



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux organophosphorés pour des applications en optoélectronique

Wylliam Delaunay

► **To cite this version:**

Wylliam Delaunay. Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux organophosphorés pour des applications en optoélectronique. Autre. Université de Rennes, 2013. Français. NNT : 2013REN1S099 . tel-00942602

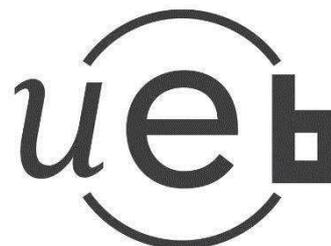
HAL Id: tel-00942602

<https://theses.hal.science/tel-00942602>

Submitted on 6 Feb 2014

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.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale SDLM

présentée par

Wylliam Delaunay

UMR 6226-CNRS – Sciences Chimiques de Rennes
Institut de Chimie – Université de Rennes 1
U.F.R. « Structure et Propriétés de la matière » (S.P.M.)

**Synthèse et
caractérisation de
nouveaux matériaux
organophosphorés
pour des applications
en optoélectronique.**

**Thèse soutenue à Rennes le 26
novembre 2013**

devant le jury composé de :

Marc Fourmigué

Directeur de Recherche / président

Angéla Marinetti

Directeur de Recherche / rapporteur

Yvan Bonnassieux

Professeur / rapporteur

Bertrand Pavageau

Ingénieur de Recherche / examinateur

Muriel Hissler

Professeur / directeur de thèse

Liste des abréviations

OLED : diode électroluminescente organique (pour Organic Light Emitting Diode)

HO : Haute Occupée, pour l'orbitale moléculaire occupée la plus haute

BV : Basse Vacante, pour l'orbitale moléculaire vacante la plus basse

EQE : rendement quantique externe (pour External Quantum Efficiency)

CIE : Commission Internationale de l'Eclairage

UV : Ultra-Violet

λ_{em} : longueur d'onde maximum d'émission

Φ_f : rendement quantique de fluorescence

ϵ : coefficient d'extinction molaire

λ_{max} : longueur d'onde maximale d'absorption

λ_{seuil} : longueur d'onde seuil d'absorption

E_{pa} : potentiel d'oxydation

E_{pc} : potentiel de réduction

THF : tétrahydrofurane

DCM/CH₂Cl₂ : dichlorométhane

Cp* : pentaméthylcyclopentadiényl

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

d : déplacement chimique

s : singulet

d : doublet

t : triplet

m : multiplet

Chapitre I

Etat de l'art autour du phosphore de 2010 à 2013

Table des matières

I.	Introduction : le phosphole	5
A.	Généralités	5
B.	Différentes méthodes de synthèses	10
C.	Les phospholes libres	16
1.	« Petites molécules » à base de phosphole	16
2.	Vers les polymères à base de phospholes	22
3.	Phospholes et macrocycles	24
4.	Phospholes et assemblages supramoléculaires	28
D.	Les dibenzo[<i>b,d</i>]phospholes et ces dérivés	32
1.	Voies de synthèses	32
2.	Les phosphahélicènes	36
3.	Les dithiéno[<i>b,d</i>]phospholes.....	38
4.	Les difuran[<i>b,d</i>]phospholes	54
E.	Les benzo[<i>b</i>]phospholes	55
1.	Voies de synthèses	55
2.	Les phosphahélicènes	56
3.	Synthèses de nouveaux systèmes π conjugués	58
F.	Les benzo[<i>c</i>]phospholes	60
G.	Conclusion	61

I. Introduction : le phosphole

A. Généralités

Depuis la découverte en 1977, par A. G. Mac Diarmid, A. J. Heeger et H. Shirakawa, démontrant que des polymères organiques comme le polyacétylène (**PA**) (Figure 1) dopé pouvaient se révéler conducteurs,¹ les polymères et oligomères π -conjugués ont émergé comme des matériaux prometteurs pour des applications dans les dispositifs électroniques flexibles, légers et bas-coût tels que les diodes organiques électroluminescentes (OLEDs), les transistors à effet de champ (FETs), ou encore les cellules photovoltaïques organiques.² De nombreuses équipes ont développé de nouvelles molécules π -conjuguées incorporant divers cycles aromatiques tels que le benzène (**PPV**) (Figure 1) ou encore des molécules incorporant des hétérocyclopentadiènes (**PH**) (Figure 1) (pyrrole, furane, thiophène, silole) augmentant la stabilité des systèmes π -conjugués.

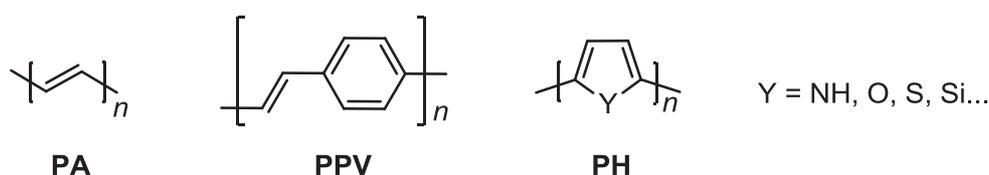


Figure 1: Exemples de polymères conjugués.

En effet, l'introduction d'hétéroatomes permet de pallier au manque de stabilité du polyacétylène face aux conditions atmosphériques. L'apparition du poly(pyrrole) obtenu par électro-polymérisation est un des premiers exemples.³ Puis, en raison de divers avantages (Stabilité chimique/thermique, conductivité...), les polythiophènes ont progressivement pris l'avantage sur les autres classes de systèmes avec l'apparition de diverses structures telles que le poly-3-hexylthiophène (P3HT) ou encore le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), très réputés dans les cellules photovoltaïques organiques,⁴ les transistors organiques à effet de champ (OFETs),⁵ ou encore les diodes organiques électroluminescente (OLEDs).⁶

Contrairement aux systèmes basés sur des hétérocycles à base de soufre ou d'azote étudiés depuis des décennies, les systèmes à base de phosphore ont été utilisés uniquement dans les années 1990 pour la construction de systèmes π -conjugués.⁷ La littérature démontre pourtant que ces systèmes possèdent des propriétés très différentes de leurs homologues azotés.⁸ Ces propriétés découlent directement de la présence de l'atome de phosphore et seront illustrées dans cette partie avec l'hétérocycle phosphole (Figure 2). Le 1*H*-phosphole est l'homologue

phosphoré des hétérocycles plus connus tel que le thiophène, le pyrrole ou encore le furane (Figure 2).

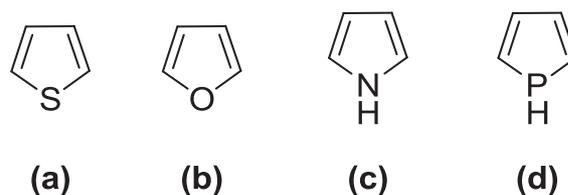


Figure 2: (a) Thiophène. (b) Furane. (c) Pyrrole. (d) 1*H*-Phosphole.

Le cycle phosphole possède (i) un caractère faiblement aromatique, qui favorise la délocalisation électronique dans les systèmes π , et (ii) un atome de phosphore réactif, qui offre la possibilité de moduler les propriétés physico-chimiques (longueurs d'onde d'absorption/d'émission, les propriétés électrochimiques, la stabilité thermique...) par simple modification chimique (oxydation, alkylation, coordination...). (iii) un recouvrement efficace entre les orbitales de types σ de la liaison P-R exocyclique et les orbitales π du système diénique endocyclique, offrant un mode de conjugaison original.

L'évaluation du degré d'aromaticité du phosphole a été sujette à de nombreuses études théoriques et expérimentales.⁹ Leurs conclusions, basées sur des critères énergétiques, structuraux et/ou magnétiques, sont que l'aromaticité du phosphole est très faible (NICS(0) : -5,3). Cette aromaticité est seulement sensiblement supérieure à celle du cyclopentadiène (NICS(0) : -3,2) ; contrairement au pyrrole qui lui est fortement aromatique (NICS(0) : -15,1).¹⁰ Les calculs ont montrés qu'un phosphole plan serait plus aromatique que le pyrrole ; cependant cette stabilisation aromatique (12 – 18 kcal.mol⁻¹) ne serait pas suffisante pour franchir l'importante barrière énergétique qui forcerait l'atome de phosphore à être plan (35 kcal.mol⁻¹).¹¹ L'aromaticité du phosphole est fortement influencée par la nature des substituants présent sur le cycle, notamment ceux directement liés à l'atome de phosphore.^{12,13} L'effet est subtil, mais permet une modification contrôlée de la réactivité du phosphole. Par exemple, les phospholes portant des substituants encombrés (Ex : groupement Mésityle) sont aplanis et montrent un indice d'aromaticité plutôt élevé ainsi qu'une réactivité vis-à-vis de la substitution électrophile (schéma 1, Figure 3). A l'inverse, les P-alkoxy- et P-halogénophospholes ont perdu la délocalisation intracyclique et réagissent facilement dans des cycloadditions [4+2] avec des diénophiles (schéma 2, Figure 3).¹³

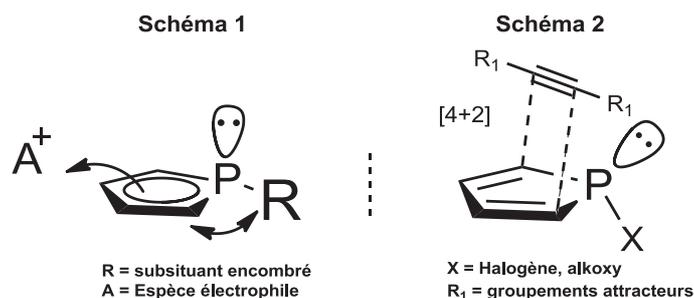


Figure 3: Différentes réactivités du phosphole selon les substituants sur l'atome de phosphore.

L'atome de phosphore ne forme pas facilement des orbitales hybrides sp et emploie principalement ces électrons des orbitales p pour former des liaisons covalentes. Ceci force donc la géométrie pyramidale du phosphore tri-coordiné et un caractère fortement s de la paire libre sur l'atome de phosphore. Ces caractéristiques géométriques et électroniques empêchent ainsi une interaction efficace entre la paire libre et le système diénique endocyclique contrairement à son homologue azoté, le pyrrole (Figure 4).



Figure 4: (gauche) pyrrole. (droite) phosphole. Représentation de la géométrie tétraédrique du phosphore.

Ainsi, cette paire libre d'électrons reste accessible pour réaliser des modifications chimiques telles que l'oxydation (O, S, Se), l'alkylation ($-CH_3$) ou encore la coordination avec un large choix de métaux de transitions (W, Pd, Pt...). La modification chimique de cette paire libre influence largement les propriétés physico-chimiques des composés et a été largement étudiée par le groupe de Réau/Hissler *et coll.* au début des années 2000.¹⁴

Le fait que le phosphole soit sensiblement plus aromatique que le cyclopentadiène a été attribué à l'hyperconjugaison entre la liaison P-R exocyclique et le système π de la partie diénique.⁸ L'efficacité de l'hyperconjugaison est directement reliée à l'écart d'énergie entre les orbitales $\pi-\pi^*$ du butadiène et la liaison σ P-R. D'après la littérature, l'électronégativité du groupement R est reflétée dans l'énergie de la liaison σ . Plus ce substituant est électroattracteur, plus la liaison P-R est faible, ce qui a pour conséquence, d'abaisser le niveau d'énergie de l'orbitale σ^* , et permet ainsi son recouvrement avec les orbitales moléculaires π du système

diénique.¹⁵ Cette interaction σ - π efficace offre donc un mode de conjugaison original qui peut être exploité pour la synthèse de nouveaux systèmes π conjugués.

Ces propriétés propres aux phospholes directement reliées à la nature intrinsèques des orbitales 3s et 3p du phosphore, sont fortement prometteuses pour le développement de nouvelles classes de matériaux organiques à base d'hétérocycles, car elles donnent accès à des systèmes π conjugués présentant de faibles écarts HO-BV dont les propriétés peuvent être facilement modulées.

En effet ces dernières années, le phosphole est de plus en plus utilisé comme brique élémentaire pour la construction de systèmes π conjugués étendus ayant des propriétés particulières. La modification de la paire libre du phosphore pour moduler les propriétés physico-chimiques des composés est de plus en plus répandue.

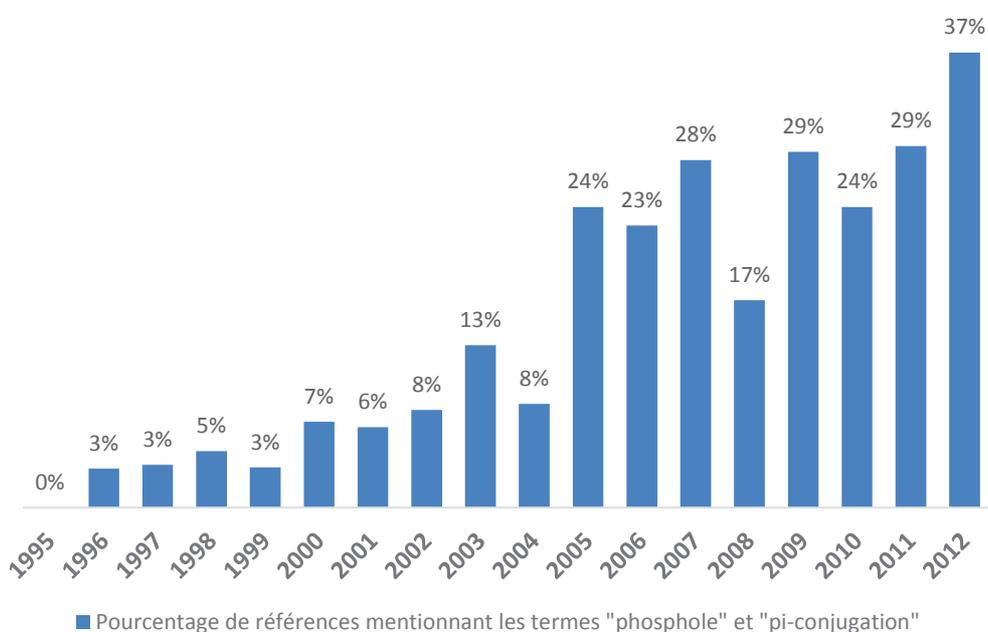


Figure 5: Source Scifinder, avril 2013, références contenant les termes « phosphole » et « π -conjugation » par rapport aux références contenant le terme unique « phosphole » sur la période 1995 - 2012.

