl)-phenyl]-dimethylamine **13** (527 mg, 1.51 mmol) and phosphane oxide **17** (100 mg, 0.33 mmol) in a mixture of toluene (18 mL) and triethylamine (4mL) with CuI (14 mg, 0.07 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (39 mg, 0.03 mmol), 316 mg of **PN1** was obtained as a yellow solid (67%)

F: 268-271°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 2.99 (s, 6H, H₁), 6.66 (d, *J* = 9 Hz, 2H, H₂), 7.40 (d, *J* = 9 Hz, 2H, H₃), 7.47-7.70 (m, 18H, H_{4,5,ar})

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 40.3 (2 C₁), 87.3 (1 C_q), 89.9 (1 C_q), 92.1 (1 C_q), 93.3 (1 C_q), 109.6 (1 C_q), 111.9 (2 C₂), 121.4 (1 C_q), 124.8 (1 C_q), 127.1 (1 C_q), 128.7 (d, *J* = 12.1 Hz, 4 CH ar.), 131.3 (2 CH ar.), 131.5 (d, *J* = 12.1 Hz, 2 CH ar.), 131.7 (2 CH ar.), 132.1

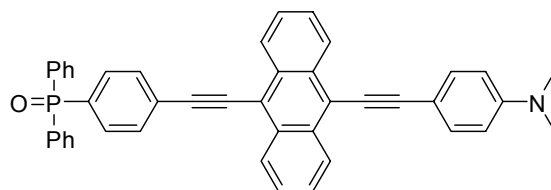
(2 CH ar.), 132.2 (2 CH ar.), 132.2 (d, $J = 9.9$ Hz, 4 CH ar.), 132.3 (d, $J = 103.9$ Hz, 2 C-P), 132.4 (d, $J = 100.8$ Hz, 1 C-P), 132.9 (2 C₃), 150.4 (1 C-N)

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 30.0

MS (CI, NH₃): C₄₈H₄₂N₃OP, m/z : 522[M+H]⁺

Elemental analysis: calcd (%) for C₃₆H₂₈NOP: C 82.90, H 5.41, N 2.69; found: C 82.88, H 5.45, N 2.65

Diphenyl-{4-[10-(4-dimethylaminophenylethynyl)-anthracen-9-ylethynyl]-phenyl}-phosphane oxide PNa



C₄₄H₃₂NOP (621.70 g·mol⁻¹)

According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of **18** (145 mg, 0.33 mmol) and phosphane oxide **17** (100 mg, 0.33 mmol) in a mixture of toluene (15 ml) and triethylamine (4ml) with CuI (1.91 mg, 0.01 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (12 mg, 0.01 mmol), 102 mg of **PNa** was obtained as an orange solid (50%).

F: > 300°C

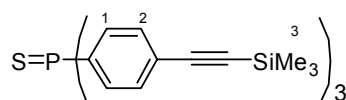
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 3.06 (s, 6H, CH₃), 6.76 (d, 2H, $J=8.8$ Hz, Har), 7.84-7.50 (m, 6H, Har), 8.73-8.61 (m, 4H, H_{1ar})

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) = 40.4(CH₃), 105.1, 102.0, 89.7, 85.0 (4C,C≡C), 110.1 (C), 112.1 (2CHar), 116.3 (C), 120.8 (C), 126.6 (2CHar), 127.0 (2CHar), 127.2 (2CHar), 127.5 (C), 127.8 (2CHar), 128.8 (4CHar), 131.6 (2CHar), 131.9 (2C), 132.2 (2C), 132.3 (4CHar), 132.4 (2C), 132.5 (2CHar), 132.6 (C), 133.1 (2CHar), 150.7 (C-N)

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 28.9

MS (CI, NH₃): C₄₄H₃₂NOP, m/z : 622 [M+H]⁺

Tri-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)phosphane sulfide 19



C₃₃H₃₉PSSi₃ (582.96 g/mol)

To a solution of tri-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)phosphane (500 mg, 0.91 mmol) in anhydrous toluene (20 mL) under argon was added quickly S₈ (29.1 mg, 0.91 mmol). The resulting mixture was stirred at 95°C for 6 hours, then cooled to room temperature and concentrated under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (cyclohexane / dichloromethane 1 : 1) to give 530 mg of a white solid (100%).

F: 195-197 °C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 0.26 (s, 27H, H₃), 7.63-7.48 (m, 12H, H_{1,2}).

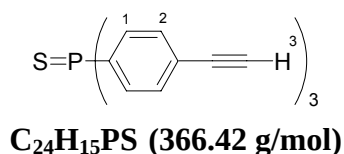
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0 (9 C₃), 98.1 (3 C_q), 103.8 (3 C_q), 127.0 (3 C_q ar.), 132.0 (6 CH ar.), 132.2 (6 CH ar.), 132.4 (d, *J* = 85,4 Hz, 3 C-P)

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 42.6

MS (CI, NH₃): C₃₃H₃₉PSSi₃, *m/z*: 583 [M+H]⁺

ES HRMS: *m/z*: calcd for C₃₃H₃₉PSSi₃: 605.1716; found: 605.1763 [M+Na]⁺

Tri-(4-ethynyl-phenyl)phosphane sulfide 20



To a solution of tri-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)phosphane sulfide (99.7 mg, 0.171 mmol) in a mixture of dichloromethane (2 ml) and methanol (2 ml) was added potassium carbonate (23.6 mg, 0.171 mmol). The resulting mixture was stirred at room temperature for 1 hour quenched with water and then extracted with dichloromethane. The combined organic layers were dried (MgSO₄), filtered and then concentrated under reduced pressure to give 53 mg of an yellow solid (85 %).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 3.20 (s, 3H, H₃), 7.56-7.52 (m, 6H, H_{ar}), 7.68-7.60 (m, 6H, H_{ar})

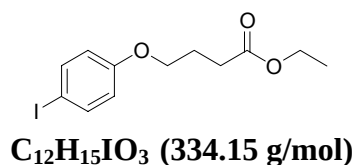
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 80.2 (3 C_q), 82.4 (3 C_q), 126.3 (3 C_q ar), 132.0 (d, *J* = 11.5 Hz, 6 C₂), 132.2 (d, *J* = 13.2 Hz, 6 C₁), 132.7 (d, *J* = 85 Hz, 3 C-P)

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 42.6

MS (CI, NH₃): C₂₄H₁₅PS, *m/z*: 367 [M+H]⁺

ES HRMS: *m/z*: calcd for C₂₄H₁₅PS [M+H]⁺ 367.0710, found: 367.0693

Ethyl 4-(4-Iodo-phenoxy)-butyrate 23



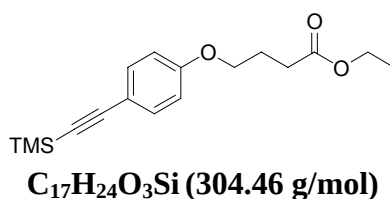
To a solution of 4-iodophenol (4g, 18.16mmol) in acetone (40 mL), K₂CO₃ (5g, 36 mmol) was added and the mixture was stirred at r.t. for 1h. The ethyl 4-bromobutyrate (5.2 mL, 36 mmol) is the added and the mixture was refluxed for 20h. 50 ml of CH₂Cl₂ and 40 ml of water were added. After extraction, drying (Na₂SO₄), filtration, volatiles were evaporated. The crude mixture was distilled to remove the ethyl 4-bromobutyrate under reduced pressure at

110°C for 4h. The resulted colourless oil was then evaporated under reduced pressure to afford 5.4 g (89%) of the desired ethyl 4-(4-Iodo-phenoxy)-butyrate **23**.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 1.13 (3H, t, J = 7.1 Hz), 1.97 (2H, m, J = 6.4 Hz), 2.37 (2H, t, J = 6.8 Hz), 3.84 (2H, t, J = 6.0 Hz), 4.02 (2H, q, J = 7.1 Hz), 6.54 (2H, d, J = 9.1 Hz), 7.41 (2H, d, J = 9.1Hz)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 14.2, 24.5, 30.7, 60.5, 82.7, 138.2, 158.7, 173.0

Ethyl 4-(4-Trimethylsilanylethynyl-phenoxy)-butyrate

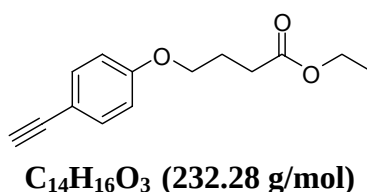


A solution of ethyl 4-(4-iodo-phenoxy)-butyrate **23** (2.59 g, 7.76 mmol) in distilled NEt₃ (3 mL) and anhydrous THF (20 mL) was degassed with argon. Then PdCl₂(PPh₃)₂ (272 mg, 5%) and CuI (147 mg, 5%) were added quickly to the reaction mixture, then the trimethylsilylacetylene (1.645 mL, 11.64 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for 24h. The resulting crude mixture was washed with a saturated aqueous NH₄Cl solution (20 mL) and extracted with dichloromethane (30 mL). After drying (Na₂SO₄), filtration and evaporation of volatiles, the crude mixture was purified by flash chromatography (eluant : cyclohexane – AcOEt : 95/5) to afford the desired ethyl 4-(4-trimethylsilanylethynyl-phenoxy)-butyrate (96%, 2.29 g) as a yellow oil.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 0.23 (9H, s), 1.25 (3H, t, J = 7.2 Hz), 2.01 (2H, m), 2.49 (2H, t, J = 7.4 Hz), 3.98 (2H, t, J = 6.0 Hz), 4.15 (2H, q, J = 7.2 Hz), 6.78 (2H, d, J = 9 Hz), 7.38 (2H, d, J = 9 Hz)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 14.2, 24.5, 30.7, 60.4, 66.7, 105.1, 115.2, 133.3, 158.9, 173.1

Ethyl 4-(4-ethynyl-phenoxy)-butyrate **24**



To a solution of ethyl 4-(4-trimethylsilanylethynyl-phenoxy)-butyrate (2.26 g, 7.4 mmol) in EtOH (20 mL) and dichloromethane (8 mL), K₂CO₃ (1.1 g, 8.1 mmol) was added. The reaction mixture was heated for 48h at 50°C. The crude mixture was then quenched at r.t. with water (30 mL) and saturated aqueous NH₄Cl (15 mL) and extracted with dichloromethane (30-40 mL).

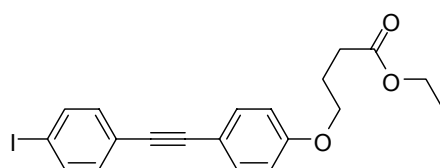
After drying (Na_2SO_4) and filtration, the crude oil was purified by flash chromatography (eluant: cyclohexane- CH_2Cl_2 : 3/1 to cyclohexane- CH_2Cl_2 : 1/1) to afford the desired ethyl 4-(4-ethynyl-phenoxy)-butyrate (780 mg, 45%) as a pale yellow oil.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 1.25 (3H, t, 7.2 Hz), 2.10 (2H, m), 2.50 (2H, t, J = 7.4 Hz), 2.99 (1H, s), 4.00 (2H, t, J = 6.0 Hz), 4.14 (2H, q, J = 7.1 Hz), 6.82 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.42 (2H, d, J = 8.8 Hz)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 15.9, 26.2, 32.4, 68.4, 77.5, 85.3, 115.8, 116.1, 135.2, 160.9, 174.8

HRMS (MALDI) Calcd for : $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 255.0992, found: 255.0990

Ethyl 4-[4-(4-Iodo-phenylethynyl)-phenoxy]-butyrate **21**



$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{IO}_3$ (434.27 g/mol)

According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of ethyl 4-(4-ethynyl-phenoxy)-butyrate (780 mg, 3.36 mmol) and 1,4-diiodobenzene (3.3g, 10 mmol) in anhydrous toluene 40 mL and NEt_3 (12 mL) under argon $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (194 mg, 0.168 mmol) and CuI (32 mg, 0.168 mg), 757 mg of **21** was obtained as a white solid (51%).

F: 99-111°C

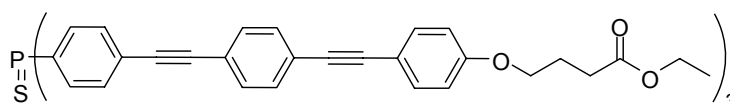
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 1.25 (3H, t, J = 7.2 Hz), 2.14 (2H, m), 2.51 (2H, t, J = 7.2 Hz), 4.03 (2H, t, J = 6.3 Hz), 4.15 (2H, q, J = 7.2 Hz), 6.85 (2H, d, J = 8.0 Hz), 7.23 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.44 (2H, d, J = 7.9 Hz), 7.68 (2H, d, J = 8.7 Hz)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 14.2, 24.5, 30.7, 66.8, 87.2, 93.6, 114.5, 115.0, 123.1, 133.1, 137.4, 159.1, 173.1

Elemental Analysis : calcd (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{IO}_3$: C 55.31, H 4.41; found: C 5.74, H = 4.70

HRMS (MALDI) Calcd for : $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{IO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 457.0277, found: 457.0289

Tri-4-[ethyl 4-(4-di(phenylene ethynylene)-phenoxy)butyrate]phosphane sulfide **PS3**



$\text{C}_{84}\text{H}_{69}\text{O}_9\text{PS}$ (1285.48 g/mol)

According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of phosphane sulfide **20** (50 mg, 0.14 mmol) and **21** (385 mg, 0.88 mmol) in toluene

(5 ml) and NEt_3 (1.5 ml) with $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (8 mg, 0.007 mmol) and CuI (2 mg, 0.007 mmol), 115 mg of **PS3** was obtained as a white solid (64%).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 1.26 (t, J = 7.2 Hz, 9H), 2.14 (m, 6H), 2.52 (t, J = 7.32 Hz, 6H), 4.03 (t, J = 6.1 Hz, 6H), 4.15 (q, J = 7.2 Hz, 6H), 6.85-6.88 (dd, J = 6.9 Hz and 2 Hz, 6H), 7.43 -7.53 (m, 18H), 7.58 -7.62 (m, 6H), 7.67-7.74 (m, 6H)

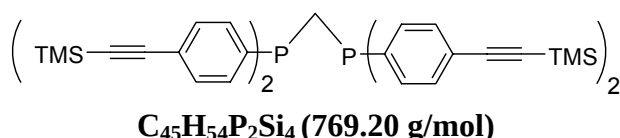
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 14.2, 24.5, 30.7, 60.5, 66.8, 87.8, 89.9, 91.8, 92.2, 114.6, 115.0, 121.9, 124.2, 126.9, 131.4, 131.5, 132.2, 133.1, 159.1, 173.1

Elemental Analysis : calcd (%) for $\text{C}_{84}\text{H}_{69}\text{O}_9\text{PS}$: C = 78.48, H = 5.41; found C 77.87, H = 5.57

HRMS (MALDI) Calcd for : $\text{C}_{84}\text{H}_{69}\text{O}_9\text{PS}$ $[\text{M}]^+$ 1285.4472, found: 1285.4525

IV.1.2.3 Syntheses of bidentate ligands of phosphane oxide and phosphane sulfide

Bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphanomethane **51**



To 485 mg (20.24 mmol) of activated Mg under argon, a solution of (4-bromophenylethynyl)trimethylsilane (4.659 g, 18.4 mmol) in anhydrous THF (12.5 ml) was added in one portion. The mixture was then heated at 55°C for 2h and then canulated to a solution of DPPMCl_4 in anhydrous THF (12.5 mL) at 0°C . The reaction mixture was stirred at 0°C for 30 minutes and then for 18h at room temperature. The reaction was then quenched with saturated aqueous NH_4Cl solution (10 ml) and water (10 ml). After extraction, drying (Na_2SO_4), and filtration, the volatiles were evaporated and the crude oil purified by flash chromatography (Eluant : CH_2Cl_2 – Cyclohexane : 1/9 to CH_2Cl_2 – Cyclohexane : 1/1) to afford the corresponding **51** as a white solid (1.22 g, 35%).

F: $92\text{--}95^\circ\text{C}$

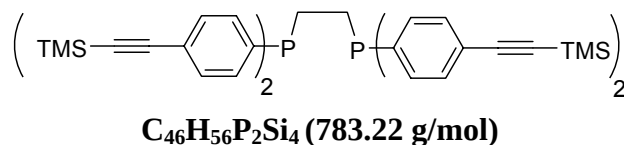
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 0.25 (36H, s), 2.73 (2H, s), 7.30 (16H, m)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 27.8, 95.7, 104.6, 123.8, 131.8, 132.6, 132.8, 139.0

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = -21.6

MS: $\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_4$, m/z : 769 $[\text{M}+\text{H}]^+$

Elemental Analysis : Calcd (%) for $\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_4$: C 70.27, H 7.08; found C 70.36, H 7.44

1,2-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphanoethane 52

According to the experimental procedure to prepare **51** and starting from the solution of (4-bromophenylethynyl)trimethylsilane **50** (2.18 g, 8.62 mmol), the activated Mg under argon (230 mg, 9.48 mmol) and a solution of DPPECl₄ in anhydrous THF, 424 mg of **52** was obtained as a pale yellow solid (26 %).

F: 202-205°C

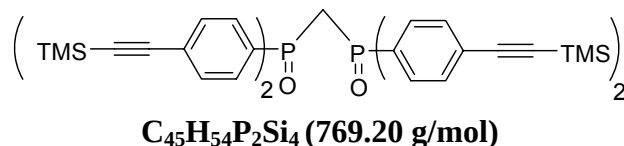
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 0.24 (36H, s), 1.98 (4H, t, J = 4.1Hz), 7.18 (8h, m), 7.37 (8H, dd, J = 0.5 and 8 Hz)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 23.7, 95.7, 104.6, 123.7, 131.9, 132.4, 132.5, 132.6, 138.4

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = -12.0

MS: C₄₆H₅₆P₂Si₄, *m/z*: 783 [M+H]⁺

HRMS (TOF MALDI) Calcd for C₄₆H₅₆P₂Si₄ [M⁺] 783.3007, found 783.3004

Methylene bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphane oxide 53

To a solution of bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphanomethane **51** (1.18 g, 1.53 mmol) in dichloromethane (5 ml) and methanol (10 ml), 1.06 mL of H₂O₂ (30%) were added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4h. H₂O₂ in excess was then neutralized with aqueous Na₂SO₃ solution (15 mL) and 20 mL of AcOEt were added. After phases separation and drying of the organic layer and filtration, the volatiles were evaporated under vacuo to afford 1.093 g (88%) of the desired product methylene bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphane oxide as a white solid.

F: > 250 °C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 0.25 ppm (s, 36H), 3.48 (t, J = 15 Hz, 2H), 7.40-7.44 (m, 8H), 7.52 -7.62 (m, 8H).

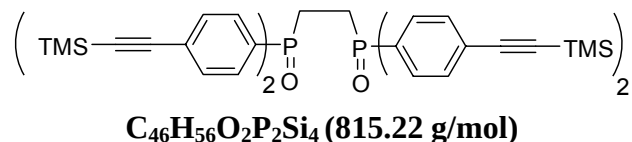
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 34.6, 98.0, 103.8, 126.9, 127.4, 130.9, 131.0, 131.1, 131.9, 132.0, 132.1, 132.5.

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 24.6.

MS: C₄₅H₅₄O₂P₂Si₄; *m/z*: 801 [M+H]⁺

Elemental Analysis : calcd (%) for $C_{45}H_{54}O_2P_2Si_4$: C 67.46, H 6.79; found: C = 67.27, H 7.01

Ethylene 1,2-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphane oxide 54



According to the experimental procedure to prepare **53** and starting from the solution of **52** (394 mg, 0.5 mmol), 360 μ l of H_2O_2 (30%) in dichloromethane (1.5 ml) and methanol (6 ml), 408 mg of **54** was obtained as a white solid (100 %).

F: > 250 °C

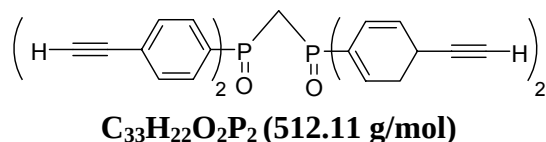
1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) : δ (ppm) = 0.24 ppm (36H, s), 2.43 (4H, t, J = 2.4 Hz), 7.55 (16H, m)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 27.1, 29.9, 98.2, 103.8, 130.8, 132.4, 132.50.

^{31}P NMR ($CDCl_3$, 121 MHz): δ (ppm) = 32.2

MS: $C_{46}H_{56}O_2P_2Si_4$: m/z : 815 $[M+H]^+$

Methylene bis-(4-ethynyl-phenyl)diphosphane oxide 55



To a solution of methylene bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphane oxyde **53** (1.093 g, 0.136 mmol) in anhydrous dichloromethane (8 ml) and methanol (16 ml) under argon, 770 mg of K_2CO_3 (5.2 mmol) were added and the reaction mixture was stirred for 4h at room temperature. The reaction was then quenched with water 10 ml and 20 ml of dichloromethane were added. After extraction, drying (Na_2SO_4) and filtration of the organic layer, volatiles were evaporated under vacuo. The resulting pale yellow solid was then triturated with a minimum of AcOEt and 10 mL of diethyl ether to afford the desired desilylated product **55** as a white solid (490 mg, 70%).

F: > 250 °C

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) : δ (ppm) = 3.20 ppm (s, 4H), 3.47 (t, J = 15 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 7.0 Hz, 8H), 7.68-7.65 (m, 8H)

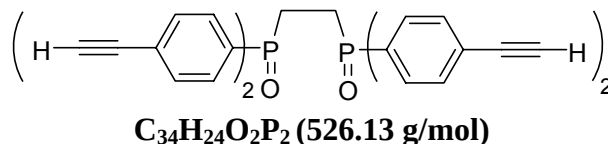
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) : δ (ppm) = 34.6, 80.1, 82.3, 126.2, 130.8, 131.5, 132.0, 132.2, 132.9

^{31}P NMR ($CDCl_3$, 121 MHz): δ (ppm) = 23.9

MS: $C_{46}H_{56}O_2P_2Si_4$: m/z : 513 $[M+H]^+$

HRMS (ES): m/z : calcd for $C_{33}H_{22}O_2P_2Na$: 535.0993 ; found: 535.0997 $[M+Na]^+$

Ethylene 1,2-bis-(4-ethynyl-phenyl)diphosphane oxide **56**



To a solution of ethylene 1,2-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphane oxyde **54** (393 mg, 0.48 mmol) in anhydrous dichloromethane (4 ml) and methanol (6 ml) under argon, 68 g of K_2CO_3 were added and the reaction mixture was stirred for 4h at room temperature. The reaction was then quenched with water (10 ml) and 20 ml of AcOEt were added. After extraction, drying (Na_2SO_4) and filtration of the organic layer, volatiles were evaporated under vacuo to afford the desired desilylated product **56** as a white solid (200 mg, 80%).

F: > 250 °C

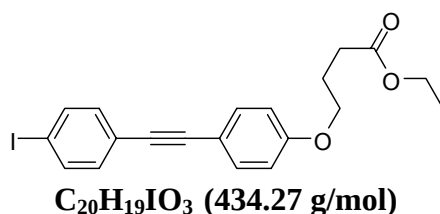
1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) : δ (ppm) = 2.47 (4H, d, J = 2.7 Hz), 3.20 (4H, s), 7.62 (16H, m)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) : δ (ppm) = 21.3, 29.7, 80.2, 82.3, 126.4, 130.6, 131.1, 131.7, 132.4, 132.5, 132.6

^{31}P NMR ($CDCl_3$, 121 MHz): δ (ppm) = 31.8

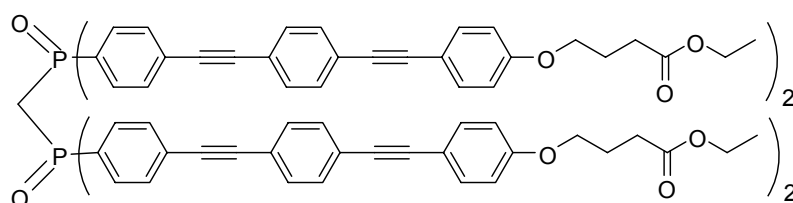
HRMS (ES) : m/z : calcd for $C_{34}H_{24}O_2P_2Na$: 549.1149 ; found: 549.1164 $[M+Na]^+$

Ethyl 4-[4-(4-Iodo-phenylethynyl)-phenoxy]-butyrate **59**



This product was synthesized by the same procedure to prepare the product **21** for the first chapter.

Bis-4-[ethyl 4-(4-di(phenylene ethynylene)-phenoxy)butyrate]diphosphanoylmethane **DPPMOI**



C₁₁₃H₉₄O₁₄P₂ (1736.61 g/mol)

According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of phosphane oxide **55** (80 mg, 0.16 mmol) and **59** (1.01 mmol, 6.5 equiv.) in toluene (25 ml) and NEt₃ (7 ml) with Pd(PPh₃)₄ (21 mg, 12%mol) and CuI (7.15 mg, 24% mol), 197 mg of **DPPMOI** was obtained as a pale yellow solide (71%).