La Figure 5 est un histogramme représentant le nombre de références SciFinder® qui regroupe les termes « phosphole » et « π -conjugation » depuis 1995 jusqu'à 2012. Effectivement, Il y a bien une forte évolution de l'utilisation du phosphole dans les systèmes conjugués ces dernières années. En 1995, aucune références contenant les deux termes n'apparaissent alors qu'en 2012, presque 40 % des références du phosphole, contiennent

également le concept de conjugaison π au sein des systèmes organiques. Si le phosphole voit sa popularité augmenter dans le domaine des systèmes π -conjugués, ceci est probablement due au fait que sa faible aromaticité est de nos jours admise par la plupart de la communauté. En effet cette faible aromaticité offre un avantage certain quand il s'agit de réduire l'écart HO-BV des matériaux organiques.

La chimie du phosphore, et surtout celle du phosphole, est représentée par une communauté internationale assez restreinte, même si elle tend à s'agrandir années après années. Ceci permet de construire une liste des acteurs majeurs du domaine qui ont mené la chimie du phosphole jusqu'à ce qu'elle est aujourd'hui (Tableau 1).

Tableau 1: Références publiées en avril 2013 contenant le terme phosphole.

Auteurs majeurs	Nombre d'articles publiés ^a
François Mathey	159
Régis Réau	90
John Nelson	51
Yoshihiro Matano	48
Imahori Hiroshi	47
Keglevich Gyorgy	44

^a Source SciFinder, avril 2013, références contenant le terme « phosphole »

Le Tableau 1 représente le nombre de références qui apparaissent dans SciFinder®, en utilisant le mot clé « phosphole », en avril 2013. Il est notable que François Mathey est l'acteur majeur incontesté de la chimie du phosphole avec environ 160 articles publiés jusqu'à aujourd'hui contenant le terme « phosphole ». Il est celui qui a réellement étudié tous les fondamentaux autour de la réactivité du cycle phosphole, souvent appuyés par des études théoriques. François Mathey, John Nelson et Gyorgy Keglevich ont travaillé sur la réactivité fondamentale du phosphole ainsi que ses propriétés en tant que ligand pour la synthèse de nouveaux catalyseurs, tandis que Régis Réau, Yoshihiro Matano et Imahori Hiroshi ont plutôt étudié le phosphole comme brique moléculaire pour la synthèse de nouveaux systèmes π -conjugués.

B. Différentes méthodes de synthèses

Le premier phosphole a été découvert en 1959 par deux laboratoires indépendants Leavitt/Hübel *et coll.*^{16,17} Les voies de synthèse publiées indépendamment, reposent toutes les deux sur le couplage réducteur de deux molécules de 1,2-diphényl-acétylène suivi de la réaction avec un équivalent de dichloro-phénylphosphine (Figure 6). Hübel *et coll.*¹⁷ décrivent le couplage d'alcynes au sein de la sphère de coordination d'un atome de fer pour conduire au pentaphényl-phosphole après ajout de la dichlorophénylphosphine avec un rendement de 66 % (voie A), alors que Leavitt *et coll.*¹⁶ proposent sa formation en utilisant un dilithien (1,4-dilithio-tétraphényl-butadiène), préparé *in situ*, suivit de l'ajout de la dichloro-phénylphosphine avec un rendement équivalent de 68 % (voie B).

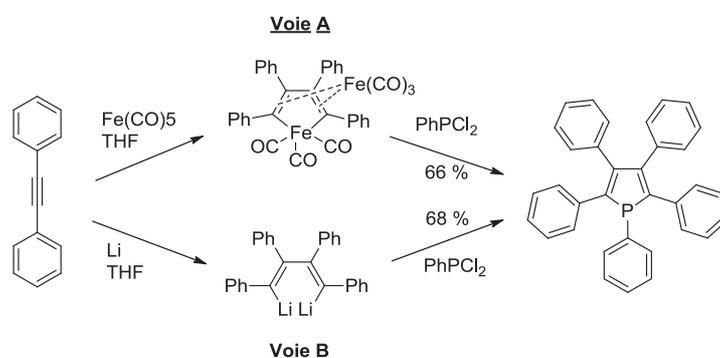


Figure 6: Synthèse du premier phosphole.

Märkl *et coll.* proposent en 1967 une nouvelle méthode utilisant également la fonction alcyne comme motif de départ. L'addition d'une phosphine primaire sur un 1,3-diyne symétrique en présence d'une base forte conduit ainsi au phosphole correspondant avec des rendements variant entre 30 et 90 % (Figure 7).¹⁸ Les diynes employés sont symétriquement substitués par des chaînes alkyles ou des noyaux aromatiques. Quelques années après, Mislow *et coll.* réutilisent cette procédure avec des diynes dissymétriques pour conduire aux phospholes correspondants avec des rendements semblables.¹⁹ Là encore, l'emploi d'une phosphine primaire ainsi que d'une base forte restreint le schéma de substitution aux groupes alkyles et aryles. De plus, cette synthèse mène uniquement à des phospholes non substitués en β .

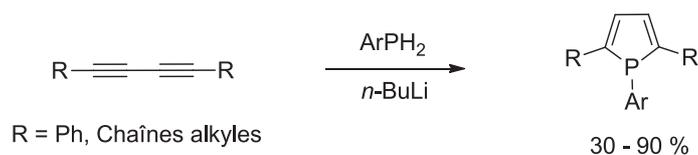
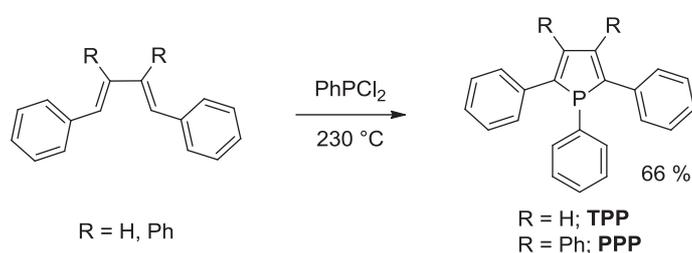
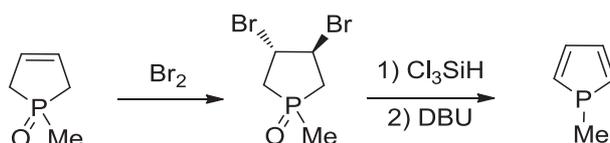


Figure 7: Synthèse du phosphole par Märkl *et coll.*.

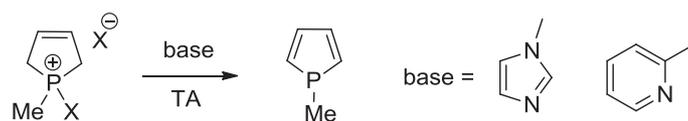
Une stratégie qui prend le squelette carboné comme motif de base a entre-temps été adoptée par Hocking *et coll.* en 1962.²⁰ Dans cette procédure, la dichloro-phénylphosphine réagit avec le 1,4-diphényl-1,3-butadiène à une température de 230°C selon la réaction d'addition de Mc Cormack.²¹ Ainsi, le 1,2,5-TriPhénylPhosphole²² (**TPP**) de même que le PentaPhényl-Phosphole²³ (**PPP**) sont formés en une seule étape avec des rendements de 66 % (Figure 8). Cependant, les schémas de substitution du diène et de la phosphine jouent un rôle crucial dans l'efficacité de cette méthode : par exemple, le 1,2,5-tri-*para*-tolylphosphole est préparé avec un rendement ne dépassant pas 13 %.²⁴

Figure 8: Synthèse utilisant la réaction de Mc Cormack *et coll.*.

C'est en 1967 que Quin *et coll.* réalisent la première synthèse d'un phosphole non substitué.²⁵ L'oxyde de phospholène subit une dibromation puis l'atome de phosphore est réduit avec un silane. Le phosphole final est obtenu par déshydrohalogénéation du phospholane (Figure 9).

Figure 9: Synthèse du premier phosphole non substitué par Quin *et coll.*.

La méthode la plus simple et la plus polyvalente a été proposée en 1969 par Mathey *et coll.*,^{26,27} qui améliore grandement le protocole initial de Quin en réalisant la déshydrohalogénéation du sel de phospholénium avec une amine tertiaire, étape qui s'opérait jusqu'alors à reflux de benzène avec une base forte (DBU). Cette amélioration permet d'effectuer la réaction à température ambiante dans le dichlorométhane et avec des bases très peu nucléophiles telles que la N-méthylimidazole ou la 2-méthylpyridine (Figure 10).^{7a,28}

Figure 10: Synthèse proposée par Mathey *et coll.* en 1969.

Le sel de 3-phospholénium initial peut être obtenu de plusieurs façons (Figure 11). La voie **(1)** repose sur la réaction de Mc Cormack mais cette cycloaddition conduit de façon compétitive au 2- et au 3-phospholénium. Cependant, uniquement le 3-phospholénium peut être converti en phosphole. L'efficacité de la procédure varie grandement avec le schéma de substitution de la chaîne carbonée. Les voies **(2)** et **(3)** ont été proposées par Quin *et coll.*²⁹ et reposent sur la synthèse de phospholéniums par oxydation de l'atome de phosphore du 3-phospholène correspondant.

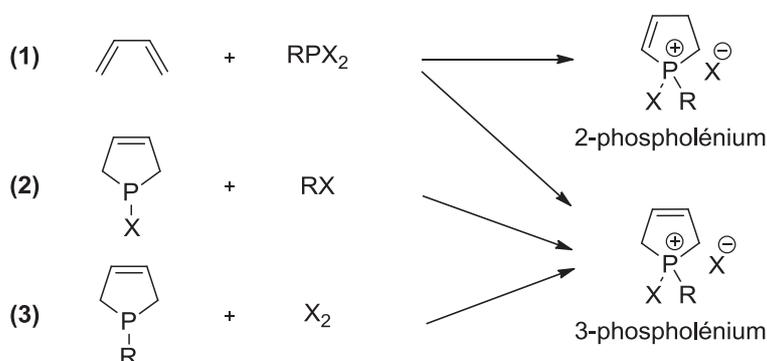
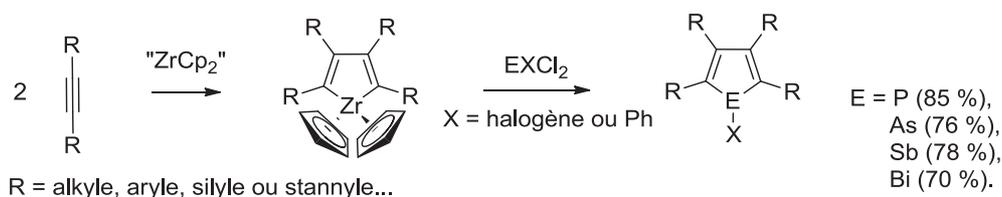


Figure 11: Les 3 voies de synthèses du 3-phospholénium.

Enfin, le cycle phosphore peut être synthétisé *via* des intermédiaires cycliques incluant divers métaux de transition. Fagan et Nugent ont par exemple, décrit une procédure fondée sur la formation du métallacycle à l'aide de complexes de zirconium.³⁰ Ce zirconacyclopentadiène peut facilement être préparé par la réduction de Cp_2ZrCl_2 ($\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$) avec du *n*-butyllithium en présence de deux équivalent d'alcyne. La réaction du métallacycle avec un électrophile di-halogéné conduit à l'hétérocycle correspondant (Figure 12).

Figure 12: Synthèse d'un phosphole *via* la méthode Fagan-Nugent.

Pour les alcynes non symétriques, la régiosélectivité de l'hétérocycle final dépend des substituants de l'alcyne. Au cours de la première étape, les différents métallacycles sont en équilibre (Figure 13). Leur proportion relative dépend de leur stabilité qui est essentiellement fonction des interactions stériques entre les groupements présents sur le cycle.

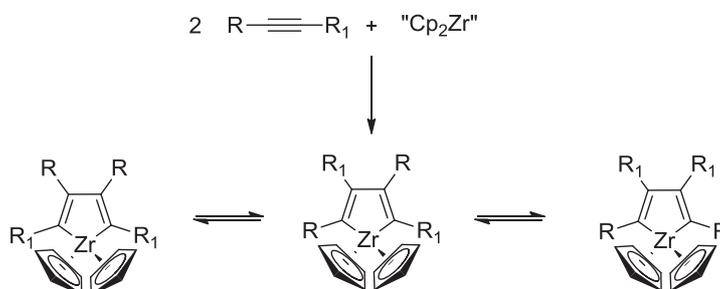


Figure 13: Différents métallacycles en équilibre.

La taille n'est pas le seul facteur dirigeant le positionnement de l'alcyne. Dans ces hétérocycles, le carbone lié au zirconium présente une charge négative importante. Ainsi, si l'alcyne possède un substituant de nature à stabiliser les charges négatives, des trialkylsilyles par exemples, celui-ci se positionnera en α du zirconium dans le zirconacycle formé (Figure 14).

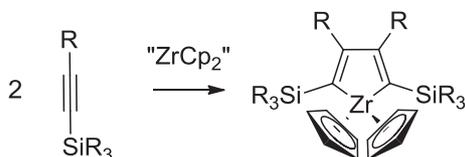


Figure 14: Zirconacycle intégrant des motifs trialkylsilyles.

Matano *et coll.* ont récemment décrit une méthode dérivée de la précédente reposant sur l'emploi de complexes de titane(II). Cette dernière leur permet de synthétiser de nouveaux phospholes substitués en position α par des esters.³¹ L'idée vient de l'utilisation de l'intermédiaire clé titanacyclopentadiène synthétisé par Sato³² qui a démontré le côté polyvalent de ce précurseur vis-à-vis d'un grand nombre de dérivés carbocycliques et hétérocycliques.

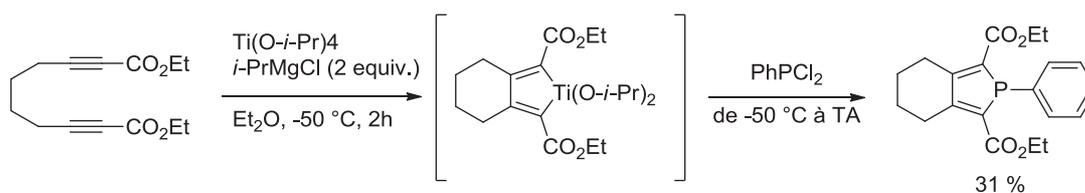


Figure 15: Synthèse d'un phosphole via l'intermédiaire titanacyclopentadiène

Dans les nouvelles synthèses de phosphole, G. Erker *et coll.* a publié en 2012, une nouvelle préparation de l'hétérocycle phosphoré en utilisant une réaction de 1,1'-carboration de Wrackmeyer.³³ Cette réaction simple permet la synthèse de phospholes substitués en position 3 par un groupement boryle en partant de dérivés bis(alkynyl)phosphanes en une étape, donnant de très bons rendement allant de 79 % à 97 % (Figure 16).

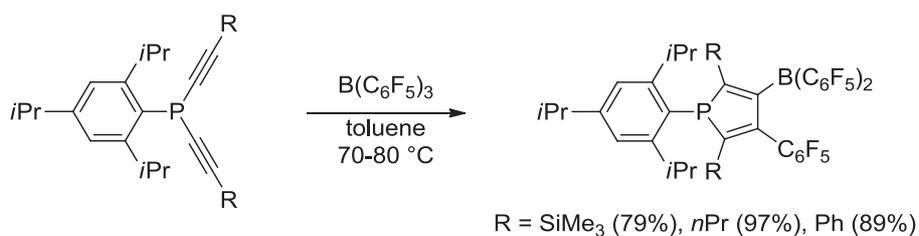


Figure 16: Préparation de phospholes via une 1,1'-carboration.

Connaissant le mécanisme de la version borylsilole de cette réaction, par analogie et en isolant plusieurs intermédiaires, le mécanisme de la formation du borylphosphole reste probablement le même (Figure 17).

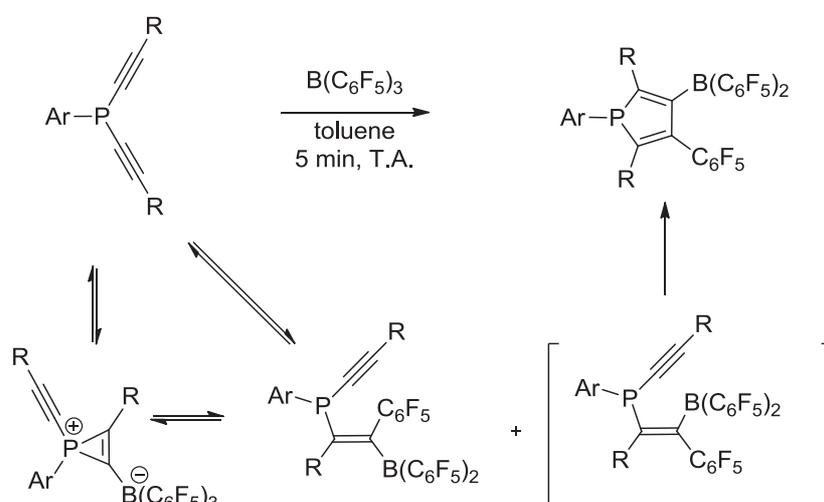


Figure 17: Mécanisme proposé de la réaction de 1,1'-carboration menant au phosphole.

La méthode de synthèse suivante est également une méthode proposée très récemment par S. Ott *et coll.* en 2012. Il s'agit d'une cascade de réactions formant ainsi des phospholes conjugués et des 1,2-oxaphospholes hautement substitués (Figure 18).³⁴

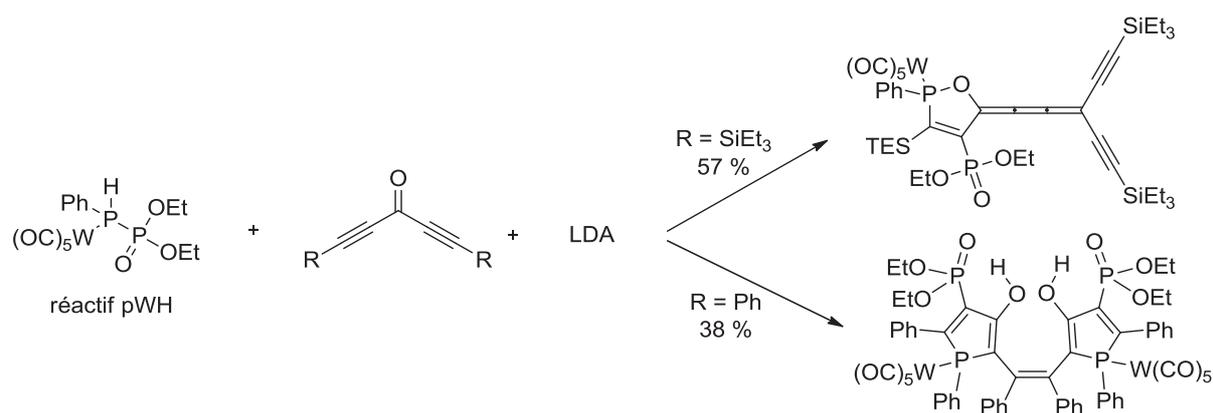


Figure 18: Réaction du réactif Phospha-Wittig-Horner avec une cétone diacétylénique.

En considérant l'efficacité de la réaction de Wittig pour la conversion des aldéhydes et des cétones en alcènes, il a utilisé la réaction de phospha-Wittig-Horner (pWH) dans le but de préparer des oligoacétylènes contenant du phosphore à partir de la cétone acétylénique appropriée. Alors que les ylures de phosphonium traditionnels réagissent avec les cétones acétyléniques exclusivement en addition 1,2. S. Ott *et coll.* démontrent que le réactif pHW (Figure 18) effectue une addition 3,4 qui initie des réactions en cascade qui mènent finalement à la formation des bis-phospholes *para* substitués ou des 2,5-dihydro-1,2-oxaphospholes, en fonction des groupements terminaux de la diéthynylcétone. Cette méthode est intéressante car elle permet d'obtenir des phospholes et 1,2-oxaphospholes hautement fonctionnalisés difficiles à obtenir *via* d'autres méthodes.

Cette synthèse est une des plus récente décrite dans la littérature en 2012 donc toutes les synthèses les plus connues pour l'obtention de l'hétérocycle phosphole sont répertoriées ci-dessus.

A partir de maintenant, cette introduction générale décrira un état de l'art non exhaustif des travaux réalisés autour du phosphole comme brique élémentaire au sein des systèmes π -conjugués sur la période de 2010 à 2013. Cette partie sera divisée en quatre paragraphes selon la nature de la conjugaison π du phosphole. En effet, le phosphole existe selon différentes structures qui lui confèrent des propriétés différentes (Figure 19).

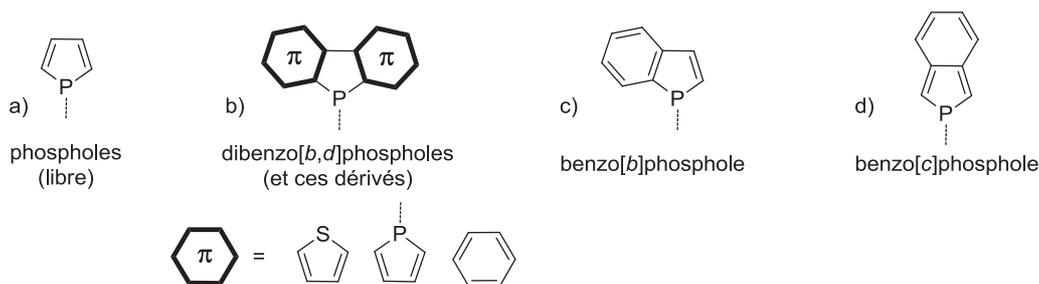


Figure 19: Les dérivés du phosphore.

Nous parlerons de phospholes libres quand celui-ci possèdera un système diénique « libre » (a, Figure 19), ou de systèmes fusionnés lorsqu'au moins une des liaisons du système diénique est engagée dans la formation d'un cycle. Il existe trois types de phospholes fusionnés : les dibenzo[*b,d*]phospholes (b, Figure 19), les benzo[*b*]phospholes (c, Figure 19) ou encore les benzo[*c*]phospholes (d, Figure 19).

C. Les phospholes libres

1. Oligomères à base de phosphore

Les études des oligomères conjugués π incluant un cycle phosphore sont maintenant très nombreuses.^{14,35} Il a été démontré que l'insertion du phosphore au sein oligomères π -conjugués permet la réduction de l'écart HO-BV,^{35a} qu'il est possible de moduler les propriétés d'absorption et d'émission des composés en fonction du substituant sur le phosphore,^{35c} mais également que l'utilisation de l'hyper-conjugaison, notamment la liaison σ -PP,^{35b} permet d'obtenir un arrangement tridimensionnel de la conjugaison des systèmes π , intéressant pour améliorer le transport de charges au sein des matériaux (Figure 20). Ces structures ont également montré une réactivité très intéressante vis-à-vis d'espèces nucléophiles et ces travaux seront détaillés dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

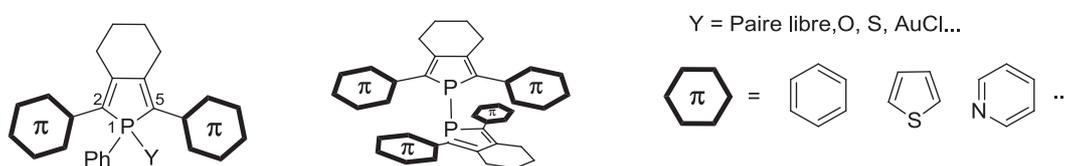


Figure 20 : Mise en évidence des possibilités de modulation des dérivés à base de phosphore.

Récemment, Réau/Hissler *et coll.* ont décrit des structures où le phosphore est substitué aux positions 2,5 par des groupements connus pour leurs propriétés de luminescence : les fluorènes.³⁶ La synthèse de ces composés s'effectue *via* une réaction de Fagan-Nugent à partir

des dérivés diynes correspondants, eux-mêmes synthétisés par un double couplage de Sonogashira entre l'octa-1,7-diyne et le substituant halogéné (Figure 21).

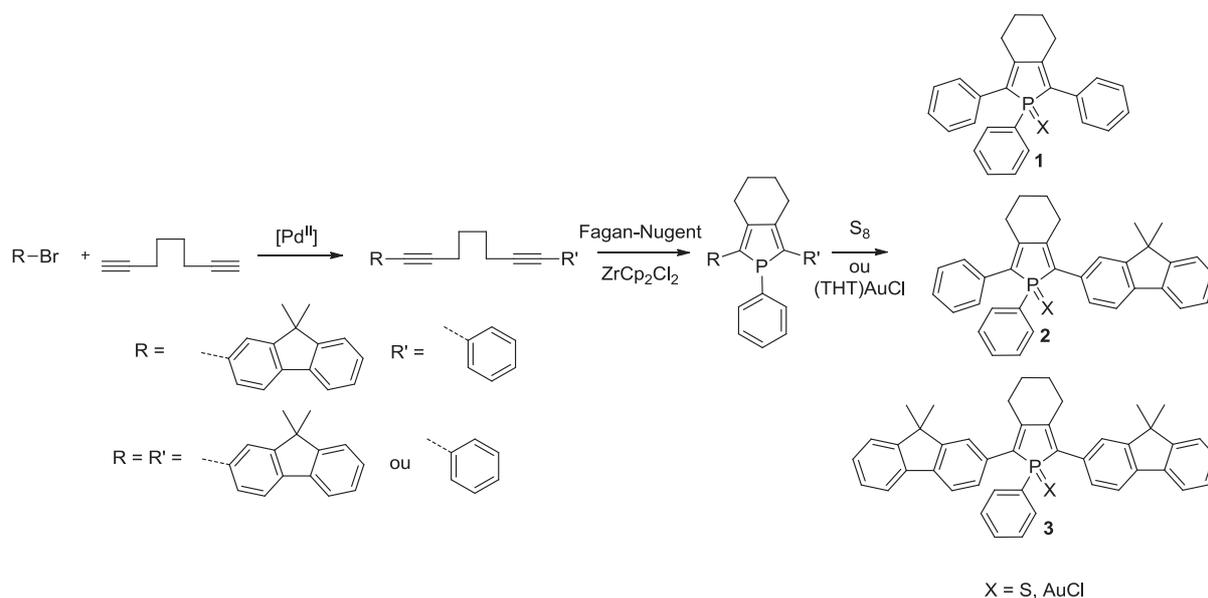


Figure 21: Synthèses de phosphole portant des groupements fluorènes en position 2,5.