F: 252-255 °C

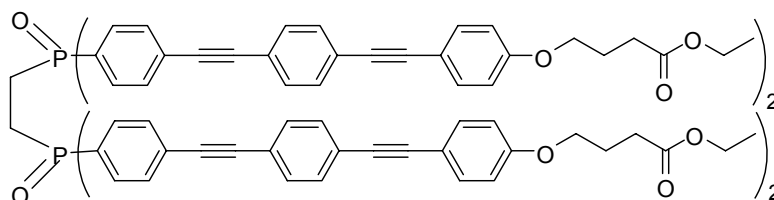
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 1.26 (t, J = 7.4 Hz, 12H), 2.13 (m, 8H), 2.52 (t, J = 7.35 Hz, 8H), 3.54 (t, J = 15 Hz, 2H), 4.02 (t, J = 6.12 Hz, 8H), 4.15 (q, J = 7.2 Hz, 8H), 6.84 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 7.43-7.52 (m, 32H), 7.69-7.72 (m, 8H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 14.4, 24.7, 30.9, 60.6, 66.9, 87.9, 90.0, 91.9, 92.3, 114.7, 115.2, 122.0, 124.2, 127.4, 131.1, 131.5, 131.7, 131.8, 133.3, 159.2, 173.2

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 24.3

HRMS (MALDI): m/z: calcd for C₁₁₃H₉₅O₁₄P₂: 1737.6191 ; found: 1737.6161[M+H]⁺

**1,2-bis-4-[ethyl 4-(4-di(phenylene ethynylene)-phenoxy)butyrate]diphosphanoylthane
DPPEOI**

**C₁₁₄H₉₆O₁₄P₂ (1750.63 g/mol)**

According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of **59** (536 mg, 1.24 mmol), phosphane oxide **56** (121 mg, 0.35 mmol) in a mixture of toluene (20 ml) and triethylamine (4ml) with CuI (4 mg, 0.02 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (22 mg, 0.02 mmol), 166 mg of **DPPEOI** was obtained as a pale yellow solid (50%).

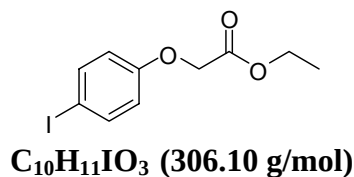
F: 255-257 °C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 1.25 (t, J = 7.2 Hz, 12H), 2.14 (m, 8H), 2.52 (m, 12H), 4.04 (t, J = 6.1 Hz, 8H), 4.15 (q, J = 7.2 Hz, 8H), 6.86 (dd, J = 2 and 6.9 Hz, 8H), 7.43-7.48 (m, 24H), 7.6-7.7 (m, 16H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 14.4, 24.7, 29.8, 30.9, 60.6, 67.0, 87.9, 89.9, 91.9, 92.4, 114.7, 115.2, 122.0, 124.3, 127.5, 130.9, 131.9, 132.1, 133.3, 159.3, 173.2

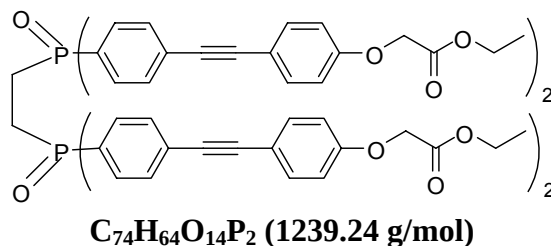
³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 32.2

HRMS (MALDI): m/z: calcd for C₁₁₄H₉₇O₁₄P₂: 1751.6348 ; found: 1751.6358 [M+H]⁺

Ethyl 4-(4-Iodo-phenoxy)-acetate 58

To a solution of 4-iodophenol (2g, 9.1 mmol) in acetone (20 ml), K₂CO₃ (2.5 g, 18 mmol) was added and the mixture was stirred at r.t. for 1h. The Ethyl 4-Bromoacétate (2.0 ml, 36 mmol) was added and the mixture was stirred at reflux temperature for 20h. 25 ml of CH₂Cl₂ and 20 ml of water were added. After extraction, drying (Na₂SO₄), filtration, volatiles were evaporated. The resulted crude oil was purified by flash chromatography (Eluant : CH₂Cl₂ – Cyclohexane : 2/8 to CH₂Cl₂ – Cyclohexane : 1/1) to afford the corresponding **24** as a white solid (2.0 g, 73%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 1.28 (3H, t, J = 7.0 Hz), 4.25 (2H, q, J = 7.4 Hz), 4.57 (2H, s), 6.66 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.56 (2H, d, J = 9.2Hz)

1,2-bis-4-[ethyl 4-(4-(phenylene ethynylene)-phenoxy)acetate]diphosphinoylethane DPPEOc

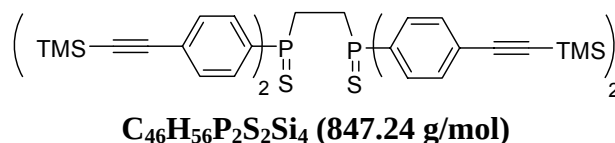
According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of **58** (377 mg, 1.23 mmol), phosphane oxide **56** (100 mg, 0.19 mmol) in a mixture of toluene (30 ml) and triethylamine (8 ml) with CuI (8.7 mg, 0.04 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (26 mg, 0.02 mmol), 130 mg of **DPPEOc** was obtained as a white solid (56 %).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 1.30 (t, J = 7.35 Hz, 12H), 2.51 (m, 4H), 4.27 (q, J = 7 Hz, 8H), 4.64 (s, 8H), 6.88 (d, J = 8.8 Hz, 8H), 7.47 (d, J = 8.8Hz, 8H), 7.5-7.7 (m, 16H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 14.3 (CH₃), 61.6 (CH₂), 65.5 (CH₂), 87.5, 92.4 (C≡C), 114.9 (CHar.), 116.0 (Car.) 127.9 (Car.), 130.8 (CHar.), 131.9 (CHar.), 133.5 (CHar.), 158.4 (Car.-O), 168.6 (C=O)

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 32.3

HRMS (MALDI): m/z: calcd for C₇₄H₆₅O₁₄P₂: 1239.3844 ; found: 1239.3800[M+H]⁺

Ethylene 1,2-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphane sulfide 60

To a solution of 1,2-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphanoethane (800 mg, 1.02 mmol) in toluene (20 ml) under argon was added quickly S₈ (65.4 mg, 2.04 mmol). The resulting mixture was stirred at 95°C for 6 hours, then cooled to room temperature and concentrated under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (cyclohexane / dichloromethane 4 : 6) to give 740 mg of a white solid (88%).

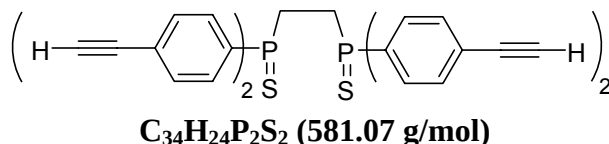
F: >250°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 0.24 (s, 36H), 2.60 (d, J = 3.9 Hz, 4H), 7.48-7.51 (m, 8H), 7.66-7.68 (m, 8H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 0.1, 25.7 (t, J = 27.16 Hz), 98.2, 103.6, 127.2, 131.0 (t, J = 5.4 Hz), 131.3 (t, J = 40.5 Hz), 132.3 (t, J = 6.5 Hz)

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 44.1

HRMS (TOF MALDI) Calcd for C₄₆H₅₆P₂S₂Si₄ [M⁺] 847.2448, found 847.2456

Ethylene 1,2-bis-(4-ethynyl-phenyl)diphosphane sulfide 61

To a solution of ethylene 1,2-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphane sulfide (600 mg, 0.71 mmol) in a mixture of dichloromethane (10 ml) and methanol (20 ml) was added potassium carbonate (196 mg, 1.42 mmol). The resulting mixture was stirred at room temperature for 1 hour, quenched with water and then extracted with dichloromethane. The combined organic layers were dried (MgSO₄), filtered and concentrated under reduced pressure to give 400 mg of a white solid (100%).

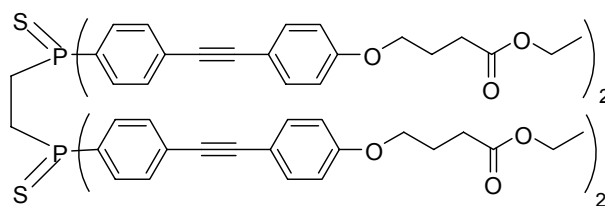
F: >250°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 2.65 (d, J = 1.2 Hz, 4H), 3.20 (s, 4H), 7.53-7.56 (m, 8H), 7.70-7.75 (m, 8H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 25.6 (t, J = 27.11 Hz), 80.4, 82.4, 126.2, 131.1 (t, J = 5.1 Hz), 131.7 (t, J = 40.5 Hz), 132.5 (t, J = 6.1 Hz)

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 44.0

HRMS (TOF ES⁺) Calcd for C₃₄H₂₄P₂S₂ [M⁺] 581.0716, found 581.0734

Ethylene 1,2-bis-4-[ethyl 4-(4-(phenylene ethynylene)-phenoxy)butyrate]diphosphane sulfide DPPEsc

C₈₂H₈₀O₁₂P₂S₂ (1382.46 g/mol)

According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of ethylene 1,2-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphane sulfide **61** (100 mg, 0.18 mmol) and 4-(4-iodo-phenoxy)-butyrate (389 mg, 1.16 mmol) in a mixture of toluene (30 ml) and triethylamine (8 ml) with CuI (8.2 mg, 0.042 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0.021 mmol), 120 mg of **DPPEsc** was obtained as a white solid (50 %).

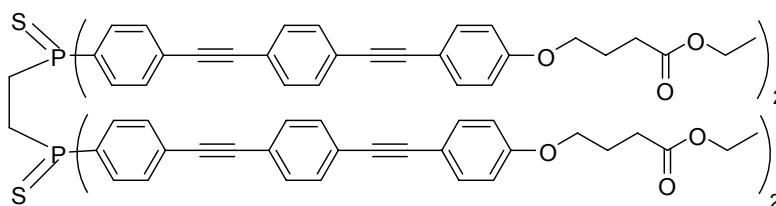
F: 231-234°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 1.26 (t, J = 7.14 Hz, 12H), 2.12 (m, 8H), 2.51 (t, J = 7.23 Hz, 8H), 2.70 (m, 4H), 4.02 (t, J = 6.08 Hz, 8H), 4.14 (q, J = 7.05 Hz, 8H), 6.86 (m, 8H), 7.45 (d, J = 8.8 Hz, 8H), 7.56 (m, 8H), 7.77 (m, 8H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 14.3, 24.6, 30.8, 60.6, 67.0, 87.2, 92.8, 114.7, 127.8, 130.4 (t, J = 40.8 Hz), 131.1 (t, J = 5.04 Hz), 131.8 (t, J = 6.1 Hz), 133.4, 159.4, 173.2

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 44.2

HRMS (TOF MALDI) Calcd for C₈₂H₈₀O₁₂P₂S₂Si₄ [M+H]⁺ 1383.4639, found 1383.4631

Ethylene 1,2-bis-4-[ethyl 4-(4-di(phenylene ethynylene)-phenoxy)butyrate]diphosphane sulfide DPPEsi

C₁₁₄H₉₆O₁₂P₂S₂ (1782.58 g/mol)

According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of ethylene 1,2-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)diphosphane sulfide **61** (50 mg, 8.5.10⁻² mmol) and **59** (240 mg, 0.55 mmol) in a mixture of toluene (5 ml) and triethylamine (1.5 ml) with CuI (1.6 mg, 8.5.10⁻³ mmol) and Pd(PPh₃)₄ (9.8 mg, 8.5.10⁻³ mmol), 51 mg of **DPPEsi** was obtained as a brownish solid (27 %).

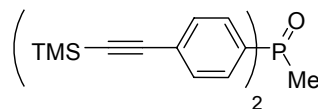
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 1.26 (t, J = 7.14 Hz, 8H), 2.12 (m, 8H), 2.51 (t, J = 7.23 Hz, 8H), 2.72 (m, 4H), 4.02 (t, J = 6.08 Hz, 8H), 4.14 (q, J = 7.05 Hz, 8H), 6.85 (m, 8H), 7.43-7.60 (m, 32H), 7.77 (m, 8H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 14.5, 24.8, 25.8, 31.0, 60.7, 67.1, 88.1, 90.0, 92.1, 92.6, 114.8, 115.3, 122.1, 124.4, 127.4, 131.3, 131.7, 132.0, 132.1, 133.0, 133.4, 159.4, 173.4.

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 44.1

HRMS (TOF MALDI) Calcd for $\text{C}_{114}\text{H}_{97}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1783.5891, found. 1783.5864

Methylene-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-phosphane oxide 65



$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{OPSi}_2$ (408.11 g/mol)

To 1.98 g (82.7 mmol) of activated Mg under argon, a solution of (4-bromophenylethynyl)trimethylsilane (19 g, 75.3 mmol) in anhydrous THF (50 ml) was added in one portion. The mixture was then heated at 55°C for 2h and then canulated to a solution of $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (5 g, 37.6 mmol) in anhydrous THF (20 ml) at 0°C . The reaction mixture was stirred at 0°C for 30 minutes and then for 18h at room temperature. The reaction was then quenched with saturated aqueous NH_4Cl (50 ml) and water (10 ml). After extraction, drying (Na_2SO_4), and filtration, the volatiles were evaporated and the crude oil purified by flash chromatography (Eluant : CH_2Cl_2 – AcOEt : 1/1) to afford the corresponding **65** as a white solid (6.81 g, 44 %).

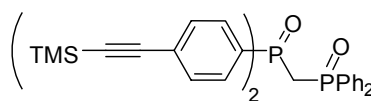
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 0.24 (s, 18H), 2.00 (d, J = 13.2 Hz, 3H), 7.51-7.65 (m, 8H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 16.5 (d, J =74Hz), 97.7, 103.9, 127.1, 130.4, 130.6, 132.1, 132.3, 133.1, 134.5

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 29.5

MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{OPSi}_2$: m/z : 409 $[\text{M}+\text{H}]^+$

Bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)phosphinoyl-diphenylphosphanoylmethane 66



$\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (608.19 g/mol)

A solution of LTMP was prepared for 5 minutes at 0°C from $n\text{-BuLi}$ (2.5 M) (460 μl , 1.15 mmol) and TMPH (195 μl , 1.15 mmol) in 1 mL of THF under argon. This solution was then canulated at -40°C to a solution of methylene-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-phosphane oxide **65** (204 mg, 0.5 mmol) in THF (2 ml) under argon. The mixture was stirred for 1h30 at 40°C and 114 μl (0.6 mmol) of diphenylphosphinic chloride were added dropwise to this solution at -40°C under argon. The solution was stirred for 4h at -40°C and then quenched with saturated aqueous NH_4Cl solution (5 ml) and extracted with dichloromethane (5 ml). The organic layer was dried (Na_2SO_4), filtered and evaporated under reduced pressure. The crude yellow solid was purified by flash chromatography (Eluant : AcOEt , R_f = 0.4) the resulted

solid was then triturated with a minimum of AcOEt to afford a white solid ($m = 70$ mg, yield = 23%).

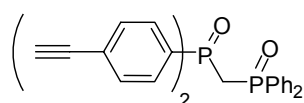
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 0.25 (s, 18H), 3.50 (t, $J = 13.3$ Hz, 2H), 7.36-7.39 (m, 8H), 7.65-7.67 (m, 8H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 34.9, 97.7, 104.0, 127.1, 128.6, 128.8, 131.0, 131.1, 131.8, 132.0, 132.9, 133.3

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 24.7, 24.3

MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{OPSi}_2$: m/z : 608 $[\text{M}+\text{H}]^+$

Bis-(4-ethynyl-phenyl)phosphinoyl-diphenylphosphinoylmethane **67**



$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2$ (464.11 g/mol)

To a solution of **66** (50 mg, 0.08 mmol) in a mixture of dichloromethane (1 ml) and MeOH (2 ml), 26 mg (0.1 mmol) of K_2CO_3 were added and the reaction was stirred at r.t. for 4h. After complete conversion 4 ml of water were added and the mixture was extracted with dichloromethane (5 ml). The organic layer was then dried (Na_2SO_4), filtrated and evaporated under vacuo. The crude oil was then triturated in a mixture Et_2O -Cyclohexane (1:1) to afford **67** as a white solid (31 mg, 84%).

F: 221-223°C

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 2.99 (s, 2H), 3.32 (t, $J = 14.7$ Hz, 2H), 7.44-7.34 (m, 10H), 7.55-7.45 (m, 8H)

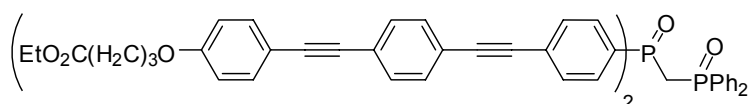
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) =) 34.3, 79.8, 82.5, 126.0, 128.5, 128.6, 130.7, 130.9, 130.9, 131.1, 131.9, 132.1, 133,1

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 24.7(d, $J = 11.5$ Hz), 24.2 (d, $J = 11.5$)

MS (IC): $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{OPSi}_2$: m/z : 465 $[\text{M}+\text{H}]^+$

HRMS (ES) Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2\text{Na}$ 487.0993, found 487.0983 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

Bis-4-[ethyl 4-(4-di(phenylene ethynylene)-phenoxy)butyrate]phosphanoyl-diphenylphosphinoylmethane **POPO**



$\text{C}_{69}\text{H}_{58}\text{O}_8\text{P}_2$ (1076.36 g/mol)

According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of **67** (31 mg, 0.14 mmol) and **59** (121 mg, 0.28 mmol) in a mixture of toluene

(4 ml) and triethylamine (2 ml) with CuI (2 mg) and Pd(PPh₃)₄ (2 mg), 42 mg of **POPO** was obtained as a white solid (28 %).

F: 209-212°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 1.26 (t, J = 7 Hz, 6H), 2.12 (m, 4H), 2.52 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 3.54 (t, J = 15.6 Hz, 2H), 4.03 (t, J = 6.1 Hz), 4.15 (q, J = 7 Hz, 4H), 6.87 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.34-7.49 (m, 24H), 7.68-7.77 (m, 10H)

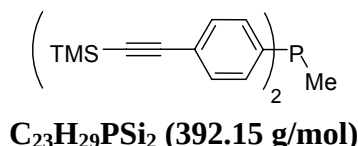
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 14.2, 24.6, 30.7, 34.8 (t), 60.5, 66.8, 87.8, 90.0, 91.7, 91.87, 114.6, 115.1, 122.0, 124.1, 127.0, 128.5, 128.6, 130.8, 130.9, 131.0, 131.1, 131.4, 131.5, 131.7, 132.0, 132.6, 133.1, 159.1, 173.1

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 24.6 (d, J = 14Hz), 24.3 (d, J = 14Hz)

MS (ESI): C₆₉H₅₈O₈P₂: m/z : 1077.7 [M+H]⁺

HRMS (MALDI) Calcd for C₆₉H₅₉O₈P₂ : 1077.3680; found 1077.3692 [M+H]⁺

Methylene-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-phosphane **68**



To 569 mg (43 mmol) of activated Mg under argon, a solution of (4-bromophenylethynyl)trimethylsilane (5.41 g, 21.3 mmol) in anhydrous THF (12.5 ml) was added in one portion. The mixture was then heated at 55°C for 2h and then canulated to a solution of CH₃PCl₂ (942 μ l, 10.65 mmol) in anhydrous THF (12.5 ml) at 0°C. The reaction mixture was stirred at 0°C for 30 minutes and then for 18h at room temperature. The reaction was then quenched with a solution of saturated aqueous NH₄Cl (20 ml) and water (5 ml). After extraction, drying (Na₂SO₄), and filtration, the volatiles were evaporated and the crude oil purified by flash chromatography (Eluant : CH₂Cl₂ – Dichloromethane : 9/1) to afford the corresponding phosphane **68** as a white solid (1.923 g, 46 %).

F: 112-115°C

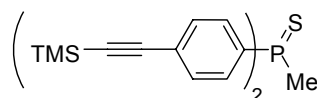
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 0.24 (s, 18H), 1.58 (d, J = 3.52 Hz, 3H), 7.31 (m, 4H), 7.39 (m, 4H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 12.3, 12.59, 95.4, 104.8, 123.3, 126. 8, 131.8, 131.9, 132.1, 140.6, 140.8

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = -25.6

MS (ESI): C₂₃H₂₉PSi₂: m/z : 392 [M+H]⁺

Methylene-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-phosphane sulfide **69**



C₂₃H₂₉PSi₂S (424.13 g/mol)

To a solution of methylene-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-phosphane (1.923 g, 4.9 mmol) in toluene (80 ml), 156 g (4.9 mmol) of S₈ were added and the reaction was heated at 95°C for 4h under argon. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude yellow solid was purified by filtration on a short pad of silicagel (Eluant : AcOEt) to afford **69** as a white solid (1.784 g, 86 %).

F: 122-125°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 0.25 (s, 18H), 2.24 (d, J = 13.23 Hz, 3H), 7.25 (m, 4H), 7.52 (m, 4H)

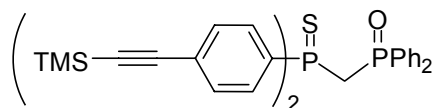
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 21.3, 22.1, 97.8, 103.8, 126.8, 130.6, 130.8, 132.1, 132.3, 133.2, 134.3

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 35.7

MS (ESI): C₂₃H₂₉PSi₂S: *m/z*: 424 [M+H]⁺

HRMS (TOF MALDI) Calcd for C₂₃H₂₉PSi₂SNa : 447.1164; found 447.1191 [M+Na]⁺

Bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)phosphanthioyl-diphenylphosphanoylmethane 70



C₃₅H₃₈P₂SSi₂ (624.16 g/mol)

A solution of LTMP was prepared for 5 minutes at 0°C from *n*-BuLi (2.5 M) (460 μl, 1.15 mmol) and TMPH (195 μl, 1.15 mmol) in 1 mL of THF under argon. This solution was then canulated at -40°C to a solution of methylene-bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-phosphane sulfide (212 mg, 0.5 mmol) in THF (2 mL) under argon. The mixture was stirred for 1h30 at 40°C and 114 μl (0.6 mmol) of diphenylphosphinic chloride were added dropwise to this solution at -40°C under argon. The solution was stirred for 4h at -40°C then quenched with saturated aqueous NH₄Cl solution (5 ml) and extracted with dichloromethane (5 ml). The organic layer was dried (Na₂SO₄), filtered and evaporated under reduced pressure. The crude yellow solid was purified by flash chromatography (Eluant : CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂-AcOEt / 9:1, Rf(CH₂Cl₂) = 0.2) to afford **70** as a white solid (*m* = 166 mg, yield = 53%).

F: 200-203°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 0.28 (s, 18H), 3.71 (m, 2H), 7.39 (m, 8H), 7.48 (m, 2H), 7.62 (m, 4H), 7.84 (m, 4H)

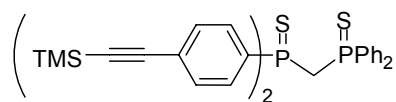
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 133.2, 37.9, 38.5, 38.6, 39.2, 97.7, 104.0, 126.9, 126.9, 128.6, 128.8, 130.8, 131.0, 131.1, 131.7, 131.9, 131.9, 132.0, 132.2

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 36.0 (d, J = 16Hz), 23.4 (d, J = 16Hz)

MS (IC): $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{SSi}_2$: m/z : 624 $[\text{M}+\text{H}]^+$

HRMS (MALDI) Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{P}_2\text{SSi}_2$: 625.1730 ; found 625.1752 $[\text{M}+\text{H}]^+$

Bis-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)phosphinthioyl-diphenylphosphanthioylmethane **71**



$\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ (640.14 g/mol)

According to the experimental procedure to prepare **70** and starting from the solution of LTMP 1.15 mmol in 1 ml of THF, the phosphane sulfide **69** (212 mg, 0.5 mmol), the diphenylphosphane chloride Ph_2PCl (104 μL , 0.6 mmol), the phosphane product was obtained. This product was not isolated and directly engaged in sulfuration with S_8 (1 equiv.) added dropwise after solubilisation in toluene. The mixture was then stirred at 95°C for 4h. Then volatiles were evaporated and the corresponding mixture of phosphane sulfide (2/3) and phosphane oxide (1/3) was purified by flash chromatography (Eluant : cyclohexane- CH_2Cl_2 / 1:1) and trituration with a small amount of AcOEt to afford 70 mg (22%) of the desired **71** as a white solid.

F: $89\text{--}92^\circ\text{C}$

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 0.25 (s, 18H), 3.93 (t, J = 13.4 Hz, 2H), 7.36 (m, 10H), 7.75 (m, 8H)

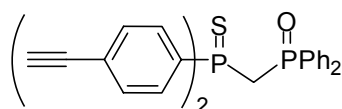
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) : δ (ppm) = 0.0, 39.4, 97.8, 103.9, 126.8, 126.9, 128.5, 128.6, 128.8, 130.9, 131.0, 131.1, 131.1, 131.2, 131.3, 131.6, 131.6, 131.7, 131.7, 131.8, 131.8, 132.2, 132.3, 132.4, 132.5, 132.7, 132.8

^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz): δ (ppm) = 35.2 (d, J = 14 Hz), 34.8 (d, J = 14 Hz)

MS (IC): $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_2$: m/z : 640 $[\text{M}+\text{H}]^+$

HRMS (MALDI) Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_2$: 641.1502 ; found 641.1478 $[\text{M}+\text{H}]^+$

Bis-(4-ethynyl-phenyl)phosphanthioyl-diphenylphosphanoylmethane **72**



$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{OP}_2\text{S}$ (480.09 g/mol)

To a solution of **70** (160 mg, 0.26 mmol) in a mixture of dichloromethane (2 ml) and MeOH (4 ml), 77 mg (0.1 mmol) of K_2CO_3 were added and the reaction was stirred at r.t. for 4h. After complete conversion 4 mL of water were added and the mixture was extracted with dichloromethane (5 mL). The organic layer was then dried (Na_2SO_4), filtrated and evaporated

under vacuo. The crude oil was then triturated in a mixture Et₂O-Cyclohexane (1:1) to afford **72** as a white solid (116 mg, 92%).