La nature des substituants en positions 2 et 5 du phosphole a un impact significatif sur les propriétés du système tandis que ces propriétés restent inchangées suivant que le phosphore porte un atome de soufre ou un atome d' Au^I.³⁶ En effet, plus le système π est allongé (phényle < fluorène), plus le gap HO-BV diminue, induisant un déplacement bathochrome des propriétés optiques (λ_{abs} (nm) (**1**, **2**, **3**) = 358, 373, 387 ; λ_{em} (nm) (**1**, **2**, **3**) = 506, 520, 560). Ces systèmes ont également montré une bonne stabilité thermique, permettant la fabrication de films minces homogènes par la méthode de sublimation sous vide. Cette caractéristique a permis l'insertion de ces systèmes dans la couche émettrice d'un dispositif OLED. Les caractéristiques des diodes obtenues confirment un déplacement bathochrome de la longueur d'émission suivant l'allongement du système π conjugué, ainsi qu'une augmentation linéaire de la brillance en fonction de la densité de courant. Cependant, ils remarquent que les complexe d' Au(I), bien qu'ils possèdent de bonnes efficacité de fluorescence, possèdent une stabilité moins importante que les dérivés soufrés vis-à-vis de la tension appliquée pour faire fonctionner les diodes. En considérant uniquement les dérivés soufrés, ces dispositifs OLEDs à base de phosphole possèdent une efficacité (stabilité, rendements, ...) prometteuse pour la fabrication de matériaux organiques électroluminescents performants.

Quelques années plus tard, en 2012, le groupe Réau/Hissler *et coll.* réutilisent ces systèmes en modifiant un peu la structure pour remplacer le groupement phényle en position 2 du phosphole (composé **2**) par un thiophène.

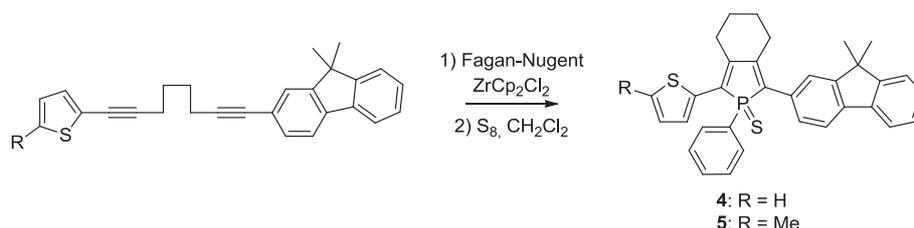


Figure 22: Systèmes Phosphole-Fluorène portant un groupement thiophène.

Cette ingénierie moléculaire, permet d'obtenir des phospholes ayant de meilleurs rendements quantiques de fluorescence passant de 40 % pour le phosphole **2** à 55 % pour les phospholes **4** et **5**. De plus, l'ajout du groupement méthyle terminal en position 5 du thiophène permet de moduler les propriétés optiques (λ_{abs} (nm) (**4**, **5**) = 413, 420 ; λ_{em} (nm) (**4**, **5**) = 558, 578). Parmi ces composés, l'émission du phosphole **5** centrée à 578 nm (zone du orange) se trouve être la couleur complémentaire du bleu. Il faut savoir que le principe de la synthèse additive des couleurs dit que le mélange de deux couleurs complémentaires permet d'obtenir une émission blanche. Chaque couleur étant définie par des coordonnées x et y selon le « Comité International de l'Éclairage » (CIE), le blanc parfait se définit par les coordonnées x = 0,33 et y = 0,33. Dans le domaine des matériaux organiques, une émission de couleur blanche est très recherchée car elle permet la fabrication de nouveaux dispositifs utiles dans le domaine de l'éclairage. Le composé **5** a donc été inséré dans une matrice bleue (DPVBi) et a permis d'obtenir une diode de couleur blanche (x = 0.31 ; y = 0.37). De façon générale, la couleur d'émission d'une diode dépend fortement du taux de dopage de la matrice. Dans ce cas, plusieurs diodes ont été réalisées avec le composé **5** et il se trouve que pour des taux de dopage de la matrice allant de 1 à 4 % n'a pas d'impact significatif sur les coordonnées chromatiques de la couleur émise par la diode. Cette caractéristique est très intéressante pour faciliter la fabrication des dispositifs étant donné, qu'en règle générale, il est très difficile de contrôler finement, le taux de dopage d'une matrice par évaporation sous vide. Ces résultats démontrent que les dérivés du phosphole sont des systèmes intéressants pour la fabrication de nouveaux dispositifs dans le domaine de l'optoélectronique organique.

Matano *et coll.* en 2010, ont synthétisé des phospholes substitués aux positions 2 et 5 par des groupements pyrroles.³⁷ La synthèse commence par la formation des précurseurs diynes *via* un couplage de Sonogashira comme décrit précédemment. Uniquement la synthèse du phosphole varie, et la méthode de Fagan-Nugent est remplacée ici par la méthode de Sato avec du Titane(II) (Figure 23).³⁸

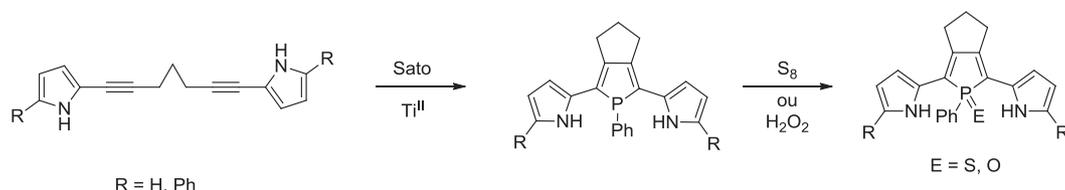


Figure 23: Synthèse des 2,5-bis(pyrrol-2-yl)phospholes.

Les propriétés physico-chimiques sont modulées en fonction de la longueur de conjugaison, cependant, la présence d'atome de soufre ou d'oxygène sur l'atome de phosphore n'affecte pas ces propriétés. En effet, de R = H à R = Ph, l'absorption maximum subit un déplacement bathochrome de 50 nm, et l'émission des composés est déplacée de 40 nm vers le rouge. Maintenant dans le but d'étudier l'impact de la modification chimique sur le phosphore, l'étude des propriétés de coordination a été effectuée vis-à-vis de l'Au^I et du Pt^{II} (Figure 24).

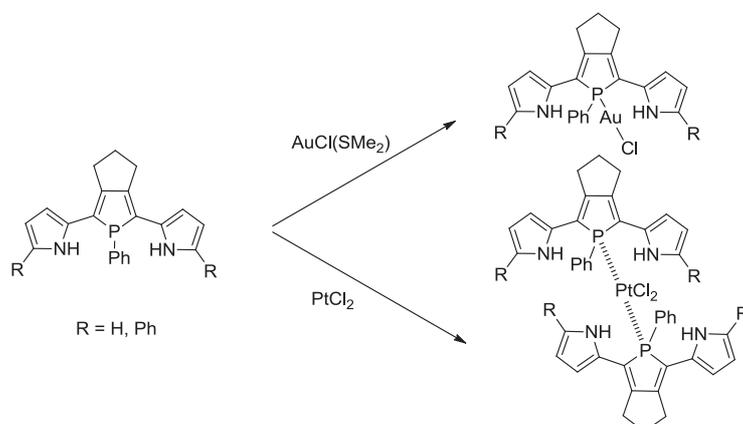


Figure 24: Propriétés de coordination du 2,5-bis(pyrrol-2-yl)phosphole.

Il est à noter que les deux complexes d'Au^I et de Pt^{II} obtenus possèdent des structures très différentes qui conduisent à des propriétés optiques différentes, $\lambda_{\text{abs}} = 504$ nm et 450(533) nm, respectivement. L'intérêt particulier du complexe *trans*-Pt^{II}-bisphosphine est qu'il possède deux systèmes π parallèles reliés par des liaisons P-Pt ainsi que des liaisons hydrogènes NH-Cl. Cette interaction coopérative donne lieu à un éclatement des orbitales frontières, responsable

de l'apparition de nouvelles transitions dans les hautes longueurs d'onde, rationalisées par une interaction possible entre les orbitales des liaisons Pt-X avec le système π .

En 2010, Matano *et coll.* décrivent la synthèse des α -iodophospholes et des α -stannylphospholes qui sont des composés extrêmement intéressants comme briques moléculaires permettant de réaliser des couplages croisés pour fonctionnaliser facilement les phospholes aux positions 2 et 5 (Figure 28).³⁹ Ces dérivés α -iodophospholes et des α -stannylphospholes ont été utilisé pour réaliser une grande variété de structures moléculaires avec différentes substitutions du phosphole aux positions 2 et 5 (Figure 25). La synthèse s'appuie souvent sur les couplages de Stille (systèmes Sn/halogène) ou des couplages de Negishi (systèmes halogène/ZnBr).⁴⁰

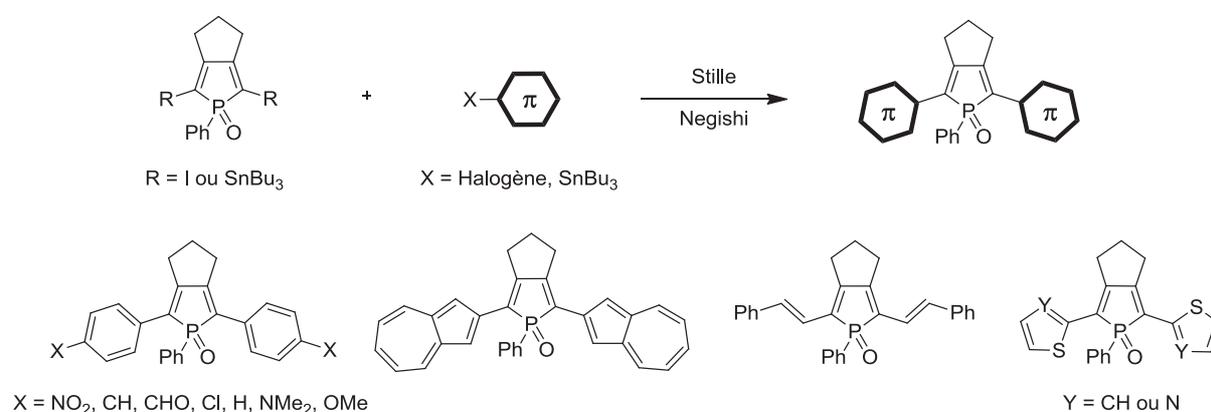


Figure 25: Grande variété des structures obtenues par couplage croisés sur le phosphole.

De façon évidente, tous ces dérivés possèdent des propriétés physico-chimiques très différentes. Il est à noter que c'est la première fois que l'effet électronique des substituants en *para* du groupement phényle α terminal est étudié. Tous les substituants en *para* induisent un déplacement bathochrome de l'absorption et de l'émission, comparé au dérivé non-substitué (X = H), et ce déplacement est d'autant plus important que le substituant est électro-donneur.

En 2011, les systèmes de type pyrrole-phosphole-pyrrole ont fait l'objet d'une nouvelle étude, cette fois-ci en utilisant un hétérocycle (furane ou pyrrole) pour espacer deux cycles phospholes toujours *via* les positions 2 et 5.⁴¹ En effet, ce type de structure phényle-phosphole-hétérocycle-phosphole n'a pas été autant étudiée que les systèmes hétérocycle-phosphole-hétérocycle. La synthèse fait encore intervenir les couplages croisés au palladium directement entre les hétérocycles correspondant (Figure 26).

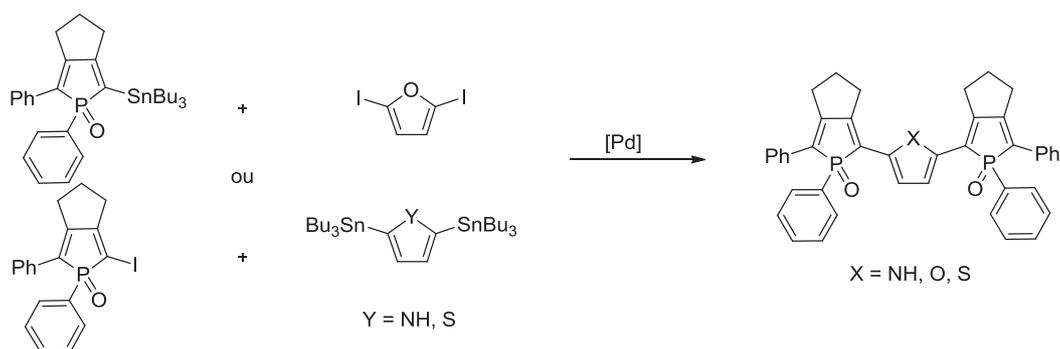


Figure 26: Synthèse des systèmes phosphole-hétérole-phosphole par Y. Matano.

Ce travail a permis de mettre en évidence les propriétés des systèmes de type phosphole-hétérole-phosphole, qui dépendent fortement de la nature intrinsèque de l'hétérocycle espaceur. En effet, le changement de la nature de l'hétérocycle (furane, thiophène, pyrrole) permet de moduler les propriétés d'absorption ($487 < \lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)} < 519$) et les propriétés d'émissions ($572 < \lambda_{\text{em}} \text{ (nm)} < 624$).

Pour finir sur les différentes méthodes de substitutions du phosphole, une étude a été publiée en 2010, décrivant l'impact du substituant sur l'atome de phosphore.⁴² Le phosphole choisi pour cette étude est un dérivé du premier phosphole obtenu, le 2,3,4,5-tetraphénylphosphole. La synthèse est la même que celle proposée par Leavitt *et coll.* (*vide supra*) avec un alcyne di-substitué en présence de lithium métallique. L'ajout subséquent de la phosphine PCl_3 permet de former *in situ* l'intermédiaire P-Cl qui réagit rapidement en présence de l'espèce aromatique lithiée. La variété des substituants sur le phosphore est contrôlée par l'ajout de différentes espèces aromatiques plus ou moins encombrées, préalablement lithiées (Figure 27). Le phosphole est finalement oxydé en présence de *m*-CPBA pour améliorer la stabilité et la purification des composés.

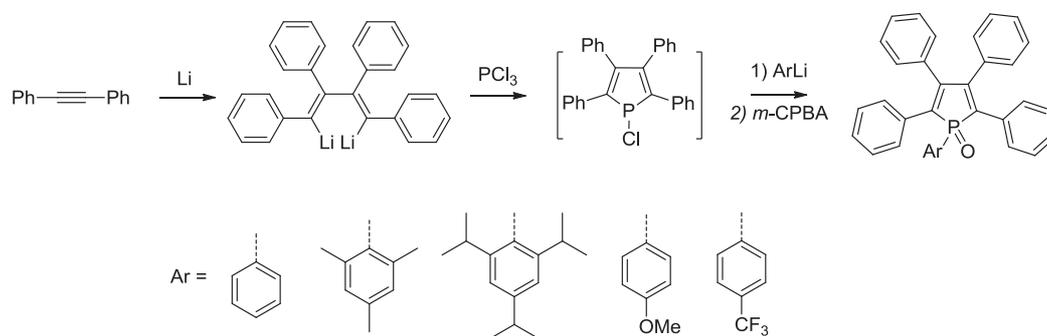


Figure 27: Modification du groupement aryle porté par l'atome de phosphore.

Les propriétés de fluorescence de ces dérivés ont été mesurées à l'état cristallin. Certains d'entre eux montrent d'intenses propriétés de fluorescence avec des rendements quantiques de 75 % à 91 %. Ces émissions intenses sont attribuables, non seulement à la restriction de rotation des cycles phényles périphériques, mais également à la longue distance intermoléculaire entre les molécules adjacentes dans l'empilement du cristal. En effet, plus la distance intermoléculaire d entre les molécules est grande, plus le rendement quantique de fluorescence est grand. Ce qui montre que la proximité spatiale des molécules peut être un facteur important à prendre en compte pour supprimer la migration intermoléculaire de l'énergie d'état excité, responsable de la relaxation non-radiative qui réduit les rendements quantiques de fluorescence. Les rendements quantiques élevés obtenus avec certains de ces dérivés, montrent que les oxydes de phospholes sont des matériaux luminescents intéressants pour l'électronique organique.

2. Vers les polymères à base de phospholes

Les polyhétéroles α - α' constituent un groupe de polymères π conjugués. Une étude théorique sortie en 2002 a prédit que les polyphospholes posséderaient un écart HO-BV considérablement faible grâce en partie à leur faible aromaticité.⁴³ Expérimentalement, la chimie des polyphospholes est restée très discrète à cause d'un manque de stratégies de synthèses efficaces.³⁹

En 2010 Matano *et coll.* mettent en évidence la synthèse de polymères de phosphole en utilisant la méthode de couplage de Stille en utilisant les précurseurs de phospholes fonctionnalisés aux positions 2 et 5.

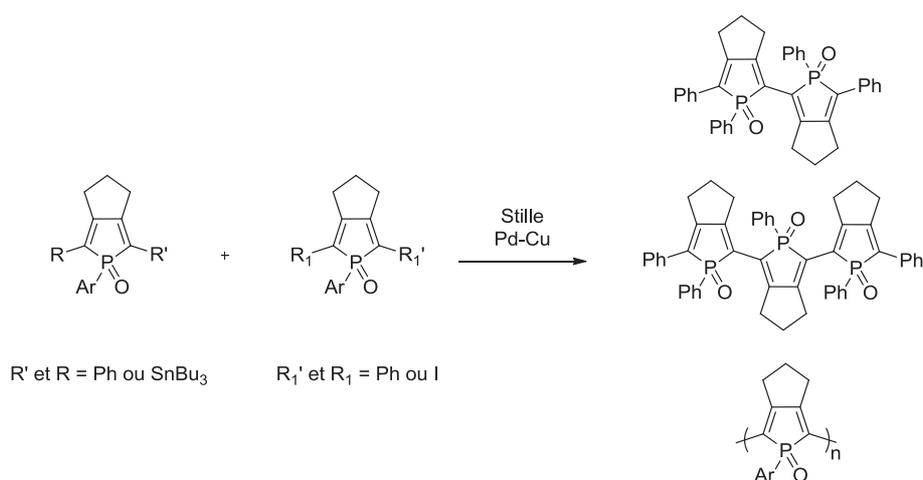


Figure 28: Synthèse d'oligo-phosphole et de polymères par couplage de Stille.

Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des polymères avec un indice de polydispersité d'environ 2.3 et une masse moléculaire moyenne de $13000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec un rendement de 51 %. Il est notable que le polymère de phosphole observe un écart HO-BV très faible et une bonne affinité électronique.

Une étude plus avancée sur les polymères de phospholes a été poursuivie en 2013.⁴⁴ Afin d'améliorer la solubilité du polymère ainsi que son affinité électronique, la réaction de Staudinger pour former une liaison $\text{P}^{\text{V}}=\text{N}$, où la fonction imide est substituée avec de longues chaînes carbonées, remplaçant ici l'oxygène de la structure précédente. Ce polymère présente une bonne mobilité de charge (électron/trou ; $6 \times 10^{-3}/4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et peut être considéré comme un candidat potentiel en tant que matériau semi-conducteur organique de type *p* ou *n*.

Hissler/Réau *et coll.* avaient démontré la synthèse de polymères par électrochimie en 2001 avec toute une étude sur les propriétés photophysiques et électrochimiques de ces polymères.⁴⁵ En 2010, Hissler/Réau *et coll.* publient une nouvelle étude sur des structures de polymères qui permettent d'analyser l'impact des substituants aux positions 3 et 4 sur le cycle phosphole.⁴⁶ La synthèse du phosphole se fait *via* la méthode de Fagan-Nugent, seule la synthèse des dialcynes de départ est différente (Figure 29).

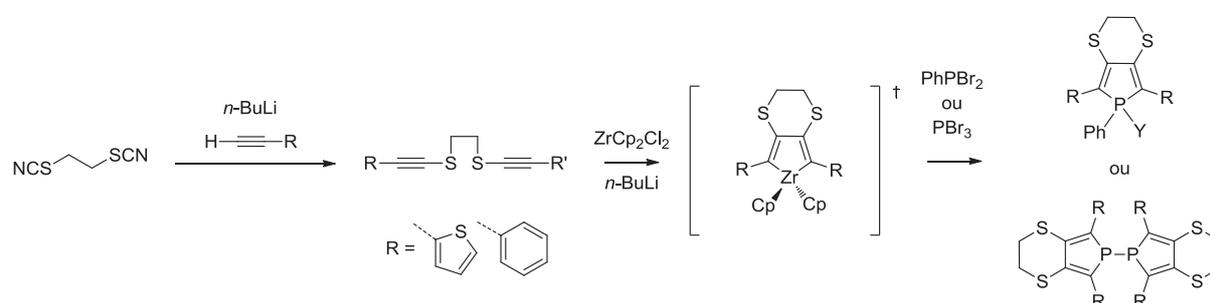


Figure 29: Synthèse de phospholes substitués aux positions 3 et 4 par un hétéroatome.

Le soufre peut avoir une affinité avec le zirconium et peut complètement changer la réactivité de la formation du zirconacyclopentadiène. Cependant, une étude théorique montre que le mécanisme de formation de l'intermédiaire métallacycle est en accord avec les mécanismes déjà observés.⁴⁷ Par contre, les atomes de soufre dans le pont exocyclique ont un réel impact sur les propriétés des systèmes obtenus qui s'exprime par une diminution de l'écart HO-BV due à une stabilisation de l'orbitale BV des systèmes. De plus, ces systèmes possèdent deux centres hétéro-atomiques P et S réactifs qui peuvent être oxydés successivement, permettant une modulation pas à pas des propriétés optiques et électrochimiques des systèmes.

Enfin, les composés portant des thiophènes terminaux polymérisent par électro-polymérisation ce qui permet de réduire fortement l'écart HO-BV des composés, mis en évidence par un important déplacement bathochrome des maxima d'absorption et des seuils d'absorption.

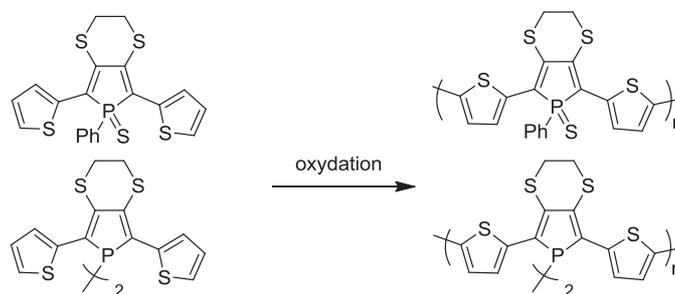


Figure 30: Electropolymerisation des phospholes portant des thiophènes en α .

1. Phospholes et macrocycles

Les porphyrines, calixpyrroles et calixphyrines sont les macrocycles les plus largement étudiés en raison de leur rôle très important en chimie de coordination, en biologie et dans les matériaux (Figure 31).⁴⁸

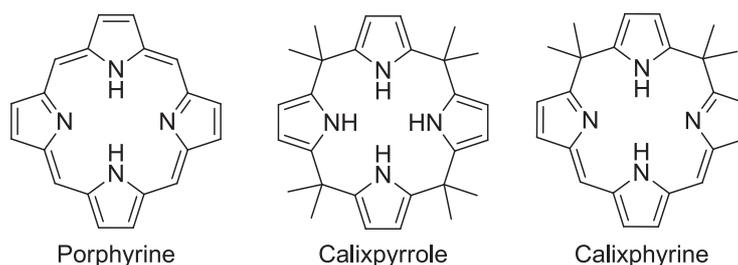


Figure 31: Schéma d'une porphyrine (gauche), d'un calixpyrrole (milieu) et d'une calixphyrine (droite).

Une modification chimique du cœur des porphyrines par l'insertion de différents hétéroatomes est une approche très prometteuse pour développer des nouvelles classes de colorants et catalyseurs, car la structure électronique et la sphère de coordination du cycle porphyrine peut être radicalement modifiée. Une étude théorique fut réalisée en 2003 par Nguyen *et coll.* décrivant la structure électronique de l'état fondamental des monophospha- et diphosphaporphyrines par calcul de densité électronique. Cette étude démontre que ces porphyrines hybrides pourraient avoir une aromaticité semblable (NICS(0) : -15.6) aux porphyrines azotées (NICS(0) : -16.5).

C'est seulement en 2006 que Matano *et coll.* décrivent la première synthèse d'une calixphyrine contenant un phosphole⁴⁹ ainsi que la première phosphaporphyrine.⁵⁰ De plus, les

complexes de palladium calixphyrines correspondant sont très efficaces pour catalyser les réactions de Heck (0.008 mol% ; 98 %). Ces phosphaporphyrines présentent également une forte aromaticité, un faible écart HO-BV ainsi que des propriétés optiques caractéristiques des porphyrines (Bande de Soret, bandes q, ...). Cependant, cette classe de composés reste encore difficilement accessible, à cause des rendements de synthèse très faibles (1 – 16 %) (Figure 32).^{49,50} En effet, en raison de la réactivité du phosphore $\sigma^3\text{-}\lambda^3$, des étapes de protection/déprotection à l'aide de soufre sont nécessaires, augmentant ainsi le nombre d'étapes de synthèses. De plus, l'oxydation non souhaitée du phosphore est inévitable et donne une quantité significative de produit secondaire P=O qui réduit considérablement les rendements.

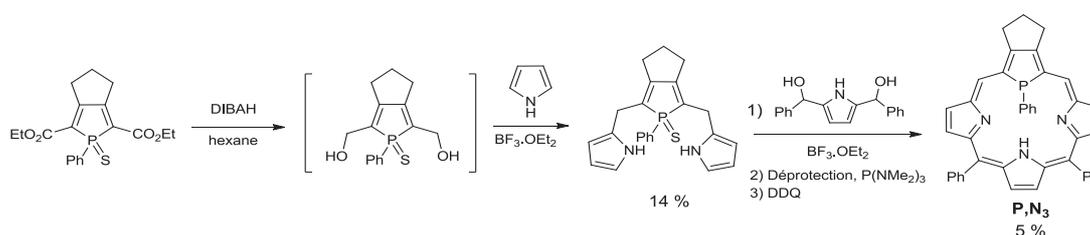


Figure 32: Stratégie utilisée pour la synthèse des phosphaporphyrines.

En 2010, Matano a décrit une nouvelle méthode de synthèse pour accéder à des phosphaporphyrines et phosphacalixphyrines de type P,X,N₂ (X = N, S) (Figure 33) avec de bons rendements.⁵¹ En attachant un groupement électro attracteur (-C₆F₅) sur le phosphore, ceci augmente fortement la stabilité chimique du phosphore $\sigma^3\text{-}\lambda^3$ et les molécules cible de type phosphaporphyrines et phosphacalixphyrines sont accessibles avec des rendements multipliés environ par 10 comparés aux dérivés P-phényles. Les structures ainsi obtenues sont représentées ci-dessous (Figure 33).

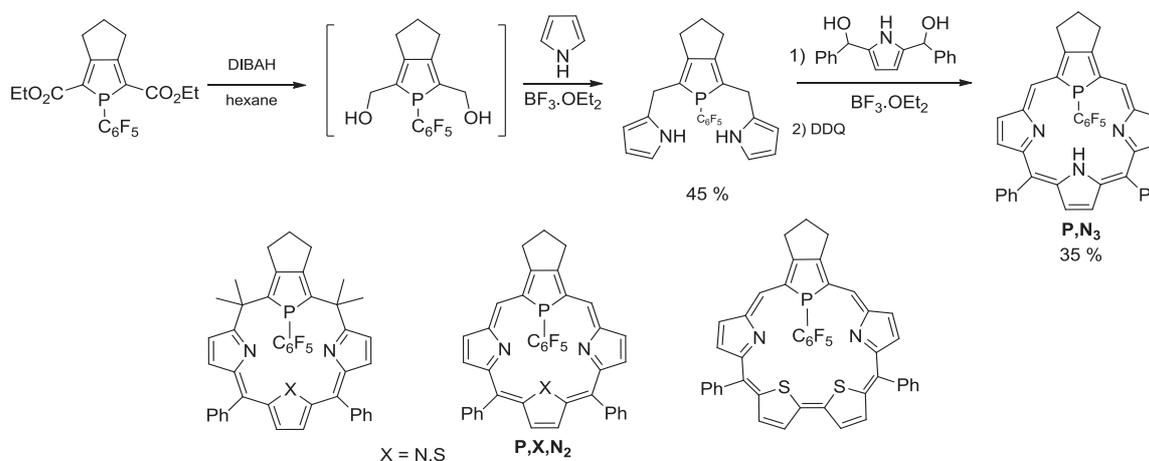


Figure 33: Structures des phospha-calixphyrines (gauche), phosphaporphyrines (milieu) et sapphyrine (droite) réalisées par Matano *et coll.*⁵¹

La caractérisation de ces porphyrines P,N₃ (Figure 33) avec un phosphore et trois cycles pyrroles suggère un caractère aromatique à 18 électrons π (18π)^a similaire aux porphyrines N₄. Malgré cette similitude, les porphyrines P,X,N₂ (X = S,N) possèdent un faible écart HO-BV comparé aux porphyrines N₄- ou S,N₃-, qui est mis en évidence par un déplacement bathochrome des maxima d'absorptions. Ainsi, l'incorporation du phosphore dans des systèmes de type porphyrine, permet à la fois de moduler les niveaux d'énergies des orbitales et une diminution de l'écart HO-BV.