F: 191-194°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 3.19 (s, 2H), 3.71 (dd, J = 15Hz and 15Hz, 2H), 7.32-7.43 (m, 8H), 7.54-7.61 (m, 4H), 7.83-7.91 (m, 4H)

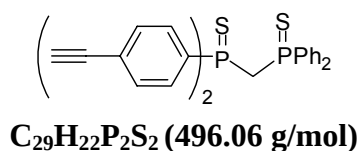
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 37.71, 38.30, 38.45, 39.04, 79.97, 82.55, 128.49, 128.65, 130.57, 130.70, 131.72, 131.76, 131.9

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 36.1 (d, J = 16 Hz), 23.4 (d, J = 15 Hz)

MS (IC): C₂₉H₂₂OP₂S: *m/z*: 480 [M+H]⁺

HRMS (ES) Calcd for C₂₉H₂₂OP₂SNa : 503.0764 ; found 503.0796 [M+H]⁺

Bis-(4-ethynyl-phenyl)phosphinthioidiphenylphosphinthioidimethane **73**



According to the experimental procedure to prepare **72** and starting from a solution of **71** (160 mg, 0.25 mmol) in mmol in a mixture of dichloromethane (2 ml) and MeOH (4 ml) with 68 mg (0.1 mmol) of K₂CO₃, 121 mg of **73** was obtained as a white solid (97%).

F: 84-87°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 3.05 (s, 2H), 3.81 (t, J = 13.4 Hz, 2H), 7.19- 7.29 (m, 10H), 7.59-7.66 (m, 8H)

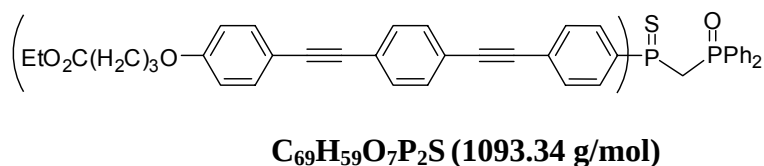
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 37.64 (t, J = 44.3 Hz), 78.69, 81.12, 124.26, 124.30, 126.96, 127.12, 127.26, 129.81, 129.98, 130.13, 130.18, 130.32, 130.49, 131.14, 131.18, 131.24, 131.27

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 35.1 (d, J = 14 Hz), 35.0 (d, J = 14 Hz)

MS (IC): C₂₉H₂₂P₂S₂: *m/z*: 496 [M+H]⁺

HRMS (ES) Calcd for C₂₉H₂₂P₂S₂Na : 519.0536 ; found 519.0541 [M+H]⁺

Bis-4-[ethyl 4-(4-di(phenylene ethynylene)-phenoxy)butyrate]phosphinthioidiphenylphosphinthioidimethane **PSPO**



According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of **72** (40 mg, 0.083 mmol) and **59** (130 mg, 0.30 mmol) in a mixture of toluene

(4 ml) and triethylamine (2 ml) with CuI (2 mg) and Pd(PPh₃)₄ (2 mg), 58 mg of **PSPO** was obtained as a yellow solid (64 %).

F: 145-148°C

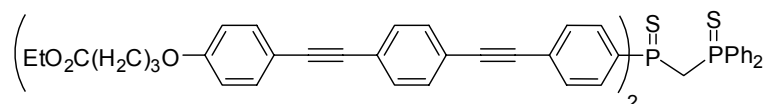
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 1.17 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 2.03 (m, 4H), 2.43 (t, J = 7.34 Hz, 4H), 3.69 (dd, J = 13 Hz and 15Hz), 3.945 (t, J = 6.1 Hz, 4H), 4.07 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 6.78 (d, J = 8.81 Hz, 4H), 7.28-7.45 (m, 22H), 7.51-7.58 (m, 4H), 7.81-7.88 (m, 4H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 14.2, 24.6, 30.7, 38.3, 60.5, 66.8, 87.8, 90.1, 91.8, 91.9, 114.6, 115.1, 122.0, 124.1, 126.7, 126.8, 128.5, 128.7, 130.7, 130.8, 131.2, 131.4, 131.5, 131.7, 131.8, 131.9, 132.0, 133.1, 159.1, 173.1

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 36.2 (d, J = 15Hz), 23.4 (d, J = 13Hz)

HRMS (TOF MALDI) Calcd for C₆₉H₅₉O₇P₂S [M]⁺ 1093.3471 found. 1093.3451

Bis-4-[ethyl 4-(4-di(phenylene ethynylene)-phenoxy)butyrate]phosphinthioidiphenylphosphinthioidiphenylmethane PSPS



C₆₉H₅₉O₆P₂S₂ (1108.31 g/mol)

According to the general procedure of Sonogashira reactions (IV.1.2.1) and starting from the solution of **59** (123 mg, 0.28 mmol), the phosphane sulfides **73** (47 mg, 0.09 mmol) in anhydrous toluene (4 ml) and triethylamine (2 ml), with Pd(PPh₃)₄ (2 mg, 10%) and CuI (2 mg, 10%), 36 mg of **PSPS** was obtained as a yellow solid (36%).

F: 109-112°C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 1.184 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 2.04 (m, 4H), 2.44 (t J = 7.3 Hz, 4H), 3.97-3.87 (m, 6H), 4.07 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 6.78 (dd, J = 1.8 Hz and 8.8 Hz, 4H), 7.42-7.28 (m, 20H), 7.76-7.69 (m, 8H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) = 14.2, 24.5, 30.7, 38.7, 39.3, 39.9, 60.5, 66.8, 87.8, 90.0, 91.8, 92.0, 114.6, 115.0, 115.0, 122.0, 124.1, 126.7, 126.7, 128.3, 128.5, 130.9, 131.0, 131.2, 131.3, 131.4, 131.6, 131.7, 131.8, 132.0, 132.1, 132.2, 132.5, 132.6, 132.7, 133.1, 159.1, 173.1

³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ (ppm) = 35.3 (d, J = 14 Hz), 35.1 (d, J = 14 Hz)

MS (FIA) C₆₉H₅₉O₇P₂S: *m/z*: [M-H]⁺ 1109

IV.2 MESURES SPECTROSCOPIQUES

IV.2.1 Instrumentations

IV.2.1.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption stationnaires sont enregistrés sur deux types de spectrophotomètres à double faisceau :

- Uvikon 943, dont le domaine spectral s'étend de 190 à 900 nm, avec une précision de 0,1 nm.
- Cary-5E de Varian dont le domaine spectral s'étend de 175 à 3300 nm avec une précision inférieure à 0,05 nm.

Les cuves utilisées sont de marque Hellma de trajet optique 1 cm ou de marque Thuet de trajet optique 0,2 cm.

IV.2.1.2 Spectroscopie de fluorescence stationnaire

Les spectres d'émission et d'excitation sont enregistrés sur deux types de spectrofluorimètres de Jobin-Yvon, reliés avec un ordinateur sous Windows XP, doté du logiciel DATAMax V.1.03 de Galatic Industries Corporation & Instruments S.A., Inc.

- Fluorolog SPEX 1681 : L'échantillon est excité par un faisceau incident provenant d'une lampe à arc Xénon de 450W dont le domaine spectral s'étend de 200 à 900 nm. Les bandes passantes des monochromateurs d'excitation et d'émission sont ajustées séparément au moyen de fentes de 0,5 à 5,0 mm (soit de 0,9 à 18,9 nm).
- Fluoromax-3 : La lampe d'excitation est une lampe à arc Xénon de 150 W. Son domaine spectral s'étend de 200 à 900 nm. Les bandes passantes des monochromateurs sont ajustées séparément par ordinateur (0,5 à 10 nm).

Tous les spectres d'excitation et d'émission ont été corrigés de la fonction de l'appareil. Les cuves de fluorescence sont de marque Hellma QS de trajet optique 1 cm ou de marque Thuet de trajet optique 0,2 cm.

IV.2.1.3 Fluorimétrie impulsionnelle par comptage de photons uniques

Le principe de la mesure de déclin de fluorescence par comptage de photons uniques repose sur le fait que la probabilité de détecter un photon unique à l'instant t après l'impulsion d'excitation est proportionnelle à l'intensité de fluorescence à cet instant. L'enregistrement de cette probabilité en fonction du temps sur plusieurs impulsions permet de reconstruire une courbe de déclin de fluorescence.

Pour une impulsion d'excitation infiniment brève, la réponse observée est souvent une somme d'exponentielles discrètes :

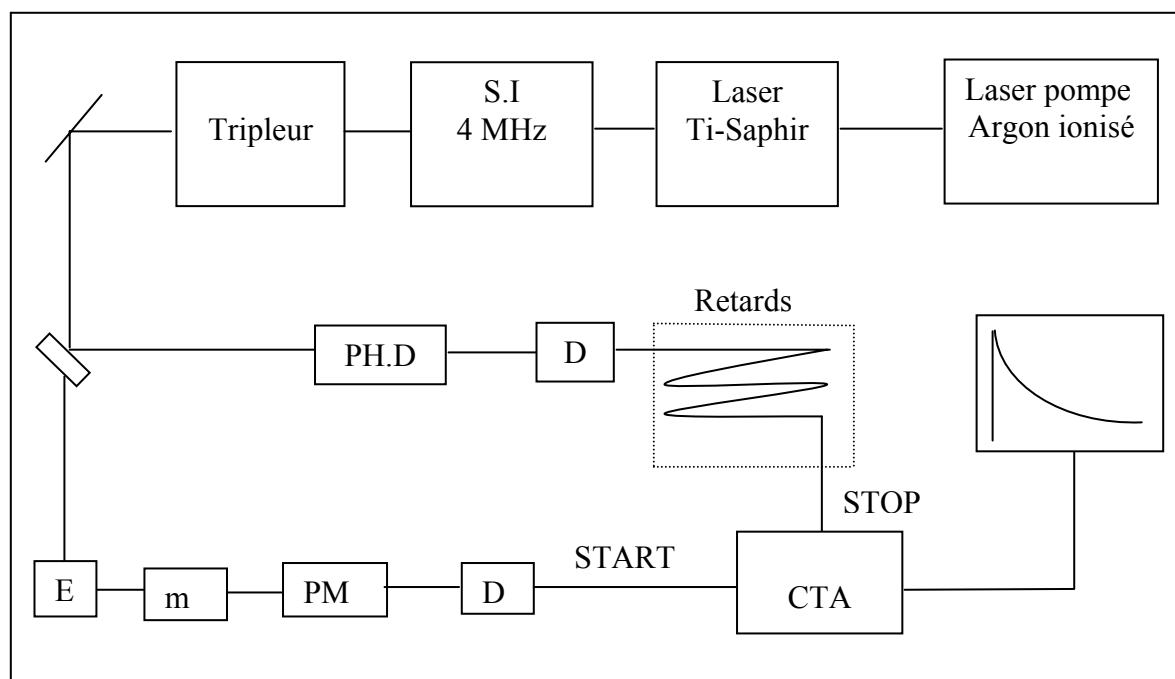
$$I_F(t) = \sum_i \alpha_i \exp[-t/\tau_i] \quad \text{Eq. 1}$$

où α_i et τ_i sont les facteurs préexponentiels et les constantes de temps de chacune des exponentielles, $I_F(t)$ représente le déclin de fluorescence.

Lorsque la durée de l'impulsion n'est pas infiniment courte par rapport aux constantes de temps τ_i , la réponse $I(t)$ est le produit de convolution de la réponse impulsionnelle par la fonction d'excitation $E(t)$:

$$I(t) = E(t) \otimes I_F(t) = E(t) \otimes \sum_i \alpha_i \exp[-t / \tau_i] \quad \text{Eq. 2}$$

Les déclins de fluorescence ont été enregistrés grâce au montage de fluorimétrie résolue dans le temps à impulsion picoseconde présenté dans le Schéma 1.



E : échantillon, D : discriminateur, PM : photomultiplicateur, m : monochromateur, CTA : convertisseur temps-amplitude, PH.D photodiode.

Schéma 1 : Montage expérimental pour mesurer des déclins de fluorescence.

La source d'excitation est un laser Titane saphire Tsunami (Spectra Physics) pompé par un laser à argon ionisé. Il délivre des impulsions de 1,3 ps de largeur à mi-hauteur avec un taux de répétition de 82 MHz (12 ns entre deux impulsions) dans un domaine de longueurs d'onde entre 700 et 1000 nm. Le taux de répétition des impulsions est ramené à 4 MHz (250 ns entre deux impulsions) à l'aide d'un sélecteur d'impulsion (S.I.) afin de permettre aux molécules de longues durées de vie de relaxer totalement avant l'excitation suivante. Le faisceau d'impulsion passe ensuite dans un module contenant des cristaux non linéaires permettant de travailler à des longueurs d'onde d'excitation de 280 à 330 nm par triplage de la fréquence.

Une fois ce faisceau impulsionnel envoyé sur l'échantillon, le signal de fluorescence est recueilli à angle droit, à travers un monochromateur, par un photomultiplicateur (PM) à galette de microcanaux (Hamamatsu Multi Chanel Plate R3809U). Un discriminateur, à fraction constante, placé après le PM, permet de sélectionner les signaux qui ont une

amplitude convenable en éliminant une partie du bruit et des impulsions parasites. Le signal électrique délivré est envoyé sur la chaîne de comptage et déclenche (START) le convertisseur temps-amplitude (CTA) (Tennelec TC864).

Une partie du faisceau d'excitation est envoyé sur une photodiode associée à un discriminateur. L'impulsion délivrée par celui-ci est retardée par des câbles BNC et une boîte à retards réglables de 0,5 à 32 ns et arrête le CTA (STOP).

Les déclin ont été enregistrés sur 1024 canaux. Les retards sont choisis de façon à faire apparaître dans la fenêtre d'observation le bruit de fond localisé sur les 50 à 100 premiers canaux, le déclin complet sur les 900 canaux suivants et le bruit résiduel sur les derniers canaux.

Les déclin ont ensuite été analysés grâce au logiciel GLOBALS pour Windows (Globals Unlimited, University of Illinois at Urbana-Champaign, Laboratory of Fluorescence Dynamics), en utilisant une méthode des moindres carrés non linéaire. Ce logiciel permet la déconvolution de la fonction d'appareil et l'ajustement du déclin jusqu'à quatre exponentielles. Le critère déterminant est la grandeur χ_R^2 , qui présente l'erreur entre un déclin expérimental et le modèle mathématique :

$$\chi_R^2 = \frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N \left[\frac{I_F^{\text{exp}}(t_i) - I_F^{\text{calc}}(t_i)}{I_F^{\text{exp}}(t_i)} \right]^2 \quad \text{Eq. 3}$$

où I_F^{exp} et I_F^{calc} représentent les intensités de fluorescence expérimentale et calculée à l'instant t_i , N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètre à ajuster. Par exemple, pour un déclin biexponentiel, $n=3$: deux durées de vie et un facteur préexponentiel.

La qualité de l'ajustement est vérifiée par la valeur de χ^2 : un bon ajustement doit fournir une valeur proche de 1 (entre 0,8 et 1,2).

IV.2.1.4 Absorption transitoire et fluorescence résolue dans le temps à l'échelle nanoseconde

Le laser YAG-Néodyme (modèle BMI 502 DNS 77/10) délivre des impulsions de 7-8 ns à 1064 nm. Le train d'impulsion passe dans un module contenant des cristaux non linéaires de doublage ou de triplage de fréquence, ce qui permet de travailler à une longueur d'onde d'excitation de 355 nm.

Le faisceau de sonde est placé perpendiculairement à la direction du faisceau d'excitation. C'est une émission continue de lumière blanche provenant d'une lampe à arc au Xénon surtensé, synchronisée avec l'impulsion du laser de pompe. Le signal d'absorption transitoire est recueilli point par point par un monochromateur placé après l'échantillon et un photomultiplicateur (Hamamatsu R928) couplé à un oscilloscope numérique (Tektronic) connecté à un ordinateur.

Un tiroir synchrone assure le déclenchement de l'alimentation du laser, de la lampe et de l'ordinateur. Les signaux d'absorption transitoire sont analysés grâce au logiciel Igor Wavemetrics. Le spectre d'absorption transitoire à un instant donné est construit en traçant l'absorbance obtenue tous les 10 nm. Le spectre d'émission résolu en temps est enregistré sur

le même montage, en absence de lumière de sonde et en utilisant un système de lentilles placée après échantillon pour collecter la lumière émise par fluorescence.

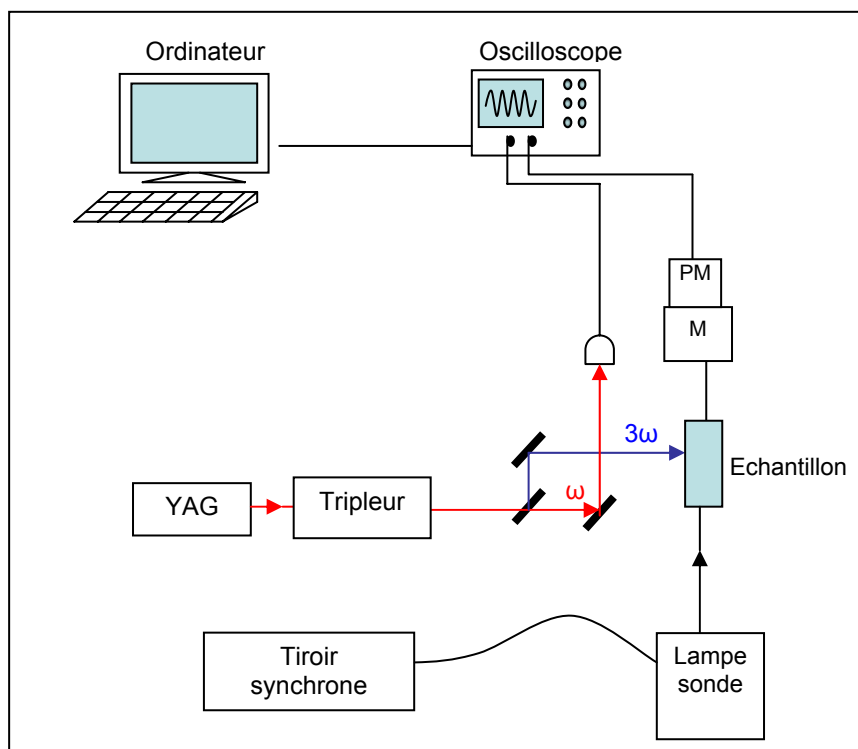


Schéma 2 : Montage de mesure d'absorption transitoire.

IV.2.1.5 Mesure de $\mu\beta$ par la méthode EFISH

La mesure EFISH consiste à appliquer un champ électrostatique intense de manière à orienter les molécules dipolaires dans la direction du champ électrique. Ceci permet de détruire la centrosymétrie du milieu et d'observer le doublement de fréquence dû à la non linéarité. A partir du signal de fréquence double, il est possible de remonter à la valeur du produit $\mu\beta$.

Le faisceau laser pénètre dans la cellule EFISH à travers des lames de verre d'épaisseur 2 mm et de largeur 1 cm. Pour faire varier la distance parcourue par le faisceau laser, les lames sont placées de manière à obtenir une forme de trapèze formant un angle α d'environ 3° . La translation de la cellule EFISH à l'aide d'un moteur pas à pas permet de faire varier le trajet optique du faisceau à l'intérieur de la solution.

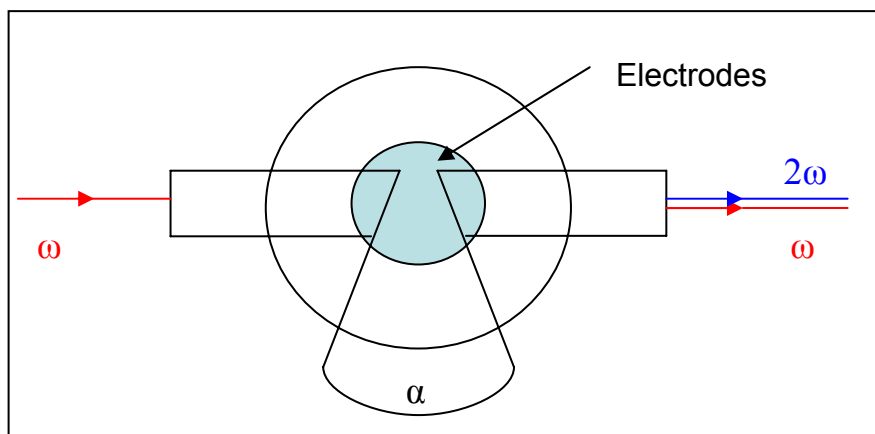


Schéma 3 : Montage de la cellule EFISH.

En fait, la différence d'indice de réfraction de la solution lors du passage d'un rayon de fréquence ω et d'un autre de fréquence 2ω crée un déphasage qui dépend de la longueur parcourue l par le faisceau laser. Nous allons obtenir des oscillations de $I(2\omega)$ en fonction de l et donc des franges dites « franges de Maker » (Figure 1). A partir de la longueur de cohérence l_c , distance qui sépare deux maxima, et de l'amplitude des franges de Maker, il est possible de déterminer $\chi^{(3)}(x)$, la susceptibilité d'ordre 3 de la solution.

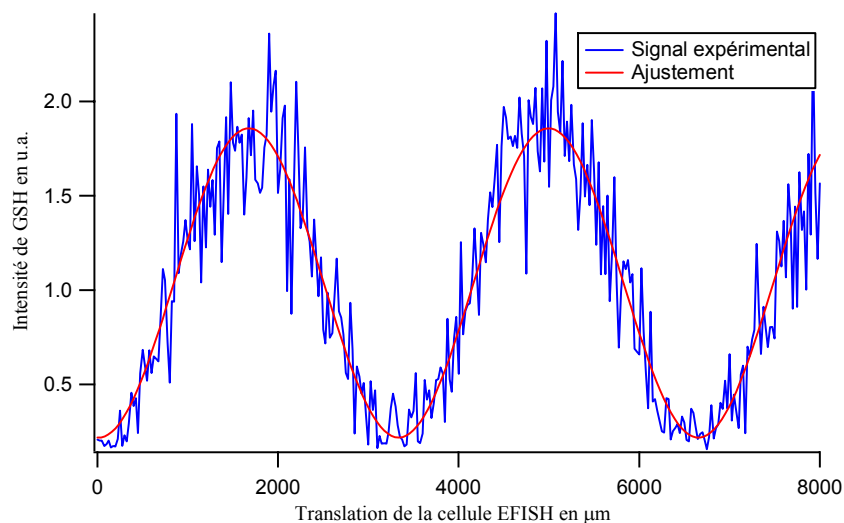


Figure 1 : Franges de Maker pour le dérivé PO3.

IV.2.2 Produits et solvants

L'eau est distillée puis desionisée grâce à un traitement sur appareil Milli-Q-plus. La conductivité de l'eau millipore obtenue est inférieure à $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 20°C.

Les solvants organiques (cyclohexane, toluène, dioxane, chloroforme, dichlorométhane, acétonitrile, éthanol, DMSO) sont de qualité spectroscopique et commercialisés chez Aldrich ou SDS (pureté >99%).

La solution acide a été préparée en utilisant l'acide perchlorique chez Aldrich (HClO_4 99,999% à 70% dans l'eau).

Les sels métalliques sont de type perchlorate (NaClO_4 , KClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$) ou nitrate ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$), disponibles chez Aldrich avec une pureté supérieure à 99%.

IV.2.3 Protocoles expérimentaux

IV.2.3.1 Mesure du rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence est défini comme le rapport du nombre de photons émis par la fluorescence au nombre de photons absorbés. Les rendements quantiques de fluorescence des produits sont mesurés par rapport à une référence dont le rendement quantique (Φ_{ref}) est connu. Il est préférable de choisir une référence qui est excitable à la même longueur d'onde et dont le spectre d'émission se recouvre avec celle du composé. Les rendements quantiques des deux composés sont reliés par la relation suivante :

$$\Phi_F = \Phi_R \frac{1 - 10^{-A_R}}{1 - 10^{-A_x}} \frac{S_x}{S_R} \left(\frac{n_x}{n_R} \right)^2 \quad \text{Eq. 4}$$

où Φ_F et Φ_R sont respectivement les rendements quantiques du composé à mesurer et de la référence, les indices x et r indiquent respectivement les valeurs pour l'échantillon et pour la référence, A est l'absorbance, S est l'intégrale de l'intensité de fluorescence et n est l'indice de réfraction de la solution.