De plus, le phosphore σ^3 - λ^3 inséré dans le cœur porphyrine joue un rôle important car il permet une réactivité sans précédent vis-à-vis des oxydants et des métaux de transitions. Ces structures de type P,X,N₂ à 18π sont sensibles à l'oxydation. En plus de l'oxydation du phosphore, d'autres réactions se produisent et notamment une reconstruction originale du système π en fonction que X soit un N ou un S (Figure 34).

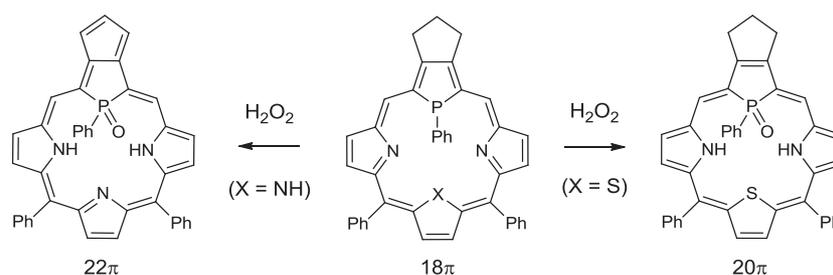


Figure 34: Modulation d'aromaticité des porphyrines P,X,N₂ par oxydation du phosphore.

En présence de H₂O₂, Les porphyrines P,N₃ sont transformées en P(O),N₃ aromatiques à 22 π accompagné d'une extension du système π *via* la périphérie du pont C₃, alors que les porphyrines P,S,N₂ sont converties en isophlorynes antiaromatiques avec 20 π (Figure 34).⁵²

En présence d'un métal de transition, il y a bien coordination du centre métallique au centre de la structure porphyrine, mais il se produit également une reconstruction du système π en fonction des conditions utilisées. Par exemple, la porphyrine P,N₃ réagit avec [RhCl(CO)₂]₂ dans le dichlorométhane pour former le complexe de Rhodium(III) P,N₃ 18 π , alors que la

^a Règle de Hückel: Un hydrocarbure est aromatique s'il est plan et s'il possède $4n + 2$ électrons délocalisables dans un système cyclique (où n est un entier naturel et correspond au nombre de cycle).

porphyrine P,S,N₂ réagit avec le Pd⁰ pour former le complexe de palladium(II) isophlorine P,S,N₂ 20π.⁵³

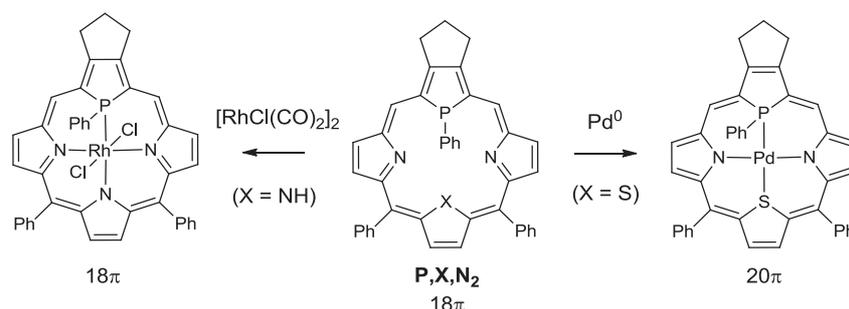


Figure 35: Complexations des porphyrines P,X,N₂.

La complexation des porphyrines P,N₃ permet l'obtention de complexes de Rh(III) sans perturber le système π alors que la complexation des porphyrines P,S,N₂ vis-à-vis des métaux du groupe 10 (Ni⁰, Pd⁰, Pt⁰) offre une nouvelle méthode de stabilisation des porphyrines 20π anti-aromatiques (isophlorines) en combinant deux méthodes : modification du cœur et complexation métallique.

Mathey *et coll.* ont publié la synthèse d'une nouvelle structure de type phosphacalixphyrine en 2011.⁵⁴ La méthode employée reprend la même stratégie de synthèse que Matano *et coll.* cependant dans ce cas, le phosphore est stabilisé par la formation d'un phosphoferrocène afin d'éviter les étapes de protection et de déprotection du phosphore. Ils montrent ainsi que cette technique fonctionne également avec des rendements proches de ceux de Matano *et coll.*

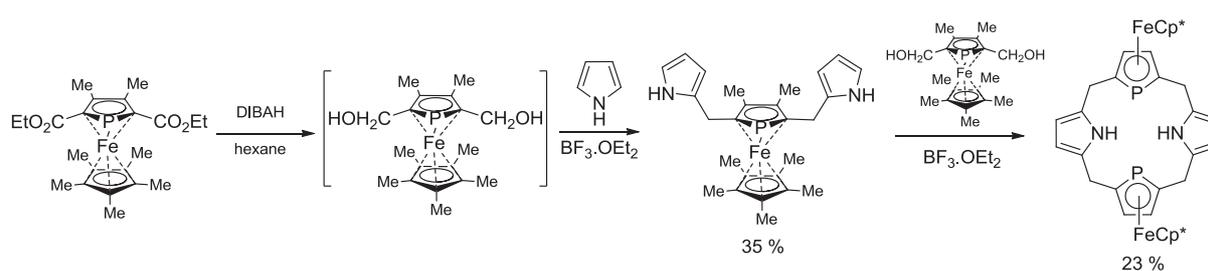


Figure 36: synthèse de phosphoferrocène proposée par Mathey *et coll.*

Carmichael *et coll.* ont montré qu'il est possible d'obtenir des « tetraphosphaporphyrinogens » également à base d'unités phosphoferrocènes (Figure 37).⁵⁵

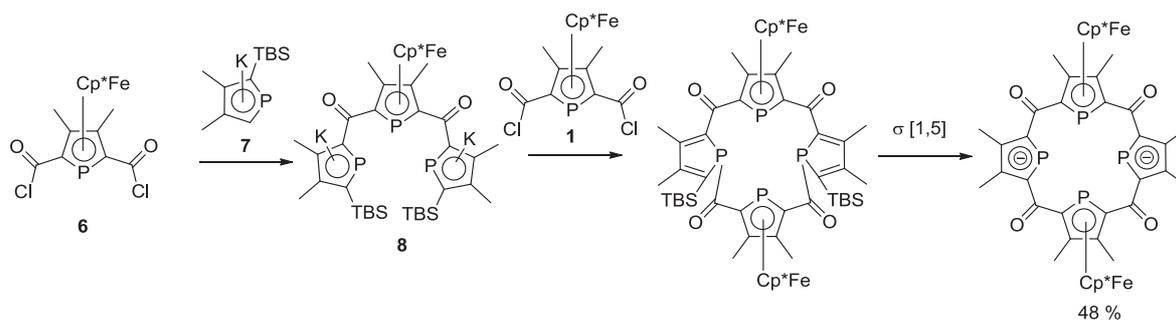


Figure 37: Synthèse d'une tetraphosphoraphyrine.

La méthode emploie une double expansion de cycle en partant d'une substitution nucléophile entre un chlorure d'acyle **6** et d'un phospholure **7** pour donner un diphospholure de type **8** suivie d'une rapide déprotonation *via* un réarrangement sigmatropique [1,5] (l'excès de phospholure **7** joue le rôle de base). Ensuite la cyclisation finale entre **8** et **6** est effectuée avec un bon rendement de 48 %. Ces méthodes permettent de remplacer le phosphole faiblement aromatique par un phosphoferrocène fortement aromatique permettant de stabiliser l'hétérocycle phosphoré.

2. Phospholes et assemblages supramoléculaires

Dans le domaine des matériaux pour le développement de nouveaux dispositifs (OFETs, Cellules photovoltaïques...), un des problèmes déterminant les performances de ces derniers, est l'organisation supramoléculaire des composés π conjugués à l'état solide. En effet, il est établi qu'un assemblage supramoléculaire par empilement permettant un recouvrement intermoléculaire des orbitales π augmente la mobilité de charge au sein du matériau. Dans le but de façonner l'organisation supramoléculaire des systèmes conjugués, des interactions de type non-covalentes telles que les interactions π - π , les liaisons hydrogènes, les interactions amphiphiles, les transferts de charge ou encore les liaisons par coordination ont été utilisés.⁵⁶ Cependant, chacune de ces différentes stratégies nécessite une ingénierie moléculaire sophistiquée des systèmes π conjugués. Dans ce contexte, l'élément de base d'une organisation étendue réside dans un premier temps par la formation de dimères π . Une approche intéressante consiste à étudier le contrôle local d'une interaction π - π entre deux chromophores au sein d'un bloc moléculaire afin de favoriser un assemblage intermoléculaire étendu. Les [2,2]paracyclophanes représentent le modèle le plus simple de deux cycles benzènes en parallèle l'un par rapport à l'autre (au sein d'une seule molécule).⁵⁷



[2,2]paracyclophanes

Figure 38: [2,2]paracyclophanes.

Lescop/Réau *et coll.* ont montré que le 1-phényl-2,5-bis(2-pyridyl)phosphole **9** (Figure 39) est un ligand N,P,N stabilisant des complexes bimétalliques tels que les dimères de cuivre(I) **10** (Figure 39). Ces dimères peuvent servir de clips moléculaires dans le but d'organiser des systèmes π -conjugués en colonnes infinies à l'état solide **11** (Figure 39).⁵⁸

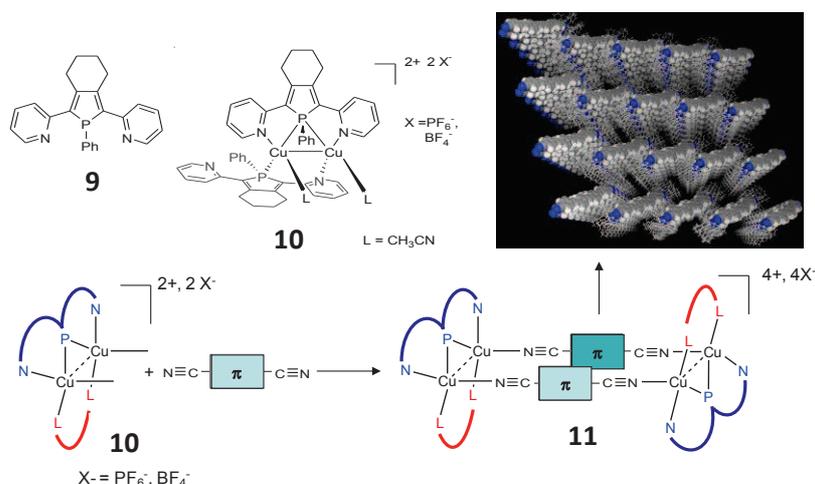


Figure 39: Concept d'assemblage de systèmes π par un clip moléculaire à base d'un dimère de Cu^I et d'un ligand phosphole.

Ces dimères de cuivre(I) sont originaux car ils font intervenir un mode de coordination rare de type μ -P de l'atome de phosphore, ce qui induit une distance métal-métal courte ($\sim 2,6$ Å) ainsi qu'un alignement proche des ligands labiles *cis*-acétonitriles. Cette caractéristique structurale unique fait du dimère de cuivre (**10**) un clip moléculaire polyvalent en forme de U pour l'assemblage par coordination d'un grand nombre de systèmes π avec des groupements nitriles terminaux.⁵⁷ Ils ont également été utilisés pour la synthèse de polymères de coordination,⁵⁹ ou encore pour l'assemblage supramoléculaire de molécules chirales.⁶⁰

En 2009-2010, Crassous/Réau *et coll.* ont décrit une stratégie de synthèse originale de complexes de métaux-bis(hélicènes) *via* une coordination stéréo-sélective de l'aza[6]hélicène portant un cycle phosphole.⁶¹ Dans un premier temps la synthèse du ligand s'effectue *via* une

réaction de Fagan-Nugent à partir des diyne azahélicènes préalablement synthétisées (Figure 40).

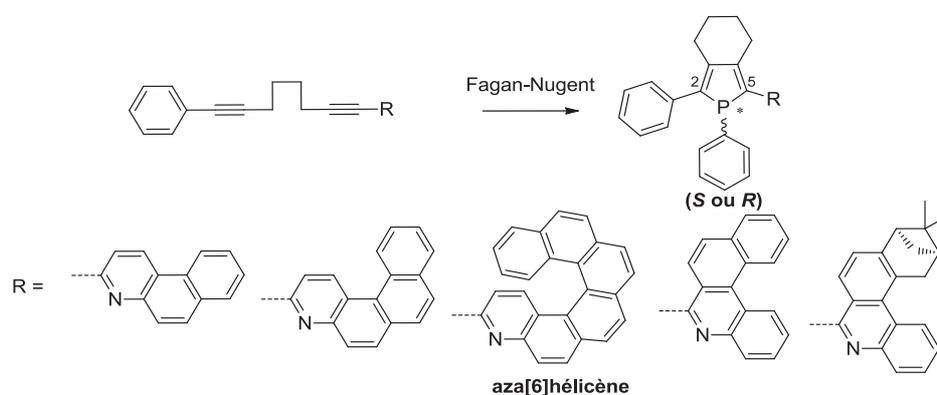


Figure 40: Synthèse des composés mixte phosphole-azahélicène.