Les mesures de l'échantillon et de la référence ont été faites dans les mêmes conditions (longueur d'onde d'excitation, gain appareil...). Les références utilisées pour les mesures de rendement quantique de fluorescence sont :

- Sulfate de quinine dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,5N dont le rendement quantique de fluorescence est de $\Phi_R = 0,546$.^[2]
- Coumarine C153 dans l'éthanol dont le rendement quantique de fluorescence est de $\Phi_R = 0,38$.^[3]
- $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ dans l'eau pure non dégazée dont le rendement quantique est de $\Phi_R = 0,028$.^[4]
- $\text{Yb}(\text{tta})_3$ dans le toluène (tta : thénoltrifluoroacétate) dont le rendement quantique de fluorescence est $\Phi_R = 0,0035$.^[5]

IV.2.3.2 Détermination des constantes de complexation

Les constantes de stabilité des complexes ont été déterminées par des méthodes de dosage spectrophotométrique et fluorimétrique. Les spectres d'absorption et de fluorescence ont été enregistrés avec des ajouts croissants du cation. La solution du cation utilisée pour les ajouts contient le ligand à la même concentration pour que la concentration en ligand soit constante tout au long du dosage.

Les stoechiométrie et les valeurs de constantes de complexation des complexes ont été obtenues grâce à une analyse globale d'au moins environ dix spectres/constante par le logiciel SPECFIT™ Global Analysis System V3.0 32-bit pour Windows.^[6] Ce logiciel permet de reconstruire également les spectres correspondants à chacune des espèces présentes au cours de l'ajout du cation.

IV.2.3.3 Modélisation orbitaux moléculaire par la méthode ZINDO

La modélisation moléculaire a été effectuée par Dr. P. Lacroix (LCC, Toulouse). En absence de structures cristallographiques, les géométries ont été optimisées avec l'Hamiltonien PM3 en utilisant le logiciel Gaussian98^[7] pour effectuer les calculs théoriques. Une symétrie C3 a été utilisée pour les molécules PO3, PN3 et PN32. Les fragments initiaux utilisés pour construire les molécules ont été définis à partir des structures cristallographiques connues dans la littérature.^[8,9,10] A partir des données structurales calculées, les spectres sont reproduits selon une approche semi-empirique avec une méthode ZINDO. Un niveau d'interaction de configuration de 10 a été utilisé, chaque transition est alors une combinaison linéaire des 100 excitations obtenues entre les 10 orbitales occupées de plus haute énergie et les 10 orbitales vacantes de plus basse énergie.

IV.2.3.4 Mesures du coefficient d'absorption molaire de l'état triplet et du rendement quantique singulet-triplet par absorption transitoire

IV.2.3.4.a Absorption molaire de l'état triplet du complexe Eu(DPPEOc)₃

L'absorption molaire de l'état triplet du complexe EuL₃ (A) a été mesurée en utilisant un échantillon de référence (benzophénone - BP) dont le coefficient d'absorption molaire est connu. Cette référence a été choisie pour que l'énergie de son état triplet soit suffisamment grande afin qu'un transfert d'énergie ait lieu vers l'état triplet du ligand dans le complexe A. Trois réactions ont été considérées :



En mesurant les constantes de désexcitation de l'état triplet de la benzophénone, du complexe ainsi que la constante de transfert d'énergie de BP vers le complexe A et en disposant de la valeur du coefficient d'absorption molaire du triplet de la référence BP, nous pouvons calculer la valeur de coefficient d'absorption molaire du complexe A.

La concentration de l'état triplet de la référence BP peut être exprimée sous cette forme :

$$\frac{d[{}^3\text{BP}^*]}{dt} = (k_1 + k_2[\text{A}]][{}^3\text{BP}^*] \Rightarrow [{}^3\text{BP}^*] = [{}^3\text{BP}^*]_0 \exp[-(k_1 + k_2[\text{A}])t] \quad \text{Eq. 8}$$

La concentration de l'état triplet du complexe A peut être donnée par :

$$\frac{d[{}^3A^*]}{dt} = -k_3[{}^3A^*] + k_2[A][{}^3BP^*] \quad \text{Eq. 9}$$

En intégrant ces équations, la concentration de l'état triplet du complexe A à l'instant t est donnée par :

$$[{}^3A^*] = [{}^3A^*]_0 \exp(-k_3 t) - \frac{k_2[A][{}^3BP^*]_0}{k_3 - (k_1 + k_2[A])} \exp(-k_3 t) + \frac{k_2[A][{}^3BP^*]_0}{k_3 - (k_1 + k_2[A])} \exp[-(k_1 + k_2[A])t] \quad \text{Eq. 10}$$

L'absorbance d'une solution d'un mélange des deux composés est la somme des deux absorbances :

$$\frac{A(t)}{\ell} = \epsilon_A[{}^3A^*] + \epsilon_{BP}[{}^3BP^*] \quad \ell = 0,6 \text{ cm} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\frac{A(t)}{\ell} = \epsilon_A \left\{ [{}^3A^*]_0 + \frac{k_2[A][{}^3BP^*]_0}{(k_1 + k_2[A]) - k_3} \right\} \exp(-k_3 t) + \left\{ \epsilon_{BP}[{}^3BP^*]_0 - \epsilon_A \frac{k_2[A][{}^3BP^*]_0}{(k_1 + k_2[A]) - k_3} \right\} \exp[-(k_1 + k_2[A])t]$$

Eq. 12

La Figure 2 présente les déclins d'absorption transitoire de la référence BP et du complexe A seuls. Ces déclins permettent de déterminer les constantes de désexcitation de l'état triplet de la référence BP et du complexe A, k_1 et k_3 respectivement de $4,93 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

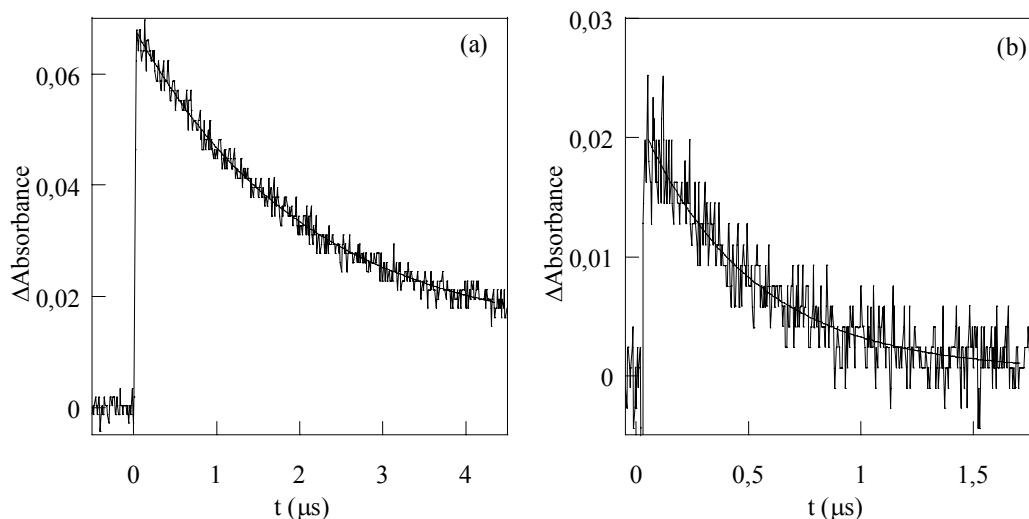


Figure 2 : Absorption transitoire (a) de la référence benzophénone et (b) du complexe EuL₃ respectivement à 530 et à 490 nm dans un mélange de CH₃CN/CHCl₃ (8:2 v/v). Les déclins sont décrits par des monoexponentielles.

Le maximum de l'absorbance transitoire pour chaque déclin à plusieurs longueurs d'onde permet d'obtenir le spectre d'absorption transitoire de l'état triplet de BP (Figure 3). La valeur du coefficient d'absorption molaire de l'état triplet dans l'acétonitrile est de $6500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 530 nm.^[11] A partir du spectre d'absorption transitoire et la valeur du coefficient d'absorption (ϵ) à 530 nm, la valeur d' ϵ est estimée à $4050 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 490 nm. Le mélange de ces deux

composés a été préparé de sorte que la concentration de la référence BP soit la même que la concentration utilisée pour tracer le spectre dans la Figure 3. Avec l'hypothèse que la population de l'état triplet $[^3\text{BP}^*]_0$ ne varie pas dans le mélange, cette population dans le mélange est donné par :

$$[^3\text{BP}^*]_0 = \frac{A^{520}}{\ell \cdot \epsilon_{\text{BP}}^{520}} = \frac{0,065}{0,6.6500} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

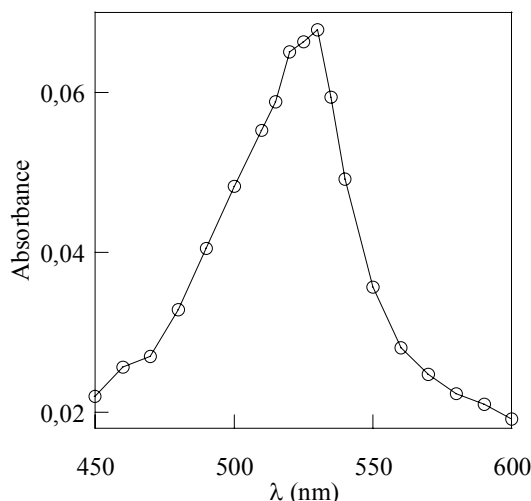


Figure 3 : Spectre d'absorption transitoire de la référence benzophénone (DO = 0,5 à 355 nm), énergie du laser à 6 mJ.

Les courbes d'absorption transitoire du mélange de la référence BP et du complexe sont présentées dans la Figure 4. Ces courbes sont ajustées par une fonction de double exponentielle, dont la formule est présentée dans l'équation Eq. 12. Les facteurs exponentiels présentent respectivement les constantes k_3 et $(k_1 + k_2[A])$ et les facteurs préexponentiels permettent de calculer la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ_A , qui est de $3,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 490 nm.

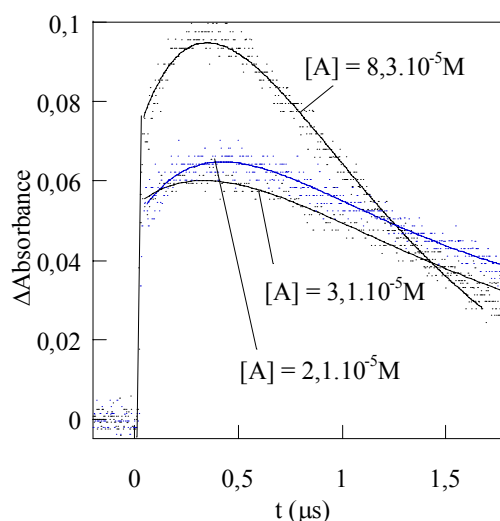


Figure 4 : Absorption transitoire du mélange du complexe A et de la référence BP ($[\text{BP}] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) à 490 nm dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$.

IV.2.3.4.b Rendement quantique du transfert singulet-triplet du ligand dans le complexe $\text{Eu}(\text{DPPEOc})_3$

Après avoir déterminé le coefficient d'absorption molaire de l'état triplet du complexe, nous pouvons déterminer le rendement quantique de transfert singulet-triplet en utilisant une référence dont le rendement quantique et le coefficient d'absorption molaire de l'état triplet sont connus. Nous avons varié la puissance de l'impulsion pompe, la population de molécules à l'état triplet est donc variée. Le rapport des pentes de la densité optique en fonction de la puissance de l'impulsion laser donne le rapport des produits du rendement quantique par l'absorption molaire.^[12]

$$\frac{P_{\text{ref}}}{\Phi_{\text{T}}^{\text{ref}} \epsilon_{\text{T}}^{\text{ref}}} = \frac{P_{\text{A}}}{\Phi_{\text{T}}^{\text{A}} \epsilon_{\text{T}}^{\text{A}}} \quad \text{Eq. 13}$$

La référence utilisée est une solution de benzophénone dans le toluène, dont le coefficient d'absorption molaire $\epsilon_{\text{T}}^{\text{ref}}$ est de $7200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 530 nm, et le rendement quantique de transfert singulet-triplet $\Phi_{\text{T}}^{\text{ref}}$ est de 1.^[11] Les courbes de variation de densité optique du complexe et de la référence en fonction de la puissance de laser sont présentées dans la Figure 5. Elles ne sont pas des droites à des puissances importantes du laser, ce qui est dû aux effets non linéaires (absorption saturable). Les pentes des deux droites sont déterminées sur les parties linéaires des courbes où les puissances du laser sont les plus faibles.

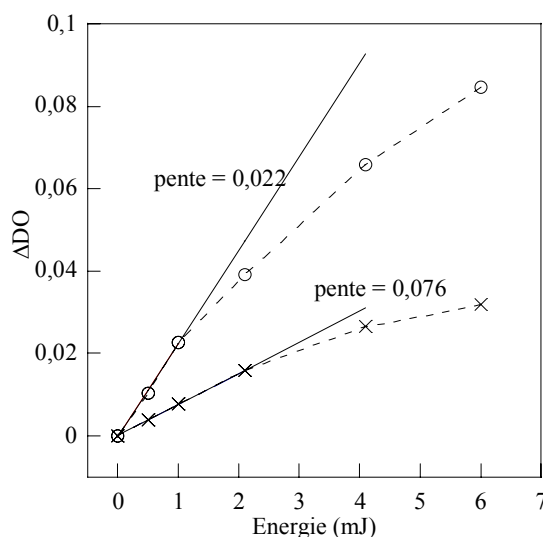


Figure 5 : Variation de l'absorbance transitoire au maximum du spectre du complexe (490 nm) et de la référence (530 nm) en fonction de la puissance de l'impulsion du laser à 355 nm.

Le rapport de ces deux pentes permet de calculer le rendement de transfert singulet-triplet du complexe :

$$\Phi_{\text{T}}^{\text{A}} = \frac{P_{\text{A}} \Phi_{\text{T}}^{\text{ref}} \epsilon_{\text{T}}^{\text{ref}}}{P_{\text{ref}} \epsilon_{\text{T}}^{\text{A}}} = 0,07 \quad \text{Eq. 14}$$

Références bibliographiques

- [1] L. Minuti, A. Taticchi, A. Marrocchi, S. Landi and E. Gacs-Baitz, "Synthesis and structure of [2.2]paracyclophanes incorporating alkyne units in the extended linear chain", *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46, 5735-5737.
- [2] G. A. Crosby and J. N. Demas, "Measurement of photoluminescence quantum yields. Review", *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 991-1024.
- [3] G. A. Reynolds and K. H. Drexhage, "New coumarin dyes with rigidized structure for flashlamp-pumped dye lasers", *Optics Communications*, **1975**, 13, 222-225.
- [4] K. Nakamaru, "Synthesis, Luminescence Quantum Yields, and Lifetimes of Trischelated Ruthenium (II) Mixed-ligand Complexes Including 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 2697-2705.
- [5] S. B. Meshkova, Z. M. Topilova, D. V. Bolshoy, S. V. Beltyukova, M. P. Tsvirko and V. Y. Venchikov, "Quantum efficiency of the luminescence of ytterbium(III) β -diketonates", *Acta. Phys. Pol. A*, **1999**, 95, 983 - 990.
- [6] M. Maeder and A. D. Zuberbuehler, "Nonlinear least-squares fitting of multivariate absorption data", *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 2220-2224.
- [7] Frisch, M. J. ; Trucks, G. W. ; Schlegel, H. B. ; Scuseria, G. E. ; Robb, M. A. ; Cheeseman, J. R. ; Zakrzewski, V. G. ; Montgomery, J. A. Jr. ; Stratmann, R. E. ; Burant, J. C. ; Dapprich, S. ; Millam, J. M. ; Daniels, A. D. ; Kudin, K. N. ; Strain, M. C. ; Farkas, O. ; Tomasi, J. ; Barone, V. ; Cossi, M. ; Cammi, R. ; Mennucci, B. ; Pomelli, C. ; Adamo, C. ; Clifford, S. ; Ochterski, J. ; Petersson, G. A. ; Ayala, P. Y. ; Cui, Q. ; Morokuma, K. ; Malick, D. K. ; Rabuck, A. D. ; Raghavachari, K. ; Foresman, J. B. ; Cioslowski, J. ; Ortiz, J. V. ; Baboul, A. G. ; Stefanov, B. B. ; Liu, G. ; Liashenko, A. ; Piskorz, P. ; Komaromi, I. ; Gomperts, R. ; Martin, R. L. ; Fox, D. J. ; Keith, T. ; Al-Laham, M. A. ; Peng, C. Y. ; Nanayakkara, A. ; Gonzalez, C. ; Challacombe, M. ; Gill, P. M. W. ; Johnson, B. ; Chen, W. ; Wong, M. W. ; Andres, J. L. ; Gonzalez, C. ; Head-Gordon, M. ; Replogle, E. S. ; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [8] M. R. Churchill, R. F. See, S. L. Randall and J. D. Atwood, "Structure of tri-*p*-tolylphosphine oxide hemihydrate, $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{O}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ", *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1993**, 49, 345-347.
- [9] M. Lequan, R. M. Lequan, K. Chane-Ching, P. Bassoul, G. Bravic, Y. Barrans and D. Chasseau, "Structure and non-linear optical properties of phosphine oxide derivatives", *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 5-9.
- [10] E. M. Graham, V. M. Miskowski, J. W. Perry, D. R. Coulter, A. E. Stiegman, W. P. Schaefer and R. E. Marsh, "Unusual structural distortions induced by charge-transfer interactions through conjugated molecules: crystal structures of $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CC})n(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NO}_2$ ($n = 0\text{-}3$)", *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8771-8779.
- [11] S. L. Murov, I. Carmichael and G. L. Hug, "Handbook of Photochemistry", Marcel Dekkers, Inc., **1993**.
- [12] A. Bautista-Sanchez, A. Kasselouri, M.-C. Desroches, J. Blais, P. Maillard, D. M. de Oliveira, A. C. Tedesco, P. Prognon and J. Delaire, "Photophysical properties of glucoconjugated chlorins and porphyrins and their associations with cyclodextrins", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **2005**, 81, 154-162.

PUBLICATIONS

Synthesis of Novel Rod-Shaped and Star-Shaped Fluorescent Phosphane Oxides—Nonlinear Optical Properties and Photophysical Properties

Minh-Huong Ha-Thi,^[a] Vincent Souchon,^[a] Abdelwaheb Hamdi,^[a] Rémi Métivier,^[a] Valérie Alain,^[a] Keitaro Nakatani,^[a] Pascal G. Lacroix,^[b] Jean-Pierre Genêt,^[c] Véronique Michelet,^{*,[c]} and Isabelle Leray^{*,[a]}

Abstract: The design of a new class of fluorophores is presented. Some push–pull chromophores (D– π –A) containing polyphenylethynyl units and a phosphane oxide moiety were efficiently prepared from common intermediates. Straightforward syntheses gave novel one-armed, rod-shaped and three-armed, star-shaped fluorophores. The optical properties of the resulting

star-shaped derivatives were evaluated, showed high fluorescence quantum yields, and their excitation induces very efficient charge redistribution. More-

over, thanks to their push–pull character, the molecules exhibited significant second-order NLO properties with good transparency, up to $67 \cdot 10^{-30}$ esu at 1907 nm, with an absorption λ_{max} at 369 nm. The effect of the donor group and of the number of phenylethynyl arms have been studied in this work.

Keywords: charge transfer • fluorescence spectroscopy • nonlinear optics • phosphane oxide • solvatochromism

Introduction

Over the past few years significant research has been directed toward the development of organic materials for potential application in molecular photonic devices^[1] and the development of sensors.^[2] Interest in these materials is primarily due to the infinite numbers of possible molecular structures with the desired properties, by virtue of the tremendous capabilities of organic synthesis.

For the development of a new fluorescent molecular sensor consisting of a recognition moiety linked to a fluorescent moiety, the choice of the fluorophore is of major importance. This component should convert the recognition event into an optical signal as the result of a change in its photophysical characteristics caused by the perturbation of various photoinduced processes (electron transfer, energy transfer, charge transfer) by the bound species.^[3] A particular advantage of fluoroionophores based on cation control of photoinduced charge transfer is that the absorption and fluorescence spectra are shifted upon cation binding^[4] so ratiometric measurements are possible: the ratio of the fluorescence intensities at two appropriate emission or excitation wavelengths provides a measure of the cation concentration independent of the probe concentration and insensitive to incident light intensity, scattering, inner filter effects, and photobleaching. To ensure better sensitivity, different photophysical properties of the fluorophore—such as high molar extinction coefficient, high fluorescence quantum yield, and good photostability—must be considered, which has prompted us to design new charge-transfer molecules. Among the existing fluorophores, poly(phenylene)ethynyls and other aryethynyl fluorophores are very attractive because of their high photostability, their electron-transport abilities, and their intense fluorescence emissions.^[5] A series of push–pull chromophores (D– π –A), each containing a polyphenylethynyl unit as a conjugated bridge, had already been

[a] M.-H. Ha-Thi, V. Souchon, Dr. A. Hamdi, Dr. R. Métivier, Dr. V. Alain, Prof. K. Nakatani, Dr. I. Leray
CNRS UMR 8531 Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires
Département de Chimie, ENS-Cachan
61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex (France)
Fax: (+33) 147-402-454
E-mail: icmleray@ppsm.ens-cachan.fr

[b] Dr. P. G. Lacroix
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205 route de Narbonne, 31077 Toulouse (France)

[c] Prof. J.-P. Genêt, Dr. V. Michelet
Laboratoire de Synthèse Sélective Organique et Produits Naturels
E.N.S.C.P., UMR7573, 11 rue P. et M. Curie
75231 Paris Cedex 05 (France)
Fax: (+33) 144-071-062
E-mail: veronique-michelet@enscp.fr

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.chemeurj.org/> or from the author.

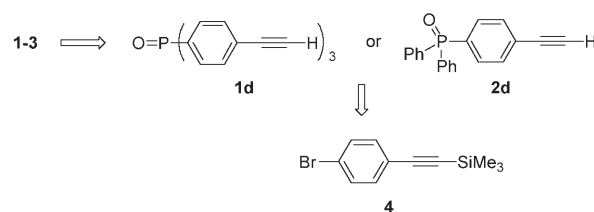
studied.^[6] In these systems, photoexcitation induces substantial charge separation, as evidenced by the large solvatochromic shifts observed in their emission spectra, and it is possible to take advantage of the push–pull characters of these systems for nonlinear applications.^[7]

In the course of our recent ongoing program directed towards the production of novel fluorophores, we have recently described the synthesis of two novel molecules **1a** and **2a** (Scheme 1), each bearing a phosphane oxide as an acceptor group and a methoxy group or groups as donor moieties.^[8] These systems exhibit high fluorescence quantum yields, and their excitation induces very efficient charge redistribution in the molecules. In anticipation that the donor group might influence either the fluorescence or the nonlinear properties, an easy route to analogues of **1a** and **2a** was desired. Moreover, the influence of substitution of the star-shaped phosphane oxides may be evaluated through the preparation of two families bearing mono- or trisubstituted fluorescent arms. There being no precedent for and no data relating to such derivatives, we therefore wish to describe here our full study involving a series of fluorescent probes, including their synthesis, their photophysical and nonlinear optical properties, and molecular orbital calculations.

Results and Discussion

Synthesis: We turned our attention to the preparation of the dimethylamino derivatives **1b** and **2b** and the triaryl derivative **1c** (Scheme 1), as the NMe₂ group is known to be a stronger donor than the methoxy group. An anthracenyl adduct **3** was also targeted, this being particularly attractive from the point of view of its ability to absorb in the visible region.^[9] We envisaged an easy route to such derivatives starting from the triarylphosphane oxides **1d**^[8] or **2d**, which could be prepared from commercially available 4-bromophenylacetylene (**4**) (Scheme 2).