Les propriétés chiroptiques^b du phosphole-aza[6]hélicène ont été étudiées théoriquement puis expérimentalement et révèlent que la modification de l'angle dièdre entre le cycle phosphole et les substituants positions 2 et 5 (aza[6]hélicène et phényle) induit une modification du chemin de conjugaison influençant le pouvoir rotatoire moléculaire, tout comme la position relative du groupe P-phényle par rapport à l'aza[6]hélicène (S_P ou R_P). La chimie de coordination de l'aza[6]hélicène phosphole comme nouveau ligand 1,4-PN permet la préparation des complexes de palladium(II) et de cuivre(I) formant ainsi des propriétés d'assemblages originales.

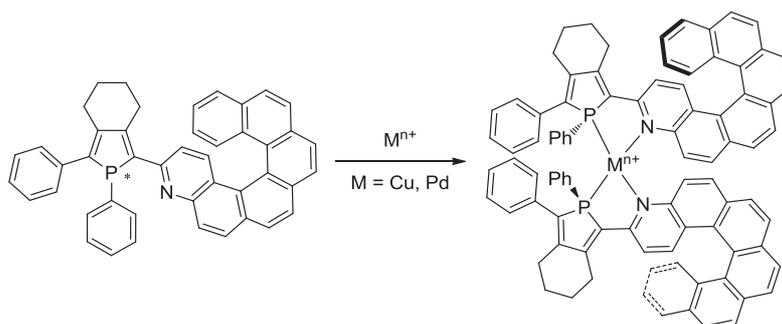


Figure 41: Synthèse des complexes de cuivre et de palladium.

^b Propriétés chiroptiques : propriétés optiques d'une molécule chirale.

Dans le cas du palladium, les études expérimentales et théoriques révèlent une haute stéréosélectivité due à la combinaison des effets électroniques (effet *trans*) et stériques (répulsion du P-phényle et de l'aza[6]héliène). Les études théoriques des propriétés chiroptiques des complexes du cuivre et de palladium ont montré une faible influence du métal sur le dichroïsme circulaire,^c cependant l'atome métallique a pour rôle, d'organiser les héliènes dans l'espace.

Le dérivé phosphole-pyridine a été réutilisé en tant que ligand P,N en 2012 pour la synthèse de complexes de rhénium.⁶²

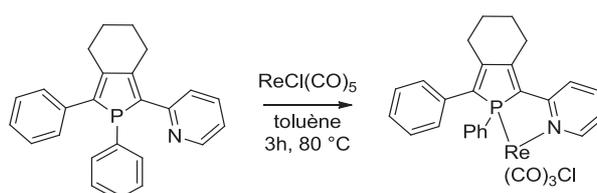


Figure 42: Synthèse d'un complexe de rhénium chiral.

Ce complexes de rhénium possède des propriétés chiroptiques surprenantes grâce à : (i) la présence du métal lourd, (ii) la forte dissymétrie de l'environnement autour du centre métallique, et (iii) la nature π conjugué du ligand (2-pyridyl)phosphole. Cette ingénierie moléculaire basée sur la coordination du ligand π conjugué phosphole-pyridine sur un centre métallique lourd ouvre une nouvelle voie de synthèse de molécules simples possédant de bonnes propriétés chiroptiques.

En 2013, Lescop/Crassous *et coll.* ont réalisés de nouveaux ligands plus complexes de types N,P,N,P,N possédant deux groupements de types azahéliènes (Figure 43).⁶³

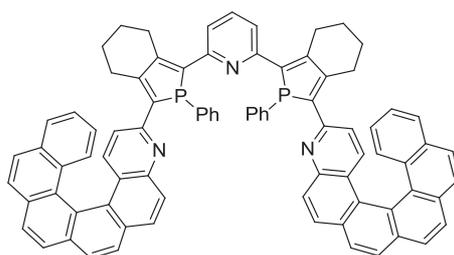


Figure 43: Ligand de type N,P,N,P,N synthétisé par Lescop/Crassous *et coll.*

^c Dichroïsme circulaire : absorption différente de la lumière selon sa polarisation circulaire droite ou circulaire gauche.

Ce ligand permet une grande variété d'assemblages moléculaires qui dépendent de la nature du centre métallique coordiné. Par exemple, en présence de 2 équivalents de Cu^I ce ligand forme un complexe tétramétallique possédant une structure hélicoïdale (Figure 44).

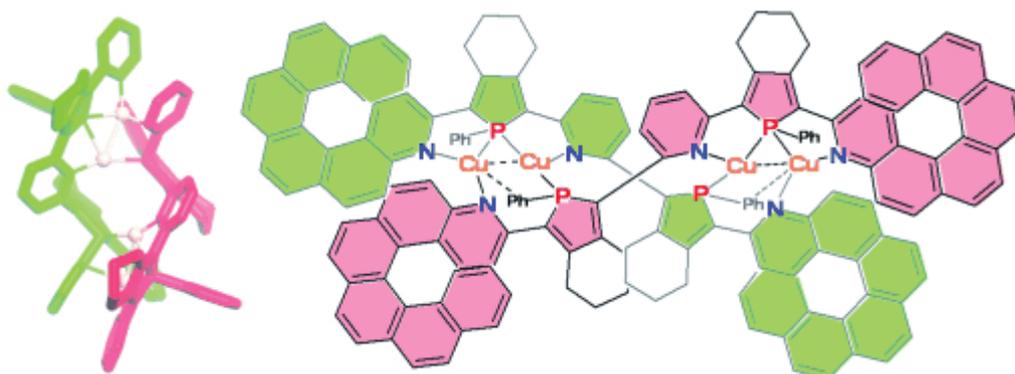


Figure 44: Complexe tétramétallique de Cu^I obtenu à partir du ligand de type N,P,N,P,N.

De façon intéressante, un transfert de chiralité du ligand hélicoïde vers l'assemblage hélicoïdal permet d'obtenir des complexes énantiopures.

D. Les dibenzo[*b,d*]phospholes et ses dérivés

D'un point de vue structural, les dibenzo[*b,d*]phospholes peuvent être vu comme des biphényles pontés par un atome de phosphore. Due à la forte aromaticité des cycles phényles qui retiennent la densité électronique, le cycle phosphole possède un système diénique qui dépend de l'aromaticité des cycles adjacents. Cependant, des modifications chimiques de la paire libre (oxydation, coordination, ...) permettent de moduler les propriétés des systèmes π -conjugués.^{35b} Les oxydes de dibenzophospholes sont parmi les composés les plus utilisés pour le développement de matériaux moléculaires et ont donc reçus une attention particulière ces dernières années.^{64,70} Les fonctionnalisations chimiques telles que l'oxydation, l'alkylation, et la complexation métallique du centre phosphore peuvent se faire *via* la paire libre du phosphore dans les mêmes conditions que les phospholes libres.

1. Voies de synthèses

Actuellement, la méthode de synthèse la plus fréquente est réalisée *via* un couplage de biaryles menant aux 2,2'-dihalobiphényles correspondant, suivit par la lithiation du composé en présence de *n*-BuLi pour réagir avec une dichlorophosphine.⁶⁵ L'oxydation du centre phosphore permet ensuite de stabiliser la structure.

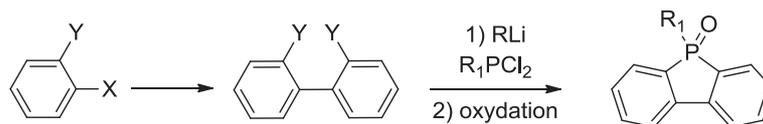


Figure 45: Synthèse classique d'un dibenzophosphole.

Cette méthode de synthèse a été utilisée par Matano et coll. en 2011 pour réaliser des diacénaphto[1,2-b:1',2'-d]phospholes (Figure 46).⁶⁶

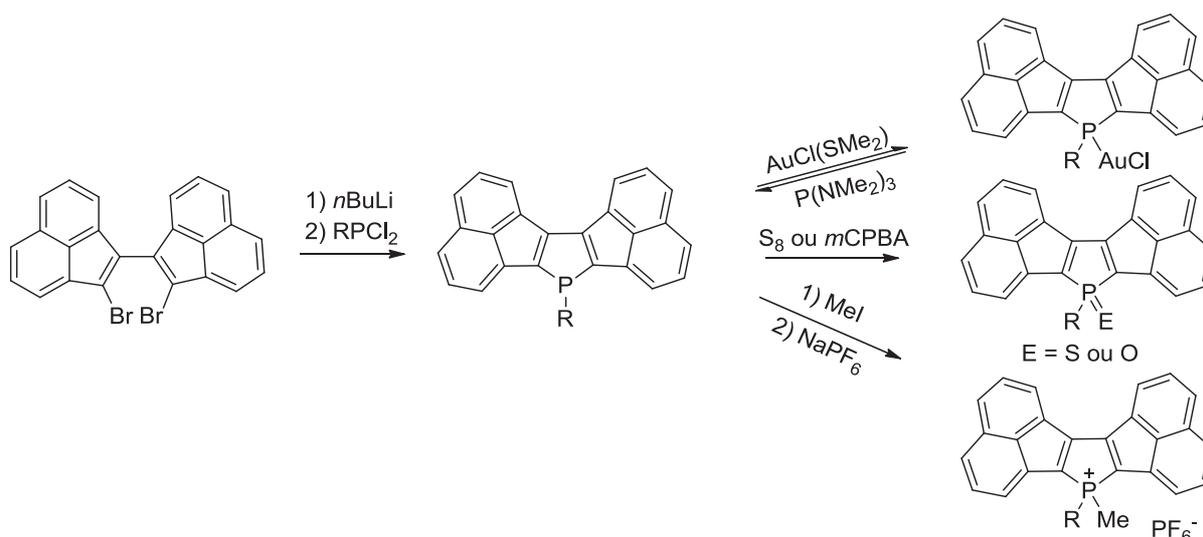


Figure 46: diacénaphto[1,2-b:1',2'-d]phospholes réalisés par Matano et coll..

Ces dérivés présentent une bonne affinité électronique. Leurs études ont montré que le premier état de réduction de ces composés est stabilisé par une délocalisation de l'électron célibataire sur tout le système π conjugué. De plus, un bon transport de charge du composé soufré dans un film sous vide a été observé ($2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Ces résultats montrent que la fusion du phosphole avec des cycles arènes plans est une stratégie prometteuse pour le développement de semi-conducteurs organophosphorés utiles pour l'électronique organique.

Une synthèse originale décrite en 2008 par Yamaguchi *et coll.*,⁶⁷ propose la synthèse de systèmes fusionnés de type phospholo[3,2-*b*]phospholes par cascade de cyclisations intramoléculaires induites par PCl_3 (Figure 47).

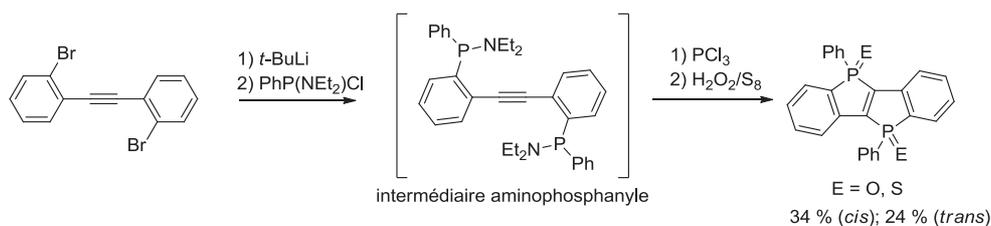


Figure 47: Synthèse du phospholo[3,2-*b*]phosphole par Yamaguchi *et coll.*⁶⁷

La synthèse débute par une dilithiation du bis(3-bromo-2-phényl)acétylène en utilisant du *t*-BuLi dans le THF suivi de la réaction avec PhP(NEt₂)Cl pour obtenir *in situ* l'intermédiaire aminophosphanylene (Figure 47) correspondant. Après avoir remplacé le THF par du dioxane, un excès de PCl₃ à reflux pendant 18h permet de réaliser la cyclisation intramoléculaire pour obtenir le phospholo[3,2-*b*]phospholes correspondant qui est ensuite oxydé par H₂O₂ donnant un mélange de deux isomères *cis* et *trans* séparable par chromatographie sur silice.

Cette stratégie de synthèse est également efficace en changeant les groupements fusionnés benzènes par des groupements fusionnés thiophènes plus électro-donneurs, permettant ainsi de moduler les propriétés physico-chimiques des composés.⁶⁸

Cette méthode de double cyclisation intramoléculaire permet également la synthèse de composés zwitterioniques^d portant des groupements pontants phosphoniums et borates.⁶⁹

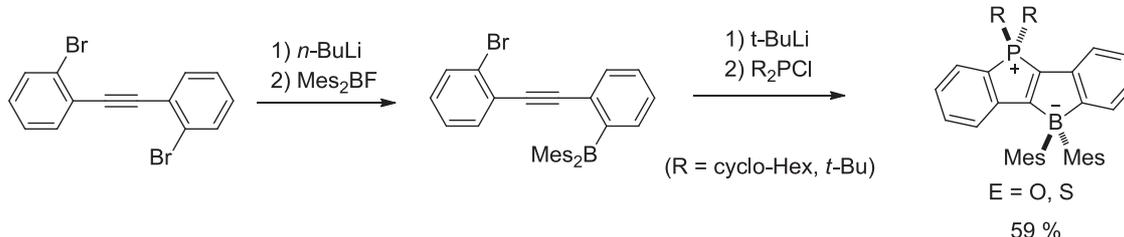


Figure 48: Synthèse de stilbènes P,B-pontés.

L'acétylène di-bromé de départ est dans un premier temps monolithié dans le THF puis un traitement avec Mes₂BF forme l'espèce mono-borylée correspondante. Une seconde lithiation avec du *t*-BuLi suivi de l'ajout d'une *mono*-halogénophosphine permet d'effectuer la cascade de cyclisation intramoléculaire pour obtenir l'espèce zwitterionique finale. Cette méthode de cyclisation est bénéfique pour la construction de systèmes π hétéroalcènes étendus contenant un cycle phosphole.