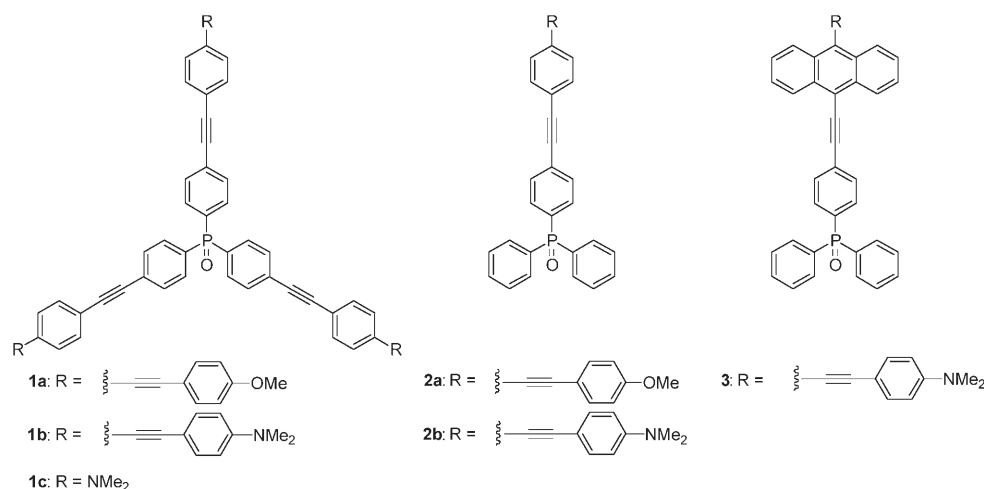
The triarylphosphane oxides **1a–c** were synthesized from **1d**^[8] through Pd-catalyzed Sonogashira couplings



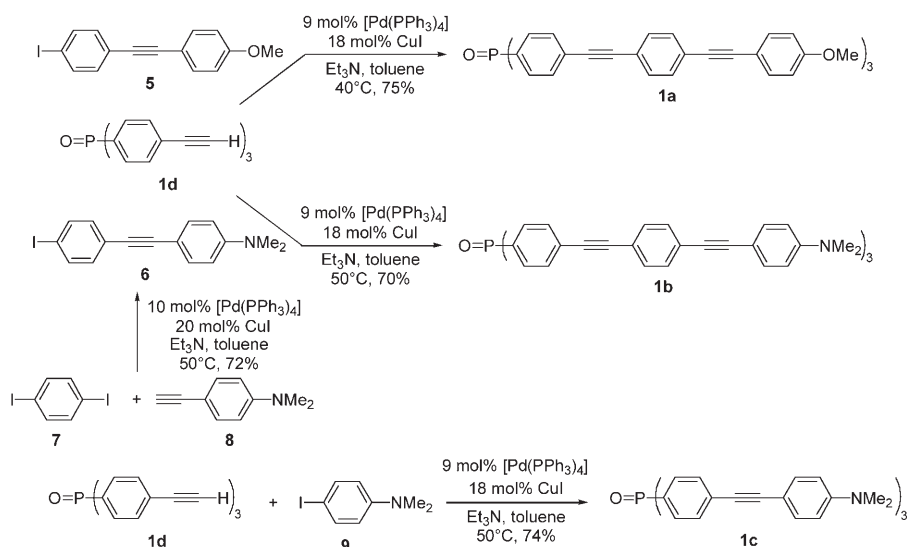
Scheme 2. Retrosynthesis for phosphane oxide fluorescent probes.

(Scheme 3). Phosphane oxide **1a** was prepared by the previously described procedures,^[8] whilst the easy route to phosphane oxide **1b** was based on the synthesis of iodide **6**, starting from commercially available products **7** and **8**. The Sonogashira coupling was optimized in the presence of 9 mol % of [Pd(PPh₃)₄] and afforded the desired phosphane oxide in 70 % isolated yield. The known 4-iodo-*N,N*-dimethylaniline (**9**)^[10] could also be treated with triarylphosphane **1d** to provide the desired product **1c** efficiently in 74 % yield. We therefore had a route to three star-shaped triarylphosphane oxides in good overall yields and in a straightforward synthesis.

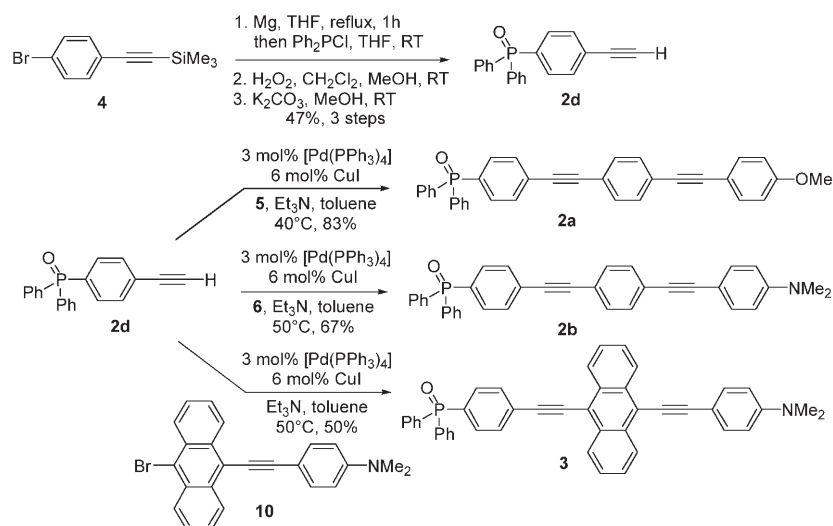
Aiming to examine the influence of mono- and trisubstituted fluorescent arms, we also envisaged the preparation of the monosubstituted arylphosphane oxides **2a** and **2b** (Scheme 4). Phosphorylation with the Grignard reagent derived from the commercially available 1-(4-bromophenyl)-2-(trimethylsilyl)acetylene (**4**) in the presence of chlorodiphenylphosphane was followed by phosphorus oxidation and desilylation reaction, this high-yielding, three-step process giving the desired adduct **2d** in 47 % overall yield. We,^[8] and others,^[11] have previously reported alternative strategies starting from chlorodiphenylphosphane and diphenylphosphane, respectively, but these both afforded the diphenylarylethynylphosphane in lower isolated yields. The Sonogashira couplings of the phosphane oxide **2d** were carried out either with iodo derivatives **5** and **6** or with the known bromonaphthyl **10**,^[9] the corresponding substituted phosphane



Scheme 1. Phosphane oxide fluorescent probes.



Scheme 3. Synthesis of triarylphosphane oxides.



Scheme 4.

oxides **2a**, **2b**, and **3** being isolated in moderate to good yields (50–83 %).

Having prepared the one-armed, rod-shaped and three-armed, star-shaped fluorescent probes, we next turned our attention to the photophysical properties of these novel derivatives.

Photophysical properties: The photophysical properties of the related phosphane oxide derivatives are given in Table 1, whilst the absorption and emission spectra of monosubstituted and star-shaped phosphane oxides

are given in Figure 1a and b, respectively. Time-resolved fluorescence measurements were performed by the single-photon counting method with picosecond laser excitation; the fluorescence decays for the different phosphane oxides are shown in Figure 2. Satisfactory fits can be obtained by considering a single exponential ($\chi^2_R < 1.25$). The radiative and nonradiative rate constants are related to the corresponding emission quantum yield and lifetime by $k_r = \Phi/\tau$ and $k_{nr} = (1-\Phi)/\tau$ (Table 1).

The fluorophores containing phenylethynyl bridges (**1** and **2**) each show good transparency in the visible region and an intense absorption band in the near UV/blue visible range, which can be attributed to an intramolecular charge transfer (ICT) upon $S_0 \rightarrow S_1$ excitation.^[11] The tolane skeleton presents the advantage of avoiding the chemically and photochemically readily induced *cis/trans* isomerizations that can occur in the corresponding stilbenes, whilst the acetylenic triple bonds also induce hypsochromic shifts relative to the corresponding chromophores containing double bonds, producing an enhancement of the transparency range, a highly desirable

property when NLO properties are considered. The absorption maxima depend both on the natures of the peripheral

Table 1. Photophysical properties of the phosphane oxide derivatives in chloroform. Maxima of one-photon absorption λ_{abs} [nm] and of steady-state emission λ_{em} [nm], molar absorption coefficient ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], fluorescence quantum yield Φ_F , fluorescence lifetime τ [ns], radiative k_r [10^8 s^{-1}] and nonradiative rate k_{nr} [10^8 s^{-1}] constants, together with computed optical data (absorption maxima λ_{max} [nm], and oscillator strength f).

Product	λ_{abs} [nm]	ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	f	λ_{em} [nm]	$\Phi_F^{[b]}$	τ [ns]	k_r [10^8 s^{-1}]	k_{nr} [10^8 s^{-1}]	$\lambda_{max}^{[d]}$ [nm]	$f^{[c,d]}$
1a	338	17.7	4.06	392	0.77	0.74	10.41	3.11	315	6.1
1b	369	12.5	2.29	478	0.56	1.52	3.68	2.89	317	6.1
1c	367	6.5	1.49	428	0.58	1.88	3.09	2.23	294	4.1
2a	335	5.9	1.42	388	0.76	0.78	9.74	3.08	312	2.4
2b	369	4.1	0.86	471	0.66	1.52	4.34	2.24	319	2.4
2c	481	3.1	0.61	573	0.78	2.81	2.78	0.78	418	1.43

[a] The detailed HOMO–LUMO transitions and the various compositions of CI expansion are reported in the Supporting Information. [b] Fluorescence quantum yield with a 10% random error. [c] Computed optical data. [d] Overestimated value.

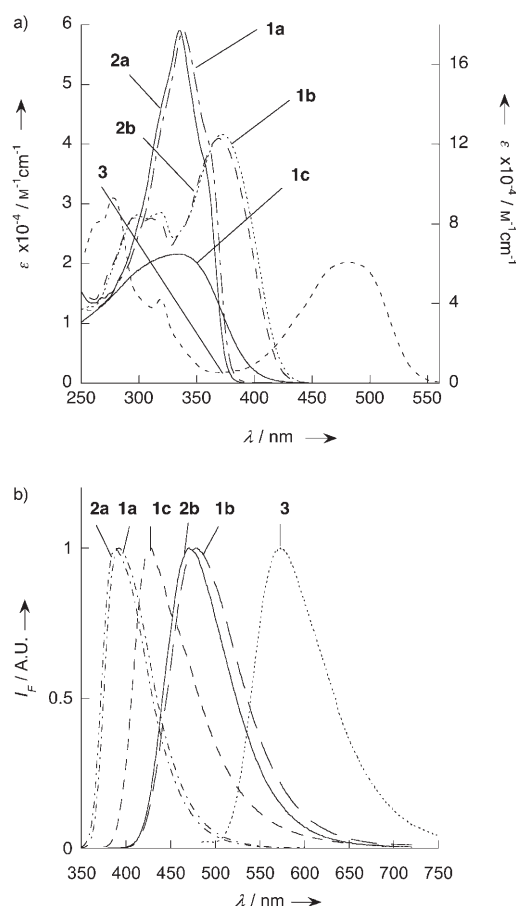


Figure 1. a) Absorption of phosphane oxide derivatives in chloroform (left ordinate: rod-shaped phosphane oxides **2a**, **2b**, and **3**; right ordinate: star-shaped phosphane oxides **1a** and **1b**). b) Corrected normalized emission spectra of phosphane oxide derivative in chloroform.

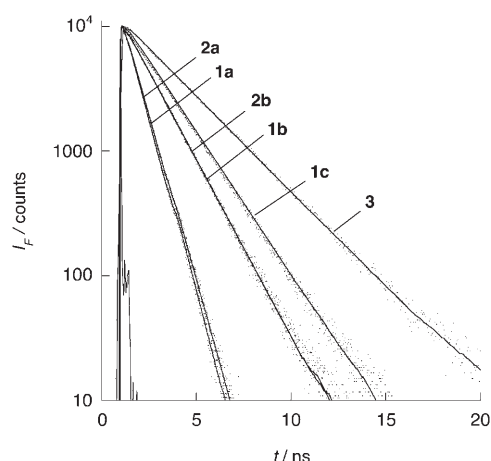


Figure 2. Fluorescence decays of phosphane oxide derivatives in chloroform.

substituents and on the lengths of the conjugated arms. As would be expected, bathochromic shifts are observed with increasing electron density of the donating groups ($\text{OCH}_3 <$

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Furthermore, it was shown that red shifting in the absorption band is observed with increasing conjugation length (**1c** compared with **1b**) due to an extension of the π -conjugation. In the case of the anthracenyl-based fluorophore, the absorption is shifted by about 100 nm, an effect interpreted in terms of better π -orbital delocalization due to the presence of the anthracenyl bridge. All of these molecules are strongly fluorescent in chloroform, with fluorescence quantum yields ranging from 0.55 to 0.78. The value of the quantum yield and the radiative rate constant are similar to those reported for the strongly emitting fluorophores based on rod-shaped oligo(π -phenyleneethynylene)s.^[12] As also observed in the absorption, bathochromic shifting of the emission spectra in chloroform is observed with increasing donating group power (λ_{em} for **1a** = 388 and λ_{em} for **1b** = 471 nm). This effect is more pronounced for the emission than for the absorption, suggesting an enhancement of the dipole moment in the excited state. The shape, molar absorption coefficient (normalized to the same number of fluorophores), fluorescence quantum yield, and fluorescence lifetime are similar for compounds **1a** and **2a**, indicating weak interaction between the fluorophores; the same tendency has been observed for compounds **1b** and **2b**. Thus, from these experimental data, it can be considered that the emitting states in the star-shaped fluorophores **1a** and **1b** are located on single branches of the fluorophores. Similar effects have previously been observed in the case of multibranching dipolar chromophores.^[13] The emission efficiencies (Φ_{F} , k_{r}) correlate with the electron-donating abilities of the donor groups and the π -extensions, the k_{r} values being found to be about three times higher for **1a** than for **1b** and for **2a** than for **2b**.

These experimental features can be interpreted further by use of semiempirical procedures at the intermediate neglect of differential overlap (INDO) level; the experimentally obtained data are compared to the semiempirical (INDO) spectra in Table 1. Both experimentally measured and calculated spectra are dominated by intense and low-lying bands, with a tendency towards slight blue shifting (about 50 nm) on passing from experimentally measured to calculated values. Calculation indicates that the origins of these bands seem to be slightly different in the one-armed (**2a**, **2b**) and three-armed molecules (**1a**, **1b**). While single, HOMO–LUMO-based (1→2) electron transitions contribute to the intense bands in the one-armed chromophores, sets of two (1→2 and 1→3) transitions mixing excitations between six orbitals are involved in the description of the bands in three-armed systems (see Supporting Information for details on electron transition bands). This may be explained by the fact that C_3 symmetry axes were postulated for the three-armed molecules. The six orbitals involved in the charge-transfer transitions of the three-armed derivatives are therefore reminiscent of the HOMOs and LUMOs of the one-armed parent molecules, and finally the overall physical properties are equivalent in any case. Thus, apart from these differences between experimentally measured and calculated data, there is satisfactory correlation between the theory-

derived values and the data relating to UV/Vis absorption maxima and oscillator strength of the transition (Table 1). The observation that the presence of a better electron donor (dimethylamino) lowers the energies of the transitions strongly supports a push–pull character in these systems, and hence the potential for sizeable quadratic molecular hyperpolarizabilities (β) in these molecules, as discussed in the next section. HOMO and LUMO orbitals for **2a** and **2b** are shown in Figure 3a and b. In each case a charge transfer from the R-C₆H₄-C≡C- and the -C≡C-C₆H₄P(O)(C₆H₅)₂ fragments is evident, with a tendency towards stronger effects in the case of the Me₂N-containing molecule, consistently with the more strongly electron-donating character of the amine.

Solvatochromism effects of the new fluorophores (**1b**, **1c**, **2b**, and **3**) were studied and compared with the previously observed phosphane oxide data^[8] (Table 2). In contrast with the small bathochromic shifts observed in the absorption spectra, an important red shifting of the emission spectra was observed (Figure 4 for **2b**). The Stokes shift for **2b** in CH₃CN, for example, is 10521 cm⁻¹, indicating that the dipole moment of the phosphane oxide is much larger in the excited state than in the ground state.

According to the Lippert–Mataga equation,^[14] the Stokes shift can be related to the difference in dipole moment between the ground and the excited states:

$$\nu_a - \nu_f = \frac{2}{hca^3} (\mu_e - \mu_g)^2 \Delta f + \text{constant} \quad (1)$$

where ν_a and ν_f are the frequencies of the absorption and

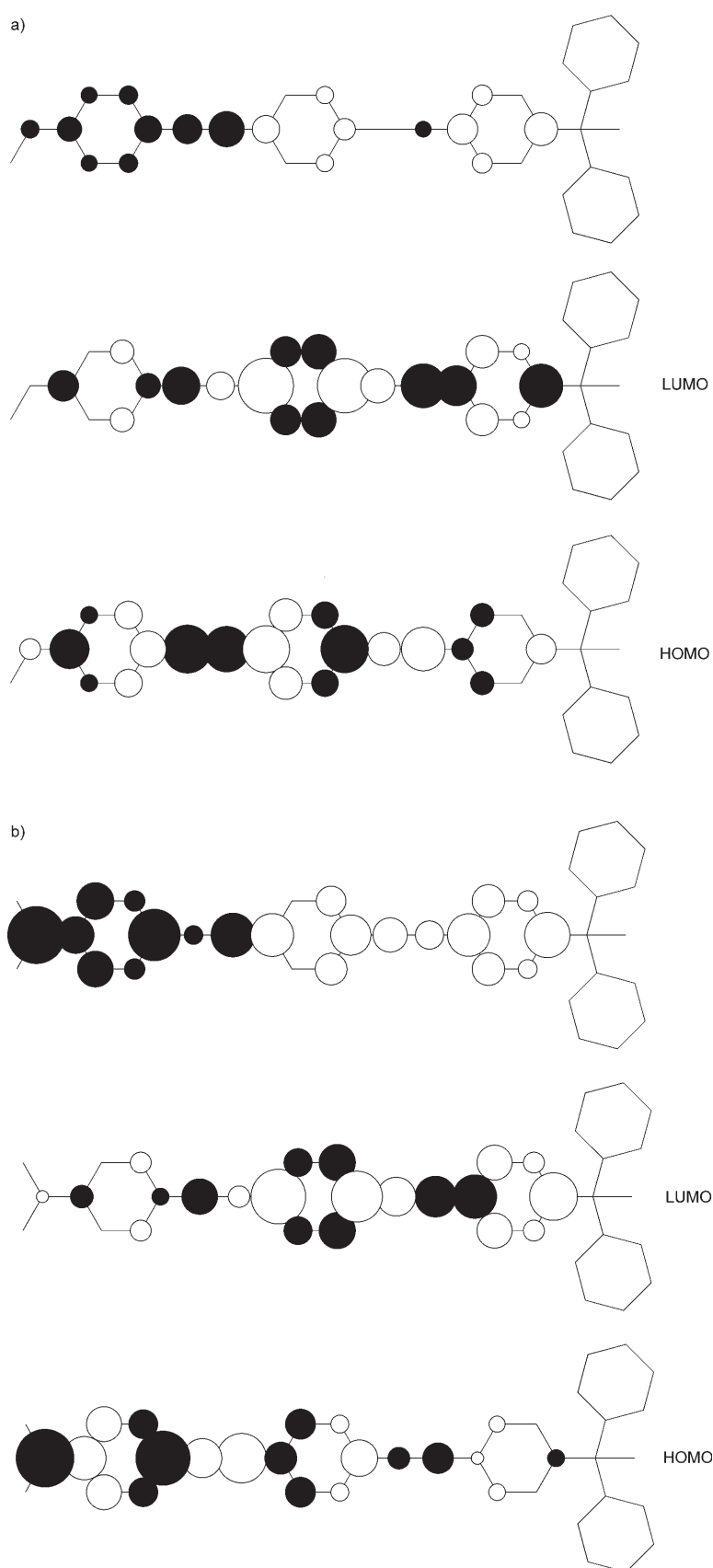
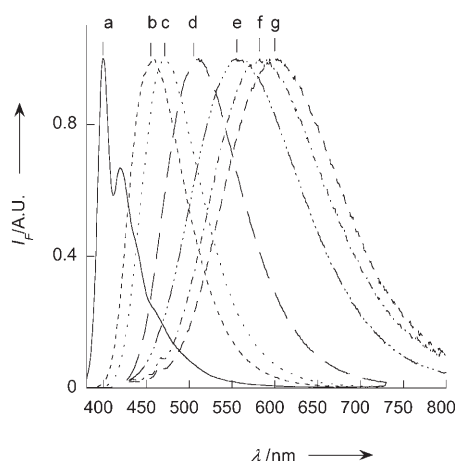


Figure 3. HOMOs (bottom) and LUMOs (middle) for **2a** (a) and **2b** (b) with the associated charge transfer (top). The white (black) contributions in the charge-transfer drawing correspond to increases (decreases) in the electron density upon excitation.

Table 2. Solvatochromism of **1a**, **1b**, **1c**, **2a**, **2b**, and **3**. λ_{abs} [nm], λ_{em} [nm], and Φ_{F} [a] as the function of the orientation polarizability Δf .

Product	Δf	Solvent						
		cyclohexane −0.001	dioxane 0.021	CHCl ₃ 0.149	CH ₂ Cl ₂ 0.219	DMSO 0.265	EtOH 0.290	CH ₃ CN 0.306
1a ^[b]	λ_{abs} [nm]	335	336	338	338	338	336	334
	λ_{em} [nm]	366	379	392	406	443	418	428
	Φ_{F}	0.78	0.89	0.77	0.73	0.71	0.86	0.79
1b	λ_{abs} [nm]	364	369	370	373	[c]	[c]	[c]
	λ_{em} [nm]	409	464	478	518	[c]	[c]	[c]
	Φ_{F}	[b]	0.56	0.57	0.63	[c]	[c]	[c]
1c	λ_{abs} [nm]	364	359	367	364	371	366	362
	λ_{em} [nm]	374	418	428	463	529	502	516
	Φ_{F}	0.46	0.43	0.58	0.44	0.06	0.07	0.04
2a ^[b]	λ_{abs} [nm]	333	333	335	334	336	333	331
	λ_{em} [nm]	364	374	388	402	434	412	422
	Φ_{F}	0.77	0.97	0.76	0.78	0.75	0.81	0.94
2b	λ_{abs} [nm]	363	367	369	370	377	367	367
	λ_{em} [nm]	399	459	471	511	615	579	600
	Φ_{F}	0.73	0.73	0.66	0.69	0.04	0.10	0.07
3	λ_{abs} [nm]	[b]	480	481	489	501	479	485
	λ_{em} [nm]	[b]	567	570	603	690	633	665
	Φ_{F}	[b]	0.60	0.78	0.51	0.03	0.48	0.08

[a] Fluorescence quantum yield with a 10% random error. [b] Data previously reported in ref. [8] [c] Not soluble.

Figure 4. Corrected emission spectra of **2b** in different solvents. a) Cyclohexane. b) Dioxane. c) CHCl₃. d) CH₂Cl₂. e) EtOH. f) CH₃CN. g) DMSO.

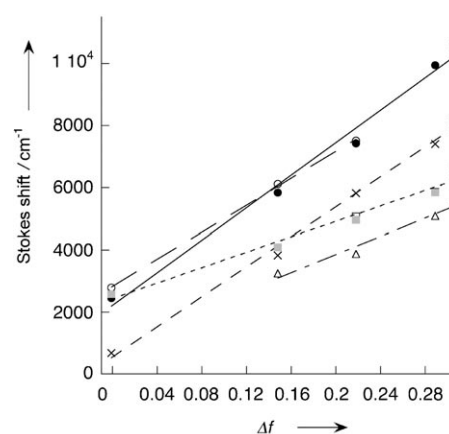
fluorescence maxima, respectively, h is Planck's constant, c is the velocity of light, a is the radius of the cavity in which the solutes resides, and Δf is the orientation polarizability, defined as:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2)$$

where ε is the static dielectric constant of the solvent and n is the optical refractive index of the solvent.

As shown in Figure 5, plots of the orientation polarizabilities (Δf) against the Stokes shifts in various solvents are linear for the different compounds. The slopes depend on the natures of the donors: the stronger the donor, the steep-

er the slope and the higher the enhancement of the dipole moment in the excited state. Interestingly the slope is the same for compounds containing the same donor (comparison between **1a** and **2a** and between **1b** and **2b**). This can again be explained by the emitting excited states having the same nature in the case of the star-shaped molecule and in the case of the rod-shaped molecule. It should also be noted that the slopes for **1b** and **1c** are the same. In the case of **3** the slope is smaller, which can be explained in terms of a minor delocalization of the charge in the excited state due to the presence of the anthracenyl moiety.

Figure 5. Lippert-Mataga correlations of fluorophores **1a** (●), **2a** (○), **1b** (×), **2b** (□), **2c** (■), and **3** (△).

To determine the enhancements of the dipolar moments in the excited states, one key parameter was the determination of the Onsager cavities. In the case of an elongated molecule, overestimation of the radius cavity can often occur through the use of the distance between donor and acceptor, which gives rise to uncertainty in the determination of the enhancement of the dipole moment in the molecule, so the use of an ellipsoidal cavity model is more appropriate.^[15] The $\Delta\mu$ values for **2a** and **2b** were also evaluated by INDO^[16] and were found to be 10 D and 17 D, respectively: lower than, but in a satisfactory agreement with, the experimentally measured values (Table 3).

The solvent effects on fluorescence efficiency were then studied for compounds **2a** and **2b**. Table 4 displays the obtained fluorescence quantum yields, fluorescence lifetimes, and the corresponding radiative and nonradiative rate con-

Table 3. Experimentally measured dipole moments and hyperpolarizabilities (β in 10^{-30} esu) at 1907 nm for **1a**, **1b**, **1c**, **2a**, **2b**, and **3**.

Product	μ [D]	$\Delta\mu$ [D]	β [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]
1a	5.1	15	40	32
1b	7.1	20	67	54
1c	6	15	46	
2a	4.2	15	24	20
2b	4.8	22	51	43
3		12		

stants. Whilst the fluorescence quantum yield of **2a** did not change very much with increasing solvent polarity, a significant decrease in the fluorescence quantum yield with increasing solvent polarity was observed in the case of **2b**, and this result was accompanied by an enhancement of the non-radiative rate constant. Such an effect can be interpreted in terms of specific interaction between the amino nitrogen group of **2b** and the solvent in the excited state, as previously observed with similar compounds.^[17]

Table 4. Photophysical properties of the phosphane oxides **2a** and **2b** in different solvents. Fluorescence quantum yields Φ_F , fluorescence lifetimes τ [ns], radiative k_r , and nonradiative k_{nr} rate constants [10^8 s $^{-1}$].

Solvent	Φ_F	τ [ns]	2a		Φ_F	τ [ns]	2b	
			k_r [10^8 s $^{-1}$]	k_{nr} [10^8 s $^{-1}$]			k_r [10^8 s $^{-1}$]	k_{nr} [10^8 s $^{-1}$]
cyclohexane	0.77	0.63	12.22	3.65	0.76	0.87	8.74	2.76
dioxane	0.92	0.73	12.60	1.10	0.73	1.43	5.10	1.89
CHCl ₃	0.76	0.78	9.74	3.08	0.66	1.52	4.34	2.24
CH ₂ Cl ₂	0.78	0.87	8.97	2.53	0.69	2.12	3.25	1.46
DMSO	0.75	1.17	6.41	2.14	0.06	0.42	1.43	22.38
EtOH	0.81	1.03	7.86	1.84	0.18	0.76	2.37	10.79
CH ₃ CN	0.89	1.13	7.88	0.97	0.11	0.61	1.80	14.59

Nonlinear optical properties: Measurements of the molecular hyperpolarizabilities of the phosphane oxides were made, in order to investigate and thus illustrate potential optical applications.

Since EFISH gives the scalar product ($\mu\beta$) of the dipole moment by the hyperpolarizability, it was then possible to obtain the projection of β on the dipole moment direction (noted β for sake of simplicity) from independent measurement of μ . In both the one-armed and the three-armed series we had observed an increase in β through the replacement of methoxy groups by dimethylamino moieties (Table 3). As would be expected from the better electron-donating capacity of the latter group, the same tendency was observed for the μ value. Although compound **1c** has weaker β and μ values than its analogue **1b**, arising from a shorter conjugated chain between the push and pull moieties, it competes well with other push-pull diphenylacetylenes reported in the literature (e.g., 46×10^{-30} cm⁵ esu $^{-1}$ for 4,4'-dimethylaminonitrodiphenylacetylene^[7b]), but is significantly smaller than that obtained for 1,3,5-triazine substituted with a dimethylaminophenylethynyl group.^[18] Such an effect can be explained by the fact that the 1,3,5-triazine group is a better withdrawing group than the nitro or the phosphane oxide group. To the best of our knowledge, only powder tests of molecules possessing three phenyl rings and two acetylene functions have been reported.^[7a] Multiplying

the number of arms resulted in a slight increase in β , which will be discussed further.

NLO response in chromophores 2a and 2b: According to the simplified, but widely used “two-level” description of the NLO response, the hyperpolarizabilities of “push-pull” one-dimensional molecules (e.g., **2a** and **2b**) have their origin in intense low-lying transitions of energy E and oscillator strength f , involving a charge-transfer character between a ground (g) and an excited (e) state (dipole moment change $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$), according to the following relationship:^[19,20]

$$\beta = \frac{3e^2\hbar f\Delta\mu}{2mE^3} \times \frac{E^4}{(E_2 - (2\hbar\omega)^2)(E^2 - (\hbar\omega)^2)} \quad (3)$$

in which $\hbar\omega$ is the energy of the incident laser beam. In the cases of compounds **2a** and **2b** the lowest energy transitions

(1 $\rightarrow$ 2) are very intense (large f values) and can be assumed to be dominant in the description of the NLO properties. Furthermore, the data gathered in the Supporting Information indicate that each transition is based on the corresponding single HOMO $\rightarrow$ LUMO excitation, contributing at levels of 89 and 83 % of the effect in **2a** and **2b**, respectively. There-

fore, it can readily be assumed that the description of the charge transfer associated with the HOMO $\rightarrow$ LUMO excitation provides the rationale for understanding of the microscopic origin of the NLO response in these “push-pull” chromophores.

Experimentally measured and computed values also support the idea that the charge transfer (and hence the hyperpolarizability) is enhanced when the strength of the donating substituent is stronger. Within the approximation of the two-level description [Eq. (3)], the current set of $\Delta\mu$, f , and E parameters gives computational β values of 43 and 84×10^{-30} cm⁵ esu $^{-1}$ for **2a** and **2b**, respectively. These values are somewhat larger than the experimentally ascertained 24 and 51×10^{-30} cm⁵ esu $^{-1}$ values, but it is well known that the two-level description frequently gives an overestimation of molecular hyperpolarizabilities.^[21]

NLO response in three-armed 1a and 1b and comparison with the one-armed analogues: Because of the presence of the phosphane oxide moieties the three arms are not coplanar, resulting in a dipolar (not octupolar) geometry. If a one-dimensional model along the C₃ symmetry axis is considered, the projection of the dipole moment change ($\Delta\mu$) associated with the two degenerate (1 $\rightarrow$ 2 and 1 $\rightarrow$ 3) transitions should be viewed as the resulting contribution to the NLO response. This approach gave hyperpolarizabilities

equal to 15 and $22 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ for **1a** and **1b**, respectively. As would be expected, these values are significantly lower than the experimentally measured (42 and $67 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$) data because they arise from an oversimplified picture in which $\beta = \beta_{zzz}$ and do not take into account the contribution of the β_{zzx} and β_{zyy} tensor components, which will probably be important in the current geometry. Unlike in the situation encountered in the simple “push–pull” **2a** and **2b** chromophores, this analysis therefore suggests that a model based on simple charge-transfer processes may not be fully reliable in these systems.

The ratios between the μ and β values of the three-armed star-shaped molecules and their one-armed analogues range between 1.2 and 1.7. Theoretically, the relationship between the two types of molecules should be:^[22]

$$\mu_3 = 3\mu_1 \cos \theta \quad (4)$$

$$\beta_3 = 3\beta_1 \cos \theta \quad (5)$$

where the indices 1 and 3 refer to the one- and three-armed molecules, respectively, and θ to the angle between each arm and the C_3 axis. The terms μ_3 and β_3 are along the C_3 axis, whereas μ_1 and β_1 are along the molecule's main axis, and are the components involved in EFISH data.

In the calculated structures of the three-armed chromophores, each dipolar arm makes an angle of $\theta = 66^\circ$ with the C_3 axis, so the above ratio would be 1.22. The experimentally obtained results are therefore consistent with the theory within the experimental errors of the EFISH measurements.

Conclusion

We have synthesized a series of new phenylethynyl phosphane oxides bearing different donor groups. To study various degrees of donor and acceptor strength, the influence of the substitution and the nature of the π -conjugation element were investigated through the preparation of six analogues. The geometries of these fluorophores were optimized, resulting in one-armed, rod-shaped and three-armed, star-shaped derivatives. The absorption and emission spectra revealed that the electronic properties of these fluorophores were strongly affected by the nature of the donor, the length, and the nature of the π -conjugation. The internal charge-transfer characters of the transitions were investigated by solvatochromism measurements and it was found that highly efficient charge redistribution occurred upon excitation both for the one-armed, rod-shaped fluorophores and for their three-armed, star-shaped counterparts. Estimations of the enhancements of the dipole moments in the excited states were performed, showing that enhancement is higher in cases of compounds bearing the more strongly electron-donating dimethylamino group. The photophysical properties of the star-shaped fluorophores and rod-shaped fluorophores were found to be the same, indicating that the emit-

ting state in each star-shaped derivative is located on a single branch. Because of their strong push–pull characters, the chromophores exhibit sizeable NLO responses in solution, with a tendency towards larger hyperpolarizabilities in the three-armed series.

Experimental Section

General procedure: Reagents were commercially available from Acros, Aldrich, or Avocado and were used without further purification unless otherwise stated. Cyclohexane, dioxane, chloroform, dichloromethane, dimethylsulfoxide, and acetonitrile (Aldrich, spectrometric grade or SDS, spectrometric grade) were employed as solvents for absorption and fluorescence measurements. Column chromatography was performed with E. Merck 0.040–0.063 mm Art. 11567 silica gel. ^1H NMR, ^{13}C NMR, and ^{31}P NMR were recorded on Bruker AV 300 or AV 400 instruments. All signals were expressed as ppm downfield from Me_4Si for ^1H and ^{13}C NMR and from H_3PO_4 for ^{31}P NMR used as an internal standard (δ). Coupling constants (J) are reported in Hz and refer to apparent peak multiplicities. Melting points were measured in open capillary tubes. Mass spectrometry analyses were performed at the Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris by using a Hewlett–Packard HP 5989 A instrument. Direct introduction experiments were performed by chemical ionization with ammonia. Elemental analyses were performed at the Institut de Chimie des Substances Naturelles and high-resolution mass spectra were done at the University of Paris XI (Orsay).

Diphenyl-[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]phosphane oxide: Hydrogen peroxide (30% solution, 1.7 mL) was slowly added to a solution of diphenyl-[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]phosphane (**2g**, 5.58 mmol) in a mixture of dichloromethane (50 mL) and methanol (50 mL). The resulting mixture was stirred at room temperature for 2 h and was then quenched with aqueous Na_2SO_3 solution and extracted with dichloromethane. The combined organic phases were dried (MgSO_4), filtered, and concentrated under reduced pressure to give a white solid (**2g**, 96%). M.p. 139°C ; ^1H NMR (300 MHz, CHCl_3): $\delta = 7.65\text{--}7.46$ (m, 14H; H_{ar}), 0.25 ppm (s, 9H; CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CHCl_3): 132.7 (C-P), 132.4 ($2 \times$ C-P), 132.2 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 132.2 ($4 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 132.0 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 131.9 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 128.7 ($4 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 127 (C), 104.0, 97.6 ($2 \times$ C, C=C), 0.0 ppm ($3 \times \text{CH}_3$); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.0$ ppm; MS (CI, NH_3): m/z : 375 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$; ES HRMS: m/z : calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{P}_2\text{Na}$: 771.26; found: 771.24 [$2\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

Diphenyl-(4-ethynylphenyl)phosphane oxide (2d): Potassium carbonate (256 mg, 1.8 mmol) was added to a solution of diphenyl-[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]phosphane oxide (**2g**, 5.34 mmol) in a mixture of dichloromethane (40 mL) and methanol (60 mL). The resulting mixture was stirred at room temperature for 2 h, quenched with water, and then extracted with dichloromethane. The combined organic layers were dried (MgSO_4), filtered, and concentrated under reduced pressure to give a white solid (1.4 g, 85%). M.p. 144°C ; ^1H NMR (300 MHz, CHCl_3): $\delta = 7.69\text{--}7.53$ (m, 10H; H_{ar}), 7.50–7.43 (m, 4H; H_{ar}), 3.20 ppm (s, 1H; $\text{H}_{\text{C}\equiv\text{CH}}$); ^{13}C NMR (75 MHz, CHCl_3): $\delta = 133.1$ (C-P), 132.1 ($2 \times$ C-P), 132.1 ($4 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 132.0 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 131.9 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 128.6 ($4 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 126.9 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 125.9 (C), 82.6, 79.9 ppm ($2 \times$ C, C=C); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.7$ ppm; MS (CI, NH_3): $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OP}$: m/z : 303 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$; ES HRMS: m/z : calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OPNa}$: 325.0753; found: 325.0765 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

[4-(10-Bromoanthracen-9-ylethynyl)-phenyl]-dimethyl-amine (10): CuI (26.3 mg, 0.14 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (159 mg, 0.14 mmol) were added to a solution of 9,10-dibromoanthracene (2.3 g, 6.89 mmol) and 4-ethynyl-*N,N*-dimethylbenzylamine (1 g, 6.89 mmol) in a mixture of toluene (70 mL) and triethylamine (20 mL). The resulting mixture was stirred for 24 h at 50°C , and was then allowed to cool to room temperature and concentrated under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane/cyclohexane 90:10) to give an orange solid (1.3 g, 50%). M.p. 236°C ; ^1H NMR (300 MHz, CHCl_3): $\delta = 8.73\text{--}8.70$

(m, 2H; H_{1ar}), 8.57–8.54 (m, 2H; H_{2ar}), 7.66–7.57 (m, 6H; H_{2ar} , H_{3ar} , H_{5ar}), 6.76 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H; H_{6ar}), 3.05 ppm (s, 6H; CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CHCl_3$): $\delta = 150.6$ (C), 133.0 ($2 \times CH_{ar}$), 132.8 ($2 \times C$), 130.5 ($2 \times C$), 128.2 ($2 \times CH_{ar}$), 127.7 ($2 \times CH_{ar}$), 127.5 ($2 \times CH_{ar}$), 126.5 ($2 \times CH_{ar}$), 122.9 (C), 119.7 (C), 112.1 ($2 \times CH_{ar}$), 110.2 (C), 103.8 (C), 84.4 (C), 40.4 ppm (CH_3); MS (CI, NH_3): $C_{24}H_{18}BrN$; m/z : 402 $[M+H]^+$.

Diphenyl-[4-[10-(4-dimethylaminophenylethynyl)anthracen-9-ylethynyl]-phenyl]phosphane oxide (3): CuI (1.91 mg, 0.01 mmol) and $Pd(PPh_3)_4$ (12 mg, 0.01 mmol) were added to a solution of **10** (145 mg, 0.33 mmol) and the phosphane oxide **2d** (100 mg, 0.33 mmol) in a mixture of toluene (15 mL) and triethylamine (4 mL). The resulting mixture was stirred at room temperature for 24 h at 50°C, and was then allowed to cool to room temperature and concentrated under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane/acetone 95:5) to give an orange solid (70 mg, 30%). M.p. > 300°C; 1H NMR (300 MHz, $CHCl_3$): $\delta = 8.73$ –8.61 (m, 4H; H_{1ar}), 7.84–7.50 (m, 6H; H_{ar}), 6.76 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H; H_{ar}), 3.06 ppm (s, 6H; CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CHCl_3$): $\delta = 150.7$ (C-N), 133.1 ($2 \times CH_{ar}$), 132.6 (C), 132.5 ($2 \times CH_{ar}$), 132.4 ($2 \times C$), 132.3 ($4 \times CH_{ar}$), 132.2 ($2 \times C$), 131.9 ($2 \times C$), 131.6 ($2 \times CH_{ar}$), 128.8 ($4 \times CH_{ar}$), 127.8 ($2 \times CH_{ar}$), 127.5 (C), 127.2 ($2 \times CH_{ar}$), 127.0 ($2 \times CH_{ar}$), 126.6 ($2 \times CH_{ar}$), 120.8 (C), 116.3 (C), 112.1 ($2 \times CH_{ar}$), 110.1 (C), 105.1, 102.0, 89.7, 85.0 ($4 \times C$, $C \equiv C$), 40.4 ppm (CH_3); ^{31}P NMR (121 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 28.9$ ppm; MS (CI, NH_3): $C_{44}H_{32}NOP$; m/z : 622 $[M+H]^+$.

Diphenyl-[4-[4-(4-dimethylaminophenyl)ethynyl]phenylethynyl]-phenylphosphane oxide (2b): Compound **2b** was obtained by the same experimental procedure as used to prepare **3**, starting from a solution of [4-(4-iodophenylethynyl)phenyl]-dimethylamine (**6**, 527 mg, 1.51 mmol) and the phosphane oxide **2d** (100 mg, 0.33 mmol) in a mixture of toluene (18 mL) and triethylamine (4 mL) with CuI (14 mg, 0.07 mmol) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (39 mg, 0.03 mmol), to afford a yellow solid (316 mg, 67%). M.p. 269–271°C; 1H NMR (300 MHz, $CHCl_3$): $\delta = 7.70$ –7.47 (m, 18H; H_{ar}), 7.40 (d, $J = 9$ Hz, 2H; H_{ar}), 6.66 (d, $J = 9$ Hz, 2H; H_{ar}), 2.99 ppm (s, 6H; CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, $CHCl_3$): $\delta = 150.4$ (C-N), 132.9 ($2 \times C_{ar}$), 132.4 (C-P), 132.3 ($2 \times C$ -P), 132.2 ($4 \times CH_{ar}$), 132.2 ($2 \times CH_{ar}$), 132.1 ($2 \times CH_{ar}$), 131.7 ($2 \times CH_{ar}$), 131.5 ($2 \times CH_{ar}$), 131.3 ($2 \times CH_{ar}$), 128.7 ($4 \times CH_{ar}$), 127.1 (C), 124.8 (C), 121.4 (C), 111.9 (C), 109.6, 93.3, 89.9, 87.3 ($4 \times C$, $C \equiv C$), 40.3 ppm ($2 \times CH_3$); ^{31}P NMR (121 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 30.0$ ppm; MS (CI, NH_3): $C_{36}H_{28}NOP$; m/z : 522 $[M+H]^+$; elemental analysis calcd (%) for $C_{36}H_{28}NOP$: C 82.90, H 5.41, N 2.69; found: C 82.88, H 5.45, N 2.65.

Tris-[4-[4-(4-dimethylaminophenyl)ethynyl]phenylethynyl]phenylphosphane oxide (1b): Compound **1b** was prepared by the same experimental procedure as used to prepare **3**, starting from a solution of [4-(4-iodophenylethynyl)phenyl]-dimethylamine (**6**, 600 mg, 1.75 mmol) and tris-(4-ethynylphenyl)phosphane oxide (**1d**, 121 mg, 0.35 mmol) in a mixture of toluene (20 mL) and triethylamine (4 mL) with CuI (16 mg, 0.07 mmol) and $Pd(PPh_3)_4$ (44 mg, 0.035 mmol), to afford a yellow solid (261 mg, 74%). M.p. 246–248°C; 1H NMR (300 MHz, $CHCl_3$): $\delta = 7.67$ –7.61 (m, 12H; H_{ar}), 7.50–7.47 (m, 12H; H_{ar}), 7.41 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H; H_{ar}), 6.66 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H; H_{ar}), 3.00 ppm (s, 18H; CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, $CHCl_3$): $\delta = 150.4$ ($3 \times C$ -N), 132.9 ($6 \times CH_{ar}$), 132.1 ($6 \times CH_{ar}$), 131.7 ($6 \times CH_{ar}$), 131.7 (6C), 131.7 ($3 \times C$ -P), 131.3 ($6 \times CH_{ar}$), 127.5 (3C), 124.9 (3C), 121.4 (3C), 111.9 (6C), 109.7 (3C), 93.3, 92.4, 89.8, 87.3 ($4 \times C$, $C \equiv C$), 40.3 ppm ($6 \times CH_3$); ^{31}P NMR (121 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 28.2$ ppm; elemental analysis calcd (%) for $C_{72}H_{54}N_3OP$: C 85.77, H 5.40, N 4.17; found: C 85.69, H 5.66, N 4.16.

Tris-[4-(4-dimethylaminophenylethynyl)phenyl]phosphane oxide (1c): Compound **1c** was obtained by the same experimental procedure as used to prepare **3**, starting from a solution of (4-iodophenyl)-dimethylamine (**9**, 500 mg, 2 mmol) and tris-(4-ethynylphenyl)phosphane oxide (**1d**, 177 mg, 0.5 mmol) in a mixture of toluene (26 mL) and triethylamine (7 mL) with CuI (19 mg, 0.1 mmol) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (58 mg, 0.05 mmol), to afford a yellow solid (110 mg, 30%). M.p. > 300°C; 1H NMR (300 MHz, $CHCl_3$): $\delta = 7.60$ –7.55 (m, 12H; H_{ar}), 7.40 (d, $J = 9$ Hz, 6H; H_{ar}), 6.65 (d, $J = 9$ Hz, 6H; H_{ar}), 2.99 ppm (s, 18H; CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CHCl_3$): $\delta = 150.5$ ($3 \times C$ -N), 133.1 ($6 \times CH_{ar}$), 132.0 ($6 \times CH_{ar}$), 130.8 ($3 \times C$ -P), 128.4 (3C), 111.9 ($6 \times CH_{ar}$), 109.3 (3C), 94.1, 86.9 ($2 \times C$, $C \equiv C$), 40.3 ppm ($6 \times CH_3$); ^{31}P NMR (121 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 28.7$; MS (CI, NH_3): $C_{48}H_{42}N_3OP$; m/z : 709 $[M+H]^+$.

Theoretical methods: The all-valence INDO (intermediate neglect of differential overlap) method^[23] was employed for the calculation of the electronic spectra of the six molecules. The monoexcited configuration interaction (MECI) approximation was employed to describe the excited states. The 100 lowest-energy one-electron transitions between the 10 highest occupied molecular orbitals and the 10 lowest unoccupied ones were chosen to undergo CI mixing. Calculations were performed with the aid of the commercially available MSI software package ZINDO.^[24] In the absence of molecular structures, metrical parameters used for the INDO calculations were obtained from gas-phase geometry optimization performed at the PM3 level (MOPAC) in the Gaussian98 package.^[25] The starting fragments used to build the molecules were taken from previously reported related crystal structures.^[26] Molecules **1a**, **1b**, and **1c** were found to possess roughly C_3 symmetry axes, within ranges of uncertainty of 0.20, 0.35, and 0.15 Å, respectively, so strict C_3 symmetries were imposed for these three molecules in the final optimization processes. The calculated structures have been included as Supporting Information.

Spectroscopic measurements: UV/Vis absorption spectra were recorded on a Varian Cary5E spectrophotometer and corrected emission spectra were obtained on a Jobin–Yvon Spex Fluorolog 1681 spectrofluorimeter. The fluorescence quantum yields were determined by using quinine sulfate dihydrate in sulfuric acid (0.5N; $\Phi_F = 0.546$ ^[27]) or coumarin C153 in ethanol ($\Phi_F = 0.38$ ^[28]) as standards. For the emission measurements, the absorbances at the excitation wavelengths were below 0.1 and so the concentrations were below 10^{-5} mol L⁻¹.

The oscillator strength of a transition is given by the following equation:

$$f = 4.315 \times 10^{-9} \epsilon \Delta E^{(29)}$$

Fluorescence intensity decays were obtained by the single-photon timing method with picosecond laser excitation by use of a Spectra-Physics set-up composed of a titanium sapphire Tsunami laser pumped by an argon ion laser, a pulse detector, and doubling (LBO) and tripling (BBO) crystals. Light pulses were selected by optoacoustic crystals at a repetition rate of 4 MHz. Fluorescence photons were detected through a long-pass filter (375 nm) by means of a Hamamatsu MCP R3809U photomultiplier, connected to a constant-fraction discriminator. The time-to-amplitude converter was purchased from Tennelec. Data were analyzed by a nonlinear least-squares method with the aid of Globals software (Globals Unlimited, University of Illinois at Urbana-Champaign, Laboratory of Fluorescence Dynamics).

EFISHG measurements: Measurements were performed at 1907 nm. This wavelength was generated by focusing the 1064 nm fundamental beam of a nanosecond Nd:YAG pulsed laser in a Raman-shifting hydrogen cell (40 bar, 1 m long) and used as the fundamental beam for SHG measurements. The SHG intensity was detected by use of a photomultiplier (Hamamatsu) and the signal was read on an oscilloscope (Tektronic TDS 620). The centrosymmetry of the solution was broken by application of a pulsed electric field of 5 kV for 5 μ s (Lasermetrics). A solution of MNA (2-methyl-4-nitroaniline, $\mu\beta = 71 \times 10^{-48}$ esu at 1907 nm)^[30] served as reference. These measurements were performed for each molecule with increasing concentrations in chloroform. Detailed set-up and data analysis method have been described elsewhere.^[31]

Ground-state dipole moments: Dielectric constants and refractive indexes of solutions of increasing concentration were measured on an HP 4192 A impedance analyzer and an Abbe refractometer (Carl Zeiss), respectively. From these data, Guggenheim's method was used to determine the ground state dipole moments.^[32]

Acknowledgements

This work was supported by the French Research Ministry program “ACI Jeune Chercheur 2004–2006”. We are grateful to J.-P. Lefevre and J.-J. Vachon for their assistance in tuning the single-photon timing instruments. The authors acknowledge B. Valeur for fruitful discussions. M.-H.

Ha-Thi is grateful to the Ministère de l'Éducation et de la Recherche for a grant (2004–2007).

- [1] a) Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1, 2 (Eds.: D. S. Chemla, J. Zyss), Academic Press, New York, **1987**; b) *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Phenomena and Devices* (Ed.: J. Zyss), *Chem. Phys.* **1999**, 245 (special issue); c) *C.R. Acad. Sc. Phys.* **2002**, 3, 403–559 (special issue).
- [2] B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [3] a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515–1566; b) *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition* (Eds.: J. P. Desvergne, A. W. Czarnik), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1997**; c) B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 3–40; d) J. D. Winkler, C. M. Bowen, V. Michelet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3237–3242; e) G. E. Collins, L. S. Choi, K. J. Ewing, V. Michelet, C. M. Bowen, J. D. Winkler, *Chem. Commun.* **1999**, 4, 321–322.
- [4] a) I. Leray, J. P. Lefèvre, J.-F. Delouis, J. Delaire, B. Valeur, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4590–4598; b) R. Métivier, I. Leray, B. Valeur, *Chem. Commun.* **2003**, 996–997; c) R. Métivier, I. Leray, B. Valeur, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4480–4490.
- [5] a) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605–1644; b) O. Mongin, L. Porrès, L. Moreaux, J. Mertz, M. Blanchard-Desce, *Org. Lett.* **2002**, 4, 719–722; c) M. Biswas, P. Nguyen, T. B. Marder, L. R. Khundkar, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1689–1695.
- [6] a) A. Amini, A. Harriman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1344–1351; b) A. Elangovan, K.-M. Kao, S.-W. Yang, Y.-L. Chen, T.-I. Ho, Y. O. Su, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4460–4469; c) S.-W. Yang, A. Elangovan, K.-C. Hwang, T.-I. Ho, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16628–16635; d) D. P. Lydon, L. Porrès, A. Beeby, T. B. Marder, P. J. Low, *New J. Chem.* **2005**, 29, 972–976; e) J.-H. Lin, A. Elangovan, T.-I. Ho, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 7397–7407; f) R. Ponce Ortiz, R. Malavé Osuna, M. C. Delgado, J. Casado, S. A. Jenekhe, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarete, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 104, 635–644; g) R. C. Smith, M. J. Earl, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4139–4143; h) A. Elangovan, S.-W. Yang, J.-H. Lin, K.-M. Kao, T.-I. Ho, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1597–1602.
- [7] a) K. Kondo, T. Fujitani, N. Ohnishi, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 429–433; b) A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L.-T. Cheng, J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7658–7666; c) J. J. Wolff, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, 32, 121.
- [8] R. Métivier, R. Amengual, I. Leray, V. Michelet, J.-P. Genêt, *Org. Lett.* **2004**, 6, 739–742.
- [9] W. J. Yang, C. H. Kim, M. Y. Jeong, S. K. Lee, M. Y. Piao, S. J. Jeon, B. R. Cho, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2783–2789.
- [10] a) O. O. Orazi, R. A. Corral, H. E. Bertorello, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1101–1104; b) H. Gilman, L. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2767–2768; c) A. G. Giumanini, G. Chiavari, M. M. Musiani, P. Rossi, *Synthesis* **1980**, 743–746.
- [11] H. Meier, B. Mühlh, H. Kolshorn, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1033–1042.
- [12] a) Y. Yamagushi, T. Tanaka, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9332–9333; b) Y. Yamagushi, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Z.-I. Yoshida, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7202–7206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7040–7044.
- [13] C. Katan, F. Terenziani, O. Mongin, M. H. Wertz, L. Porrès, T. Pons, J. Mertz, S. Tretiak, M. Blanchard-Desce, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3024–3037.
- [14] a) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, 28, 690–691; b) E. Z. Lippert, *Z. Naturforsch. A* **1955**, 10, 541–545.
- [15] P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A* **1990**, 50, 293–330.
- [16] S. Di Bella, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4440–4445.
- [17] Y. Hirata, T. Okada, T. Nomoto, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 6585–6589.
- [18] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1494–1498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1436–1439.
- [19] a) J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446–457; b) J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664–2668.
- [20] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637–651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690–703.
- [21] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195–242.
- [22] J. Zyss, J. L. Oudar, *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 2028–2048.
- [23] a) M. Zerner, G. Loew, R. Kirchner, U. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 589–599; b) W. P. Anderson, D. Edwards, M. C. Zerner, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2728–2732.
- [24] ZINDO, release 96.0, Molecular Simulations Inc.: Cambridge (UK), **1996**.
- [25] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [26] a) M. R. Churchill, R. F. See, S. L. Randall, J. D. Atwood, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1993**, 49, 345–347; b) E. M. Graham, V. M. Miskowski, J. W. Perry, D. R. Coulter, A. E. Stiegman, W. P. Schaefer, R. E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8771–8779; c) M. Lequan, R. M. Lequan, K. Chane-Ching, P. Bas-soul, G. Bravic, Y. Barrans, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 5–9.
- [27] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991–1024.
- [28] G. A. Reynolds, K. H. Drexhage, *Opt. Commun.* **1975**, 13, 222–225.
- [29] M. Orchin, H. H. Jaffé, *Symmetry Orbitals, and Spectra*, Wiley, New York, **1971**, p. 204.
- [30] a) C. Bosshard, G. Knöpfle, P. Prêtre, P. Günter, *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 1594–1605.
- [31] a) I. Maltey, J. A. Delaire, K. Nakatani, P. Wang, X. Shi, S. Wu, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1996**, 6, 233–238; b) C. S. Liu, R. Glaser, P. Sharp, J. F. Kauffmann, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7176–7181.
- [32] E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.* **1949**, 45, 714–720.

Received: April 3, 2006

Revised: June 13, 2006

Published online: September 6, 2006

Highly Selective and Sensitive Phosphane Sulfide Derivative for the Detection of Hg^{2+} in an Organoaqueous Medium

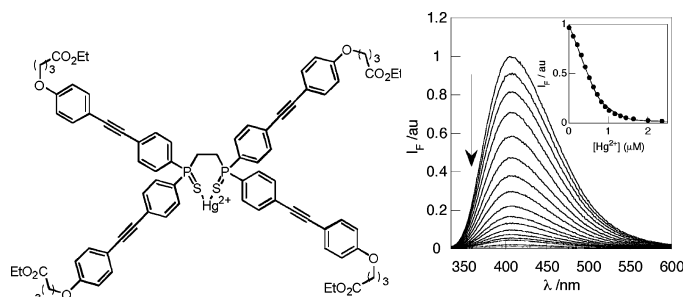
Minh-Huong Ha-Thi,[†] Maël Penhoat,[‡] Véronique Michelet,^{*,‡} and Isabelle Leray^{*,†}

Département de Chimie, Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires, CNRS UMR 8531, ENS-Cachan, 61 Avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cedex, France, and Laboratoire de Synthèse Organique, CNRS UMR7573, E.N.S.C.P., 11 rue P. et M. Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France

icmleray@ppsm.ens-cachan.fr; veronique-michelet@enscp.fr

Received January 16, 2007

ABSTRACT



A new fluorescent molecular sensor for Hg^{2+} based on the phosphane sulfide derivative exhibits a very low detection limit in an aqueous medium (3.8 nM) with a very high selectivity over other interfering cations. The reversibility of the complexation process was also examined and was found to be successful.

Hg^{2+} is considered a highly toxic heavy metal ion causing environmental and health problems.¹ A wide variety of symptoms are observed upon exposure including digestive, kidney, and especially neurological diseases.¹ The level of this ion was therefore the object of strict regulation and should not exceed $1 \mu\text{g L}^{-1}$.² Although sophisticated analyti-

cal techniques (atomic absorption, atomic emission, and inductively coupled plasma spectroscopy) are currently used in the environment, there is a strong demand to develop inexpensive and real-time monitoring methods for the detection of Hg^{2+} and other heavy metals. In this context, the methodology based on fluorescent molecular sensors has attracted considerable interest because of their intrinsic sensitivity and selectivity.³ Considerable efforts have been devoted to the design of fluorescent molecular sensors for mercury;⁴ however, only a few of them are very competitive⁵ in terms of sensitivity, selectivity, and measurements in

[†] Laboratoire PPSM, ENS-Cachan.

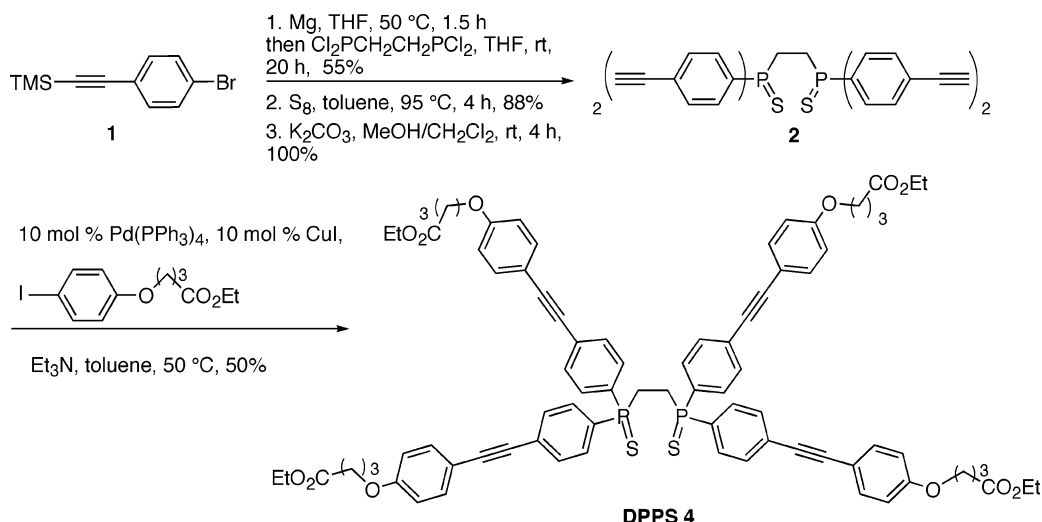
[‡] Laboratoire de Synthèse Sélective Organique et Produits Naturels, E.N.S.C.P.

(1) (a) Hutchinson, T. C.; Meema, K. M. In *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*; John Wiley: New York, 1987. (b) Scoullios, G. H.; Vonkeman, M. J.; Thorton, L.; Makuch, Z. In *Mercury, Cadmium, Lead: Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation (Environment & Policy, V. 31)*; Kluwer Academic: Norwell, MA, 2001. (c) Coester, C. J. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3737–3754. (d) Richardson, S. D.; Temes, T. A. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3807–3838.

(2) *Guidelines for drinking-water quality*, 3rd ed.; World Health Organization: Geneva, 2004; p 188.

(3) (a) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566. (b) Valeur, B.; Leray, I. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3–40.

Scheme 1



aqueous media, and there still is a need for alternative systems. In the course of our recent ongoing program directed toward the production of novel fluorophores⁶ and on the basis of recent work from Lobana et al.,⁷ we envisaged that phosphane sulfide derivatives might be excellent candidates for complexation and detection of Hg^{2+} . Because there is no precedent on such a fluorescent family, we therefore wish to describe our preliminary results on the synthesis and applications of a novel sensor.

An issue for the success was the design and the easy preparation of the fluorescent molecule. Anticipating that 1,2-bis(diphenyl thiophosphino)ethane could form a strong complex with mercury, we decided to prepare diphosphane-bearing polyphenylethynyl fluorophores substituted by an ether group and to study their complexing and photophysical properties.⁸ Scheme 1 outlines the synthesis of the DPPS ligand **4**. The reaction between the 1,2-bis(dichlorophosphano)ethane and the Grignard derivative of the commercially

available 4-bromotrimethylsilylphenyl acetylene led to the diphenylphosphanoethane (dppe) derivative in 55% yield. Treatment with elemental sulfur (1:2 mole ratio) in toluene gave the thiophosphano product in 88% yield, which was then engaged in the desilylation step using K_2CO_3 in a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. The corresponding phosphane sulfide **2** was obtained in 100% yield. The Sonogashira coupling between the thiophosphano product **2** and the iodide **3**⁹ was then performed and afforded the corresponding DPPS **4** in 50% yield. This methodology is particularly interesting, as it would allow the synthesis of analogues.

The DPPS derivative **4** shows an intense absorption band in the UV region ($\epsilon = 1.5 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and a fluorescence quantum yield (Φ_F) of 0.1 in acetonitrile. The emission maxima are indeed strongly dependent on the

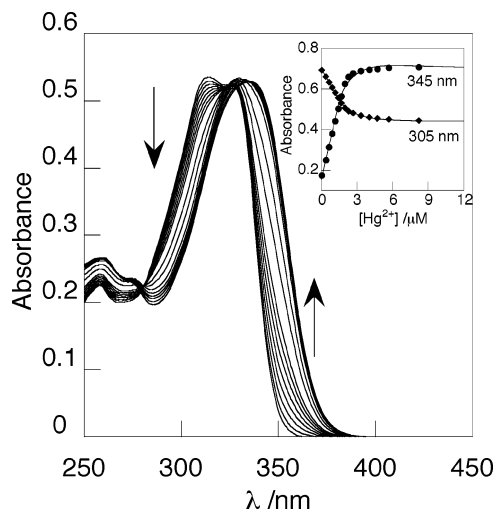


Figure 1. Absorption of DPPS **4** (3.3 μM) in the presence of an increasing concentration of Hg^{2+} in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20 v/v) at pH = 4. Inset: titration curves at 305 and 345 nm.

(4) (a) Kim, I. B.; Ergodan, B.; Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F. *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 6247–6254. (b) Caballero, A.; Martinez, R.; Lloveras, V.; Ratera, I.; Vidal-Gancedo, J.; Wurst, K.; Tarraga, A.; Molina, P.; Veiana, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15666–15667. (c) Wang, J.; Qian, X. *Chem. Commun.* **2006**, 109–111. (d) Winkler, J. D.; Bowen, C. M.; Michelet, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3237–3242. (e) Metivier, R.; Leray, I.; Valeur, B. *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 4480–4490. (f) Metivier, R.; Leray, I.; Lebeau, B.; Valeur, B. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2965–2973. (g) Zheng, H.; Qian, Z.-H.; Xu, L.; Yuan, F.-F.; Lan, L.-D.; Xu, J.-G. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 859–861. (h) Zhao, Y.; Zhong, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9988–9989.

(5) (a) Ono, A.; Togashi, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4300–4302. (b) Yoon, S.; Albers, A. E.; Wong, A. P.; Chang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16030–16031. (c) Yang, Y. K.; Yook, K. J.; Tae, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16760–16761. (d) Nolan, E. M.; Racine, M. E.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2742–2749. (e) Nolan, E. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14270–14271.

(6) (a) Metivier, R.; Amengual, R.; Leray, I.; Michelet, V.; Genet, J. P. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 739–742. (b) Ha-Thi, M. H.; Souchon, V.; Hamdi, A.; Metivier, R.; Alain, V.; Nakatani, K.; Lacroix, P. G.; Genet, J. P.; Michelet, V.; Leray, I. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 9056–9065.

(7) (a) Lobana, T. S.; Verma, R.; Singh, A.; Shikha, M.; Castineiras, A. *Polyhedron* **2002**, *21*, 205–209. (b) Lobana, T. S.; Sandhu, M. K.; Tiekink, E. R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1401–1403.

(8) For a recent review on organophosphorus π -conjugated materials, see: Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681–4727 and references cited therein.

solvent polarity. The unresolved vibronic structure and the large Stokes shift observed in the polar solvent suggest the formation of an intramolecular charge transition (see Supporting Information).¹⁰ In view of practical applications, the effect of cation complexation was then studied in CH₃CN/H₂O (80:20 v/v) at pH 4, and the DPPS **4** exhibits still the same fluorescence quantum yield ($\Phi_F = 0.1$). Figure 1 and Figure 2 display the evolution of the absorption and emission

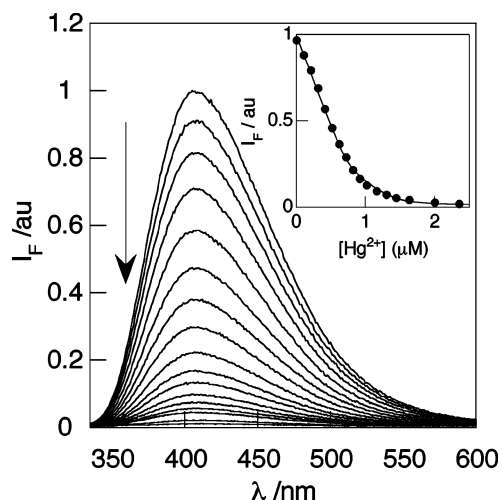


Figure 2. Corrected emission spectra of DPPS **4** (1.1 μM) in the presence of an increasing concentration of Hg^{2+} in $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ (80:20 v/v) at $\text{pH} = 4$. $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm. Inset: titration curve at 410 nm.

spectra of DPPS **4** upon complexation with Hg^{2+} , respectively.

Addition of mercury induces a 15 nm bathochromic shift of the absorption spectra, which may be rationalized by an enhancement of the electron-withdrawing character of the thiophosphano group due to the interaction of the sulfur atom with the Hg^{2+} .

A strong decrease of the fluorescence is observed upon mercury complexation, which can be explained in terms of electron transfer between the excited fluorophore to the complexed mercury cation. The electrochemistry of the excited state of DPPS ($E(\text{DPPS}^{\bullet+}/\text{DPPS}^*) = -3$ V/SCE)¹¹ clearly shows that the excited state of DPPS is able to reduce Hg^{2+} ($E = 0.68$ V/SCE). A linear response of the fluorescence intensity as a function of the mercury complexation was observed from 0 to 140 $\mu\text{g L}^{-1}$.

(9) Hajduk, P. J.; Sheppard, G.; Nettesheim, D. G.; Olejniczak, E. T.; Shuker, S. B.; Meadows, R. P.; Steinman, D. H.; Carrera, G. M.; Marcotte, P. A.; Severin, J.; Walter, K.; Smith, H.; Gubbins, E.; Simmer, R.; Holzman, T. F.; Morgan, D. W.; Davidsen, S. K.; Summers, J. B.; Fesik, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5818–5827.

(10) (a) Yuan, Z.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; Williams, I. D.; Kurtz, S. K.; Cheng, L.-T. *Chem. Commun.* **1990**, 1489–1490. (b) Yuan, Z.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; Williams, I. D.; Cheng, L.-T. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 27–37.

(11) This value was estimated by considering the electrochemical potential in the ground state, $E = 0.5$ V, and the energy of the first excited state.

The detection limit calculated as three times the standard deviation of the background noise was found to be 0.75 $\mu\text{g L}^{-1}$ (3.8 nM) which is lower than the level defined by the World Health Organization.²

Careful analysis of the absorption spectra and the emission spectra upon mercury addition by means of the SPECFIT program reveals that a 1:2 complex, a 1:1 complex, and a 2:1 complex (metal–ligand) are successively formed with very high stability constants, which is in complete agreement with the work from Lobana's group.^{7a}

The titration curves by considering the following complexes are shown in the insets of Figure 1 and Figure 2, respectively. The stability constants were found to be $\log K_{12} = 15.4 \pm 0.5$, $\log K_{11} = 8.4 \pm 0.3$, and $\log K_{21} = 13.8 \pm 0.4$, respectively.

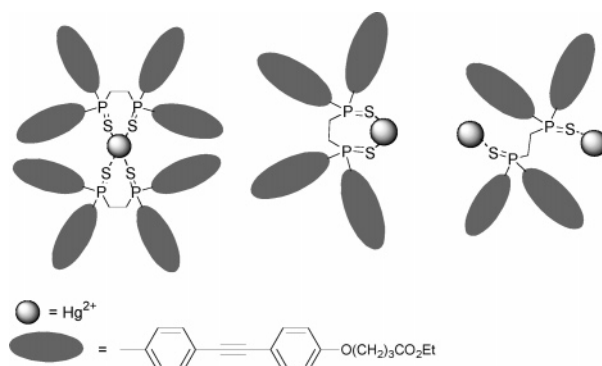


Figure 3. Binding model of DPPS **4** with Hg^{2+} leading to the formation of the complex ML_2 , ML , and M_2L .

Figure 3 shows the possible structures of the formed complexes. The formation of these different complexes is in good agreement with the different possible coordination numbers in the case of the mercury complexation.¹² Considering the value of the stability constants, the linear coordination with the two sulfur atoms is clearly favored in the case of the mercury complex.

The selectivity of DPPS **4** over other cations such as Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , and Zn^{2+} was evaluated. No significant change of the fluorescence was observed upon addition of a large excess of these interfering cations. Except for Ag^+ , the stability constants of the complexes of these ions are too low to be determined. The stability constants obtained in the case of the Ag^+ complexes were $\log K_{11} = 4.6 \pm 0.5$ and $\log K_{21} = 8.6 \pm 0.5$. The selectivity toward Hg^{2+} , expressed as the ratio of the stability constants, was found to be higher than 6800.

Moreover, the competition-based fluorescence effect profiles for these cations are shown in Figure 4. No significant change of the response of the sensor is observed upon addition of a large excess of interfering cations at concentrations compatible with that obtained in the real medium. The

(12) Colton, R.; Ebner, J.; Hoskins, B. F. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1993–1999.

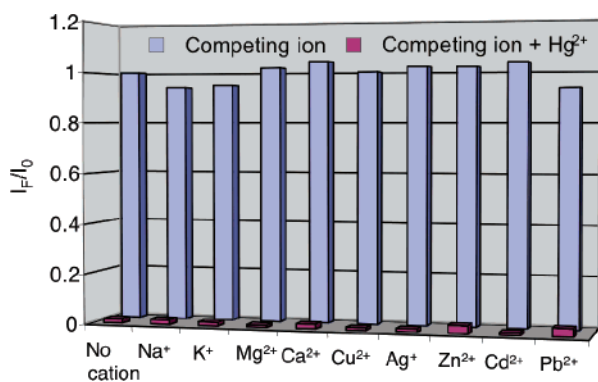


Figure 4. Response I_F/I_0 of DPPS 4 (0.88 μM) in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20 v/v) at pH = 4 in the presence of Hg^{2+} (1.4 μM) and interfering ions K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+} at 1 mM, Pb^{2+} at 0.1 mM, and Ag^+ at 1.5 μM ($\lambda_{\text{exc}} = 324 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 408 \text{ nm}$).

reversibility of the complexation process was also examined. After addition of 1 equiv of Hg^{2+} , the fluorescence was quenched immediately, and a switch on of the fluorescence was observed after addition of 50 equiv of a heavy metal ion chelator (2,3-dimercapto-1-propanol) (see Supporting Information).

In conclusion, we have described the synthesis and the photophysical and complexing properties of a new fluorescent molecular sensor DPPS for Hg^{2+} in an aqueous medium. The obtained detection limit (3.8 nM) is compatible with

the level defined by the World Health Organization. This fluorescent molecular sensor displays reversible response upon mercury complexation and exhibits a very high selectivity for the mercury ion over other interfering cations. In view of practical application, this new fluorescent molecular sensor can be incorporated into a microfluidic flow-injection analysis device with fluorometric detection. A device that works in the case of potassium detection has been already developed in our group,¹³ and work is in progress to apply it in the case of the DPPS 4 to detect Hg^{2+} directly in water.

Acknowledgment. This work was supported by the French Research Ministry program “ACI Jeune Chercheur 2004–2006”. We are grateful to F. Miomandre (UMR 8531 ENS-Cachan) for electrochemical potential measurements and to B. Valeur (UMR 8531 ENS-Cachan) for fruitful discussions. M.-H. Ha-Thi and M. Penhoat are, respectively, grateful to the Ministère de l’Education et de la Recherche and C.N.R.S. for grants (2004–2007 and 2005–2006).

Supporting Information Available: Experimental procedures for the synthesis, full analyses of the synthesized products, and the photophysical measurements are described. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OL070118L

(13) Destandau, E.; Lefevre, J.-P.; Chouai Fakhr Eddine, A.; Desportes, S.; Jullien, M. C.; Hierle, R.; Leray, I.; Valeur, B.; Delaire, J. A. *Anal. Biochem.* **2007**, accepted.

Synthesis and Photophysical Properties of a Star-Shaped Fluorescent Phosphane Sulfide

Minh-Huong Ha-Thi^a, Vincent Souchon^a, Maël Penhoat^b, Fabien Miomandre^a, Jean-Pierre Genêt^b, Isabelle Leray^{*,a} and Véronique Michelet^{*,b}

^aUMR 8531 Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires, Département de Chimie, ENS-Cachan, 61 avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cedex, France

^bUMR7573, Laboratoire de Synthèse Sélective Organique et Produits Naturels, E.N.S.C.P., 11 rue P. et M. Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France

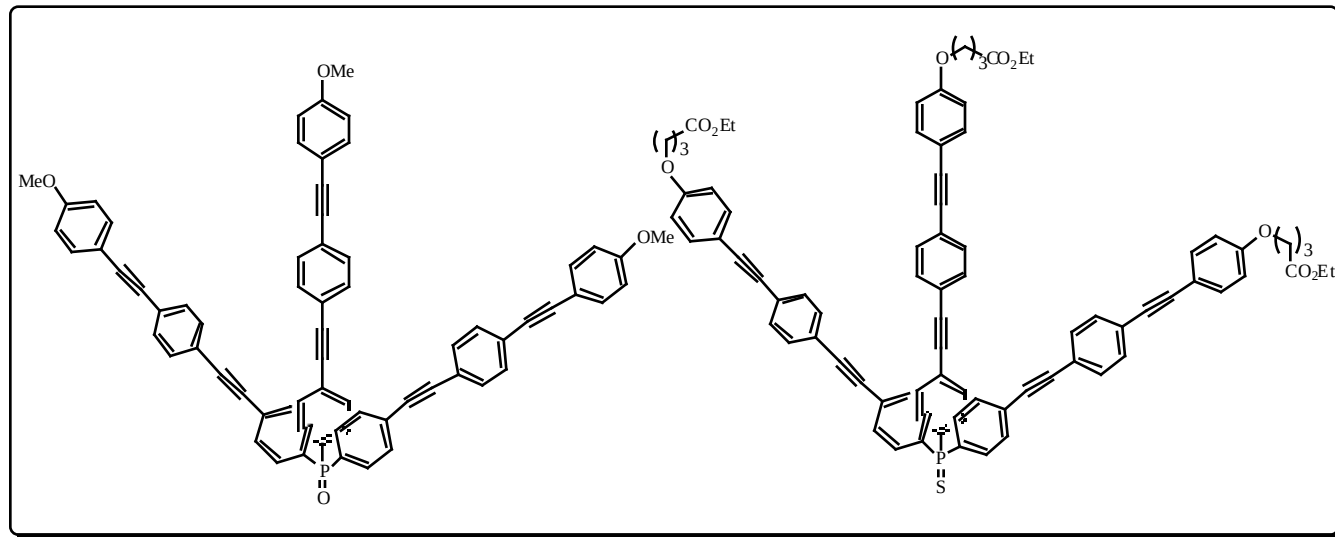
Received March 01, 2007; Revised April 12, 2007; Accepted April 12, 2007

Abstract: The synthesis of a new push-pull fluorophore containing phosphane sulfide derivative was realized via organophosphorous reaction and Sonogashira cross-coupling reaction. This molecule exhibits high fluorescence quantum yields and large Stokes shift in polar solvents.

Keywords: Phosphane derivatives, charge-transfer, fluorescence, electrochemistry.

A continuous effort has been devoted to the design of new fluorescent molecules in view to different applications such as molecular materials [1], probes [2] and sensors [3]. Among these fluorescent molecules, push-pull chromophores (D- π -A) undergoing photoinduced charge transfer (PCT) are very attractive since they are very sensitive to the solvent polarity and they can be used in the fluorescent molecular sensor owing to the perturbation of the intramolecular charge transfer by the bound cation. Taking into account the high

containing polyphenylethynyl unit as conjugated bridge are very attractive [4]. In the course of our recent ongoing program directed towards the production of novel fluorophores [5] we have recently described the synthesis, the photophysical and non-linear properties of new star-shaped molecules bearing a phosphane oxide as an acceptor group and different donor group (OMe, NMe₂) [6]. Owing to the strong difference of the hard oxygen atom and the soft sulfur atom ability to complex cation, we anticipated that



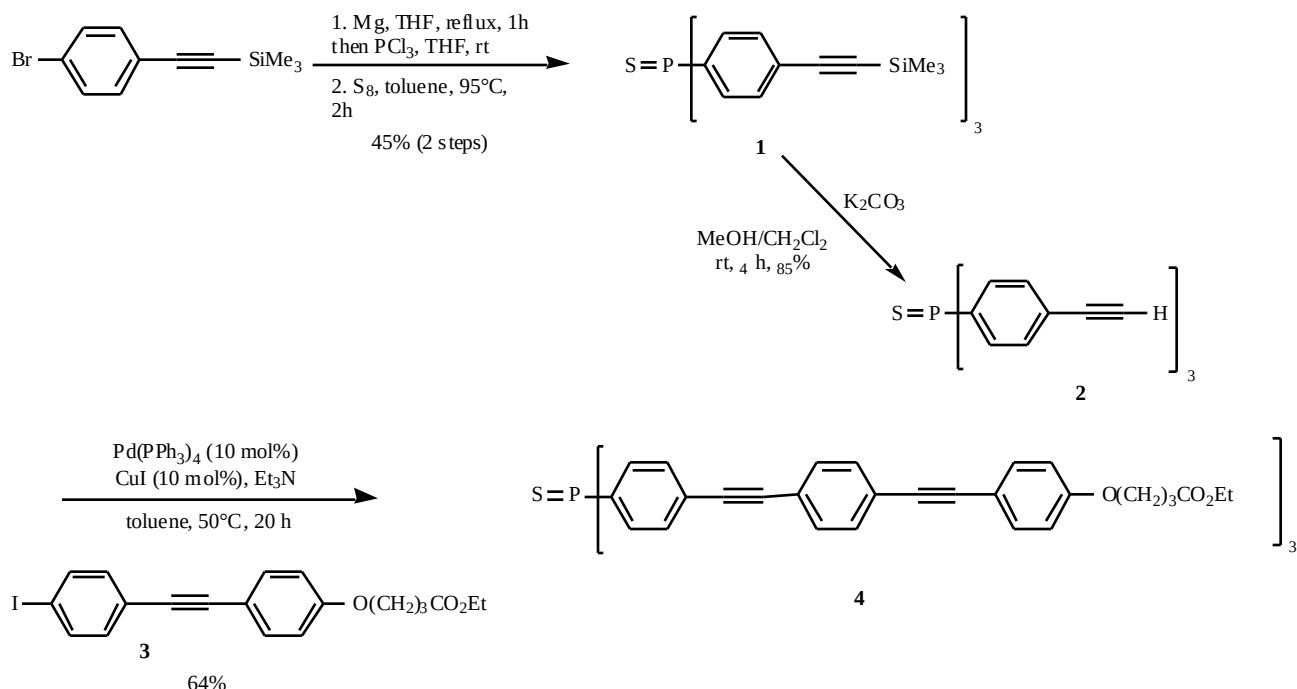
fluorescence quantum yield, the good photostability and their electron transfer ability, the push-pull chromophores

the behavior of sulfur phosphane might be different and wished to compare the influence of the nature of the electron-withdrawing atom on the photophysical properties of these compounds. In this communication we wish therefore to report the synthesis, the photophysical properties of a new-based phosphane sulfur fluorophore. The electrochemical properties of phosphane oxide and phosphane sulfur derivative are presented.

Scheme 1 outlines the synthesis of the S=PAR₃. The classic reaction between PCl₃ and the Grignard derivative of

*Address correspondence to these authors at the UMR 8531 Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires, Département de Chimie, ENS-Cachan, 61 avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cedex, France; E-mail: icmleray@ppsm.ens-cachan.fr

UMR7573, Laboratoire de Synthèse Sélective Organique et Produits Naturels, E.N.S.C.P., 11 rue P. et M. Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France; E-mail: veronique-michelet@enscp.fr



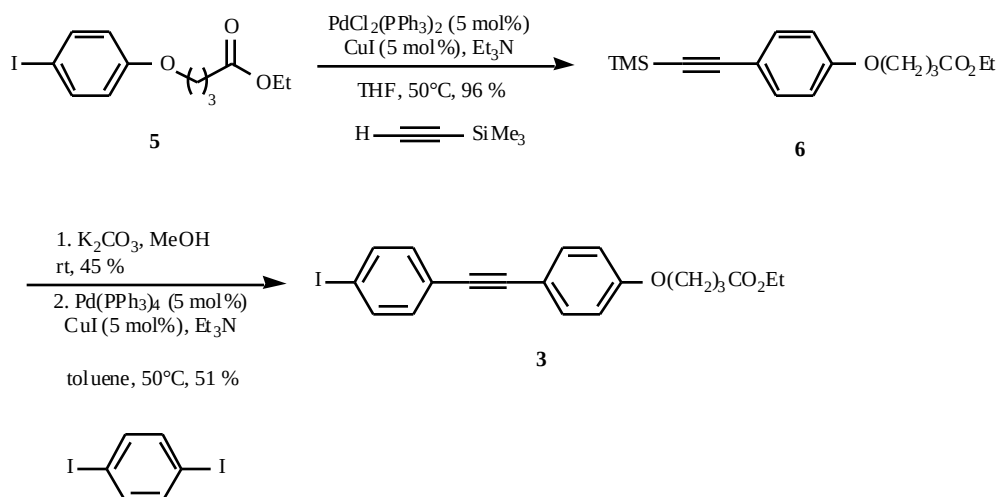
Scheme 1.

the commercially available 4-bromo-phenyltrimethylsilylacetylene [5a] followed by treatment with elemental sulfur (1:2 mole ratio) in toluene gave the thiophosphanopropyl product **1** in 45%. The corresponding derivative was then engaged in the desilylation step using K₂CO₃ in a mixture CH₂Cl₂/MeOH to afford the phosphane sulfide **2** in 85% yield. Anticipating that the solubility of the thiophosphanopropyl product may be too low for fluorescence spectroscopy, [5a, 7] we decided to prepare a polar derivative **3** (Scheme 2). The Sonogashira [8] coupling between the thiophosphano product **2** and the iodide **3** was performed by using the previously described procedure and afforded the corresponding derivative **4** in 64% yield [9].

The synthesis of the iodo derivative **3** was obtained by a sequence of reaction displayed in Scheme 2 starting from the ethyl 4-(4-iodophenoxy)butyrate (**5**), which had been

previously described in the literature [10]. The Sonogashira reaction between ethyl 4-(4-iodophenoxy)butyrate and trimethylsilylacetylene led to the intermediate **6**. The silyl group on compound **6** was further cleaved in the presence of K₂CO₃ in MeOH at room temperature in 50 % yield. A final Sonogashira coupling using diiodobenzene as partner gave the desired iodo derivative **3** in 51% yield [11].

Having in hand this novel potentially fluorescent thiophosphane, we then studied the photophysical properties. The phosphane sulfide derivative strongly absorbs in the UV region (λ_{max} = 340 nm, log ε = 2.3 10⁵ M⁻¹cm⁻¹ in chloroform). As observed for the phosphane oxide derivative, the maximum of the emission spectra is strongly dependent of the solvent polarity (Fig. 1). A resolved vibronic structure is observed in low-polarity solvent (cyclohexane, dioxane) whereas in polar solvent a



Scheme 2.

Table 1.

Solvent	$\lambda_{\max}$ (abs) /nm	$\lambda_{\max}$ (fluor) /nm	Φ_F	τ /ns*	$k_r \times 10^8$ /s ⁻¹	$k_{nr} \times 10^8$ /s ⁻¹
cyclohexane	338	370	0.05	nd	nd	nd
dioxane	338	383	0.16	0.17	11.1	49.4
CHCl ₃	340	395	0.41	0.49	8.4	12.1
CH ₂ Cl ₂	339	409	0.47	0.62	7.6	8.6
DMSO	341	447	0.60	1.23*	4.9	3.3
CH ₃ CN	337	434	0.60	1.08	5.6	3.7

large Stokes shift is observed and the emission spectra become unresolved. Such behavior is in full agreement with the intramolecular charge transfer character of the transition.

According to the Lippert-Mataga equation,[12] the Stokes shift can be related to the difference of the dipole moment between the ground and the excited state :

$$V_a - V_f = \frac{2}{hca^3} (\mu_e - \mu_g) \Delta f + \text{constant} \quad (1)$$

where n_a and n_f are the frequency of the absorption and fluorescence maximum, respectively, h is Planck's constant, c is the velocity of light, a is the radius of the cavity in which the solutes resides and Df is the orientation polarizability defined as :

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2)$$

where ϵ is the static dielectric constant of the solvent and n is the optical refractive index of the solvent. By using an ellipsoidal model to determine a [13], the Df value was found to be 15 D. This value is comparable to that obtained in the case of the phosphane oxide $O=P(C_6H_4-Cf-C-C_6H_4-$

$Cf-C-C_6H_4-OMe)_3$ [5a], which indicates that the charge transfer character of the molecule does not differ significantly by changing the phosphane oxide in phosphane sulfide. Whilst the fluorescence quantum yield of the phosphane oxide $O=P(C_6H_4-Cf-C-C_6H_4-Cf-C-C_6H_4-OMe)_3$ does not change very much by increasing the solvent polarity, a significant increase of the fluorescence quantum yield is observed by increasing the solvent polarity in the case of the phosphane sulfide. In order to have further information on the photophysical properties of the ligand **4**, time-resolved fluorescence measurements were performed by the single photon counting method with picosecond laser excitation. Satisfactory fits can be obtained by considering a single exponential ($C^2_R < 1.25$). The radiative and nonradiative rate constants are related to the corresponding emission quantum yield and lifetime by $kr = F/t$ and $k_{nr} = (1-F)/t$ (Table 1). This enhancement of the fluorescence quantum yield by increasing the solvent polarity is correlated with a decrease of the non radiative rate constant.

In order to have further information on the charge transfer character of the transition, we have performed electrochemical measurements of the related compounds. Both the phosphane oxide $O=P(C_6H_4-Cf-C-C_6H_4-Cf-$

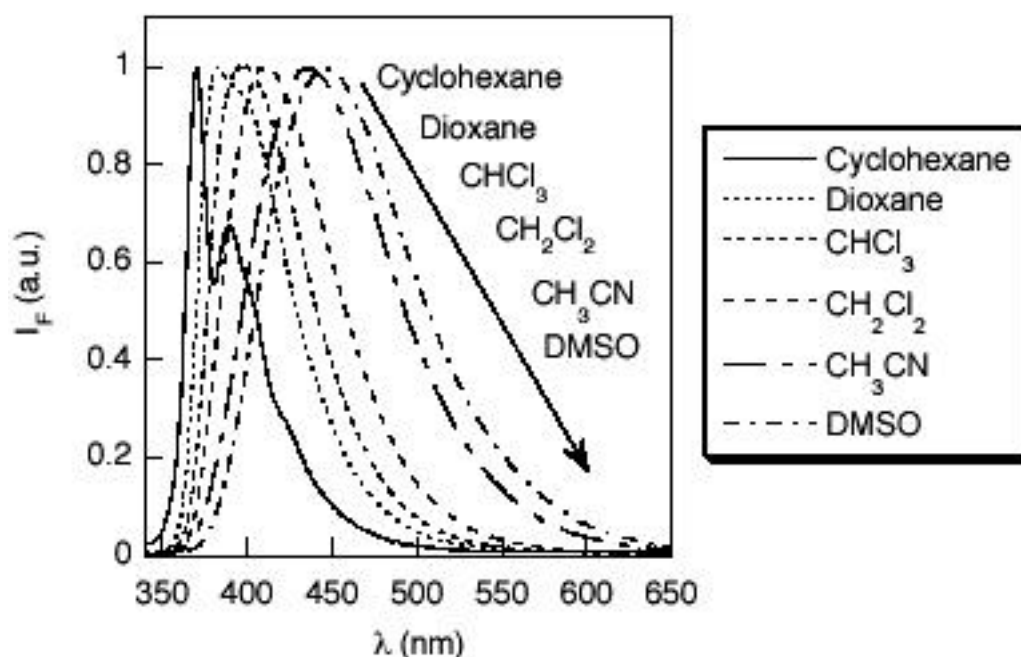


Fig. (1). Corrected emission spectra of phosphane ligand **4** in different solvent.

$C_6H_4-OMe)_3$, and the sulfide **4** exhibit the same electrochemical behavior in dichloromethane or chloroform, with a fully irreversible oxidation peak and the absence of reduction peak in the potential window corresponding to the solvent electroactivity. The oxidation potential is equal to 0.9 V vs. Fc^+/Fc for both compounds, showing negligible influence of phosphane oxide vs. phosphane sulfur group on the redox properties. This irreversible oxidation is probably related to anodic coupling of the aryl ether moiety, since neither the oligophenylethynyl nor the phosphane oxide are oxidable functions in this potential range. This irreversible oxidation is probably related to the anodic coupling of the aryl ether moiety, since neither the oligophenylethynyl nor the phosphane oxide are oxidable functions in this potential range [14]. Unfortunately this lack of chemical reversibility could not be overcome by increasing the scan rate, since in that case the sluggish character of the electron transfer makes the oxidation potential shift outside the electroactive window. However the shape of CV tends to suggest that the peak potential is not too far from the standard potential, leading to a valuable estimation of the mean electronegativity of such compounds.

CONCLUSION

In summary, a convergent synthesis of a fluorescent phosphane sulfide derivative has been performed via efficient Pd-catalyzed Sonogashira coupling. This new fluorophore exhibits very high Stokes shift and emits strongly in polar solvent, which opens new opportunities for the conception of new fluorescent molecular sensors. The synthesis and the study of the complexing and photophysical properties of novel fluorescent molecular sensors containing phosphane sulfide derivative are currently under progress.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the French Research Ministry program "ACI Jeune Chercheur 2004–2006". M.-H. Ha-Thi and M. Penhoat are respectively grateful to the Ministère de l'Education et de la Recherche and C.N.R.S. for grants (2004–2007 and 2005–2006).

REFERENCES

- [1] Krasovitskii, B. M.; Bolotin, B. M. *Organic Luminescent Materials*; VCH: Weinheim, Germany, **1988**.
- [2] Valeur, B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [3] (a) Valeur, B.; Leray, I. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *205*, 3–40; (b) de Silva, A.P.; Gunaratne, H.Q.N.; Gunlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C.P.; Rademacher, J.T.; Rice, T.E. *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1515–1566.
- [4] (a) Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1605–1644; (b) Mongin, O.; Porrès, L.; Moreaux, L.; Mertz, J.; Blanchard-Desce, M. *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 719–722; (c) Biswas, M.; Nguyen, P.; Marder, T. B.; Khundkar, L. R. *J. Phys. Chem. A.*, **1997**, *101*, 1689–1695; (d) Amini, A.; Harriman, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *7*, 1344–1351; (e) Elangovan, A.; Kao, K.-M.; Yang, S.-W.; Chen, Y.-L.; Ho, T.-I.; Oliver Su, Y. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 4460–4469; (f) Yang, S.-W.; Elangovan, A.; Hwang, K.-C.; Ho, T.-I. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 16628–16635; (g) Lydon, D. P.; Porrès, L.; Beeby, A.; Marder, T. B.; Low, P. J. *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 972–976; (h) Lin, J.-H.; Elangovan, A.; Ho, T.-I. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 7397–7407.
- [5] (a) Metivier, R.; Amengual, R.; Leray, I.; Michelet, V.; Genet, J. P. *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 739–742; (b) Ha-Thi, M.-H.; Souchon, V.; Abdelwaheb, H.; Métié, R.; Alain, V.; Nakatani, K.; Lacroix, P.G.; Genêt, J.-P.; Michelet, V.; Leray, I. *Chem. A. Eur. J.*, **2006**, *12*, 9056–9065; (c) Ha-Thi, M.-H.; Penhoat, M.; Michelet, V.; Leray, I. *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 1133–1136.
- [6] For a recent review on organophosphorus p-conjugated materials, see: Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4681–4727 and references cited therein.
- [7] M.-H. Ha-Thi, PhD thesis, **2004–2007**.
- [8] Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874–922.
- [9] Tri-4-[ethyl 4-(4-di(phenylene ethynylene)-phenoxy)butyrate]phosphane sulfide **4**: A solution of **2** (50 mg, 0.14 mmol) and **3** (385 mg, 0.88 mmol) in toluene (5 mL) and NEt_3 (1.5 mL) was degassed with argon. $Pd(PPh_3)_4$ (8 mg, 0.007 mmol) and CuI (2 mg, 0.007 mmol) were added quickly under argon and the resulted mixture is stirred under argon at 50°C for 20h. The reaction was then quenched with a solution of aqueous NH_4Cl sat. (5 mL). After extraction ($AcOEt$), the organic layer was dried (Na_2SO_4), filtrated and evaporated under vacuum. The crude mixture was then purified by flash chromatography (eluant : cyclohexane – dichloromethane : 2 : 1 to $AcOEt$ 100 %) to afford a brown solid (115 mg, 64%). Rf : 0,2 (cyclohexane – dichloromethane : 8:2). 1H NMR : $CDCl_3$ d (ppm) 7.74–7.67 (m, 6H), 7.62–7.58 (m, 6H), 7.53–7.43 (m, 18H), 6.88–6.85 (dd, J = 6.9 Hz and 2 Hz, 6H), 4.15 (q, J = 7.2 Hz, 6H), 4.03 (t, J = 6.1 Hz, 6H), 2.52 (t, J = 7.32 Hz, 6H), 2.14 (m, 6H), 1.26 (t, J = 7.2 Hz, 9H). ^{13}C NMR : $CDCl_3$ d (ppm) 173.1, 159.1, 133.1, 132.7, 132.2, 131.7, 131.5, 131.4, 126.9, 124.2, 121.9, 115.0, 114.6, 92.2, 91.8, 89.9, 87.8, 66.8, 60.5, 30.7, 24.5, 14.2. ^{31}P NMR: $CDCl_3$ d (ppm) 42.7. MS (MALDI): 1285.42 [$M+H^+$]. HRMS (MALDI) Calcd for : $C_{84}H_{69}O_9PS$ [M] $^+$ 1285.4472, found: 1285.4525.
- [10] Hajduk, P. J.; Sheppard, G.; Nettesheim, D. G.; Olejniczak, E. T.; Shuker, S. B.; Meadows, R. P.; Steinman, D. H.; Carrera, G. M.; Marcotte, P. A.; Severin, J.; Walter, K.; Smith, H.; Gubbins, E.; Simmer, R.; Holzman, T. F.; Morgan, D. W.; Davidsen, S. K.; Summers, J. B.; Fesik, S. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5818–5827.
- [11] To a solution of ethyl 4-(4-ethynyl-phenoxy)-butyrate (780 mg, 3.36 mmol) in anhydrous toluene 40 mL and NEt_3 (12 mL) under argon, 1,4-diiodobenzene (3.3g, 10 mmol) was added and the solution was then degassed with argon. $Pd(PPh_3)_4$ (194 mg, 0.168 mmol) and CuI (32 mg, 0.168 mmol) were added quickly and the reaction mixture was stirred at 50°C for 20h. Then the reaction was quenched with 20 mL of $AcOEt$ and 25 mL of an aqueous NH_4Cl sat. solution. After extraction, drying (Na_2SO_4), filtration and evaporation the resulting crude mixture was purified by flash chromatography (eluant : cyclohexane 100% to Cyclohexane – CH_2Cl_2 : 1/1) to afford the desired product **3** as a white solid (757 mg, 51%). mp: 100°C. Rf: 0.25 (cyclohexane/dichloromethane; 1 : 1); 1H NMR : $CDCl_3$ d (ppm) 7.68 (2H, d, J = 8.7 Hz), 7.44 (2H, d, J = 7.9 Hz), 7.23 (2H, d, J = 8.5 Hz), 6.85 (2H, d, J = 8.0 Hz), 4.15 (2H, q, J = 7.2 Hz), 4.03 (2H, t, J = 6.3 Hz), 2.51 (2H, t, J = 7.2 Hz), 2.14 (2H, m), 1.25 (3H, t, J = 7.2 Hz). ^{13}C NMR : $CDCl_3$ d (ppm) 173.1, 159.1, 137.4, 133.1, 123.1, 115.0, 114.5, 93.6, 90.8, 87.2, 66.8, 60.5, 30.7, 24.5, 14.2. Elemental Analysis: calc. %C = 55.31%; %H = 4.41% - found %C = 55.74%; %H = 4.70%.
- [12] (a) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1955**, *28*, 690–691; (b) Lippert, E. *Z. Naturforsch. A*, **1955**, *10*, 541–545.
- [13] Suppan, P. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1990**, *50*, 293–330.
- [14] (a) Kondrachova, L.; Paris, K.E.; Conrad Sanchez, P.; Vega, A.M.; Pyati, R.; Rithner, C.D. *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, *576*, 287–294; (b) Weininger, S.J.; Ren, Y.; Wang, Z.; Chen, L.; McGimpsey, W.G. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 5477–5484.

Nouvelles architectures supramoléculaires à base de ligands phosphorés fluorescents : Synthèse, études photophysiques et applications

Ce travail concerne l'ingénierie de nouveaux systèmes supramoléculaires à base de ligands phosphorés fluorescents en vue de la réalisation des nouveaux matériaux optiques et de la détection de métaux lourds.

Deux nouvelles séries de chromophores de type donneur-accepteur contenant des motifs phénylacétylène et une fonction oxyde ou sulfure de phosphine ont été synthétisées en utilisant le couplage de Sonogashira comme étape clé. Elles possèdent des rendements quantiques de fluorescence élevés ainsi qu'un transfert de charge efficace à l'état excité. Les oxydes de phosphine fluorescents présentent également des propriétés intéressantes en absorption à deux photons et en optique non linéaire.

Nous avons également synthétisé des nouveaux ligands bidentes de type oxyde ou sulfure de phosphine pour la détection de métaux lourds polluants. Les chélates d'oxydes de phosphine complexent efficacement le plomb et le cadmium dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$. Ils offrent également la possibilité de la détection par fluorescence par absorption à deux photons. Les chélates de sulfures de phosphine présentent de très bonne sensibilité et sélectivité pour le mercure dans un milieu partiellement aqueux.

D'autre part, les chélates d'oxydes de phosphine permettent une bonne sensibilisation des ions lanthanides par un transfert d'énergie du ligand vers le métal complexé. Une étude complète du transfert d'énergie de l'un des ligands vers l'ion europium a été réalisée.

Mots clefs : fluorescence, absorption à deux photons, optique non linéaire, oxyde de phosphine, sulfure de phosphine, sondes de métaux lourds, plomb, cadmium, mercure, lanthanide.

New fluorescent supramolecular systems containing phosphorus ligands: Synthesis, photophysical properties and applications

This work deals with the engineering of new fluorescent supramolecular systems containing phosphorus ligands in order to explore new optical materials and the detection of polluting heavy metals.

Two new series of push-pull chromophores containing polyphenylethynyl units and an oxide or a sulfide of phosphane were successfully synthesized by using the Sonogashira coupling as a key reaction. These molecules showed a high fluorescence quantum yield as well as an effective character of charge transfer at the excited state. More interestingly, they exhibited good properties in two-photon absorption and nonlinear optics.

Another class of bidentate ligands containing a phosphane oxide or a phosphane sulfide was also prepared for the detection of heavy metal ions. The phosphane oxide chelates strongly complexed lead and cadmium in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ mixture. These ligands offer a possibility of detection by using fluorescence induced by two-photon absorption. The phosphane sulfide chelates have excellent sensitivity and selectivity for mercury in a partially aqueous medium.

Moreover, on the addition of the lanthanide ions, the fluorescence of the phosphane oxide chelates is quenched and a sensitized emission of the lanthanide ions was observed. The mechanism of the energy transfer from the ligands to the europium ion has been studied.

Key words: fluorescence, two-photon absorption, nonlinear optics, phosphane oxide, phosphane sulfide, heavy metals sensors, lead, cadmium, mercury, lanthanide.