^d Zwitterion : espèce chimique contenant deux charges formelles opposées sur la même molécule.

En 2011, une nouvelle possibilité de synthétiser les dibenzo[*b,d*]phospholes a été démontrée par Takai *et coll.* à partir d'une hydrogénophosphine *via* une catalyse au palladium.⁷⁰

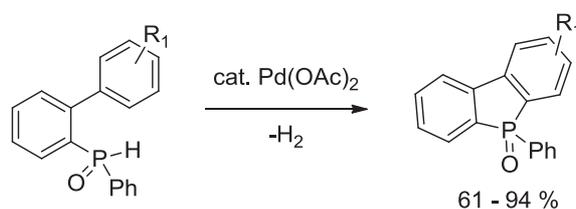


Figure 49: Synthèse de l'oxyde de dibenzophosphole à partir d'un oxyde de phosphine secondaire.

La stratégie de synthèse de l'oxyde de dibenzophosphole (Figure 49) se fait à partir d'une hydrophosphine oxydée portant un groupement biphenyle en présence d'une quantité catalytique d'acétate de palladium(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) *via* l'élimination de H_2 . Cette réaction s'effectue *via* le clivage d'une liaison P-H et d'une liaison C-H par déshydrogénation. Cette synthèse est efficace avec des groupements R_1 de différentes natures et donne de bons rendements (61 – 94 %).

Egalement en 2011, Yamaguchi *et coll.* a publié la phosphanylation radicalaire du tetrabromure de biphenyle formant le biphenyle bis(phosphoryl) ponté (Figure 50).⁷¹

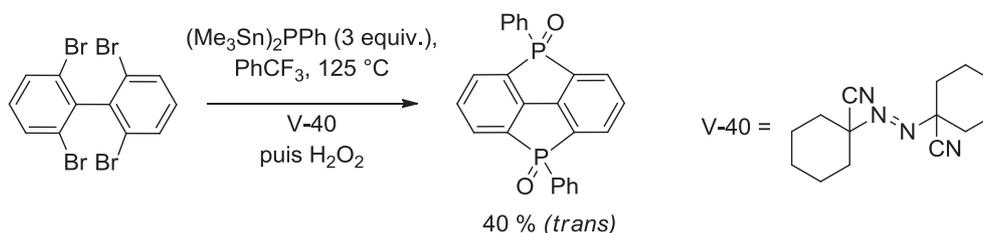


Figure 50: Phosphanylation radicalaire du tetrabromure de biphenyl.

L'incorporation des deux groupements phosphoryles en tant qu'unité pontante est un moyen efficace de construire un squelette rigide biphenyle avec un fort caractère accepteur d'électrons. Le succès de cette transformation démontre l'efficacité de la phosphanylation radicalaire. En effet, cette transformation implique le piégeage successif de quatre radicaux aryles très réactifs, suivi d'une forte contrainte de cycle générée pendant la formation du second cycle à cinq, pour finir avec un rendement acceptable de 40 %.

Une autre méthode d'obtention d'un motif dibenzophosphole a été proposée par Tanaka *et coll.*, basé sur une double cycloaddition [2+2+2] catalysée par un complexe de rhodium.⁷² Ils

proposent ici la synthèse d'hélicène benzopyrano- et naphtopyrano- phosphafleurène à partir d'un oxyde de dialcynyle phosphine (Figure 51).

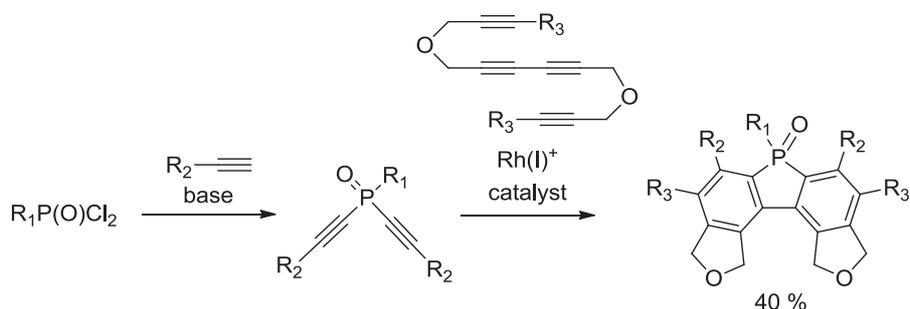


Figure 51: Synthèse d'un motif dibenzophosphole par catalyse au Rhodium.

L'avantage de cette synthèse réside dans la possibilité de former des cœurs dibenzophospholes régiosélectivement fonctionnalisés et symétriques. De plus, les oxydes de dialcynes phosphine de départ sont obtenus avec de bons rendements. Cette synthèse permettra en 2012 de synthétiser des molécules plus complexes comme des phosphahélicènes avec de bons rendements qui sont des molécules ayant des propriétés optiques intéressantes (Figure 52).⁷³

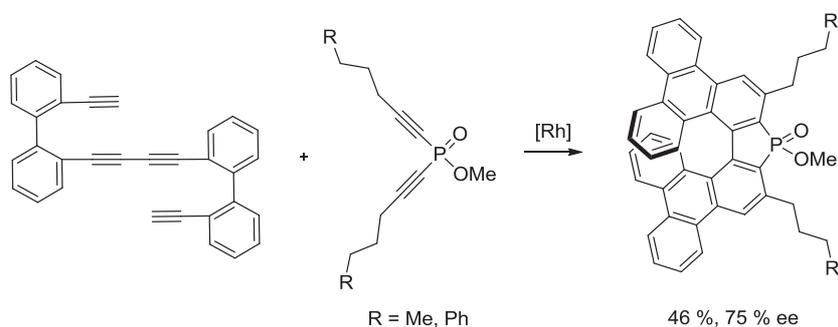


Figure 52: Synthèse de dérivés phosphahélicène *via* une double cycloaddition catalysée au rhodium.

En 2011, Matano et coll. ont décrit la synthèse du 1,1

2. Les phosphahélicènes

Les arrangements hélicoïdaux et la chiralité qui leur est associée ont été utilisés dans différents domaines allant des systèmes biologiques naturels à la science des matériaux. En particulier, les systèmes polyaromatiques *ortho*-fusionnés ayant une structure hélicoïdal π conjuguée,⁷³ présentent des propriétés physico-chimiques qui ont stimulées un nombre

incalculable d'études, basées sur la reconnaissance chirale, les machines moléculaires, ou encore la catalyse. Dans ce contexte, les hélicènes organophosphorés représentent des structures prometteuses car la présence de l'atome de phosphore permet de moduler et de diversifier les utilisations de ces dérivés hélicènes en chimie organométallique et/ou en catalyse.

Récemment, deux types de synthèses d'hélicènes contenant une partie dibenzophosphole ont été publiés. La première implique la méthode basée sur la double cycloaddition [2+2+2] catalysée au rhodium (*vide supra*).⁷³ La seconde publiée en 2011 par Nozaki *et coll.* utilise une méthode catalysée au palladium⁷⁴ en partant du racémique du dérivé bisphénanthryle **12** (Figure 53) déjà décrit quelques années auparavant.⁷⁵ Le couplage au palladium de **13** (Figure 53) avec le phénylphosphinate d'éthyle donne le racémique **13** mono-phosphorés avec 46 % de rendement. Le λ^5 -Phospha[7]hélicène est ensuite obtenu par une réduction de **13** avec LiAlH_4 suivi d'un couplage au palladium pour réaliser une P-arylation intramoléculaire suivit d'une oxydation du phosphole pour donner le produit racémique final avec 34 % de rendement (Figure 53). Les énantiomères (*P* et *M*) peuvent ensuite être séparés par HPLC chirale.

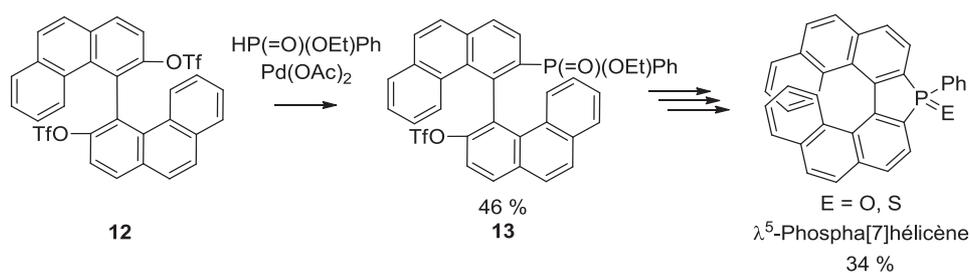


Figure 53: Synthèse d'un phosphahélicène par Nozaki *et coll.*.

L'intérêt de ces molécules réside dans la présence de la liaison $\text{P}=\text{E}$ ($\text{E} = \text{O}$ ou S) fortement polarisée avec un phosphore δ^+ et un atome chalcogène δ^- . Cette polarisation induit un moment dipolaire dans la molécule qui permet d'accéder à des assemblages originaux à l'état solide. En effet Nozaki *et coll.* montrent que la cristallisation du mélange racémique du phosphahélicène donne un assemblage en colonnes avec une certaine direction du moment dipolaire correspondant à un énantiomère et des colonnes avec la direction du moment dipolaire opposée correspondant à l'autre énantiomère (Figure 54).

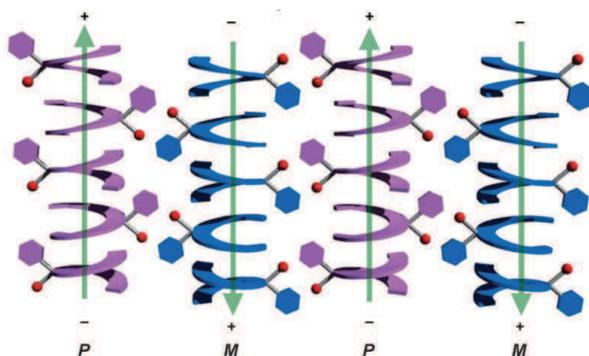


Figure 54: Représentation de l'assemblage colonnaire du racémique λ^5 -phospha[7]hélicène.⁷⁴

Ce travail illustre bien, l'intérêt de la partie phosphore au sein de la structure, à la fois pour la synthèse de la structure en quatre étapes donnant de bons rendements ($\sim 34\%$), mais également avec la propriété de la liaison P-chalcogène fortement polarisée induisant un moment dipolaire à la structure globale, permettant un assemblage original à l'état solide.

3. Les dithiéno[*b,d*]phospholes

Le dithiéno[3,2-*b*:2',3'-*d*]phosphole a été choisi comme cible par Baumgartner *et coll.* depuis que l'annélation de cycles aromatiques a été décrite comme une approche intéressante pour la modulation de l'écart énergétique des orbitales frontières des matériaux conjugués π .⁷⁶ Ceci a été soutenu par des calculs théoriques démontrant que des oligomères tricycliques basés sur des cycles thiophène fusionnés **14** (Figure 55) ont un écart HO-BV plus faible que les polythiophènes **15** (Figure 55) correspondant.

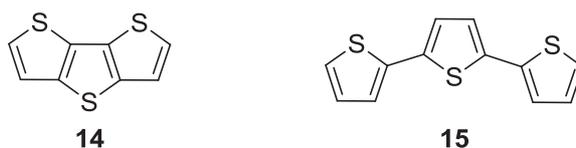


Figure 55: (A) dithiéno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophène. (B) 2,2':5,2''-terthiophène.

L'incorporation d'un phosphore au sein d'un système rigide tricyclique dithiéno conduit à un degré de conjugaison π significativement supérieur à l'homologue thiophène. Le dithiénylphosphole est accessible via la réaction du 3,3'-dibromo-2,2'-dithiophène avec du *n*-Butyllithium suivi de l'addition de la dichlorophénylphosphine à basse température, avec des rendements de 70%. Bien entendu ce dérivé donne accès à un ensemble de composés ayant des propriétés différentes grâce à différentes fonctionnalisations de la paire libre (Figure 56).

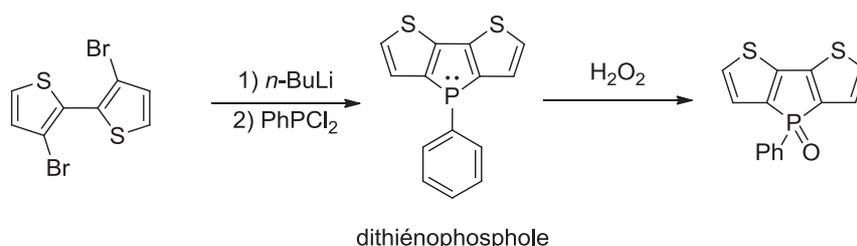


Figure 56: Synthèse classique d'un dithienophosphole.

Toutes les études sur ces composés ont montré que ces molécules étaient des émetteurs efficaces avec des rendements quantiques d'émission allant de 50 % à 90 %.

Avec pour objectif d'améliorer les propriétés électroniques et les performances des matériaux conjugués π dans les applications optoélectroniques, il est également possible d'envisager de combiner les propriétés photophysiques de chromophores organiques avec celles des complexes de métaux de transition pour accéder à des matériaux présentant des processus de transfert d'énergie et/ou de charge photo induit. Ceci est rendu possible par l'insertion d'un groupement terpyridine sur une unité dithiénophosphole en 2010.⁷⁷ La fonctionnalisation du cœur dithiénophosphole par un substituant terpyridyl-ethynyl fournit au ligand les propriétés nécessaire à la formation d'une grande variété de complexes de métaux de transitions (Zn^{2+} , Ru^{2+} , Pt^{2+}). La synthèse du ligand est réalisée par couplage de Sonogashira catalysé au $Pd^{(0)}$ en partant des *mono-* et *di-* halogénéodithiénophosphole correspondant donnant accès au ligand *mono-* et *di-* terpyridine (Figure 57).

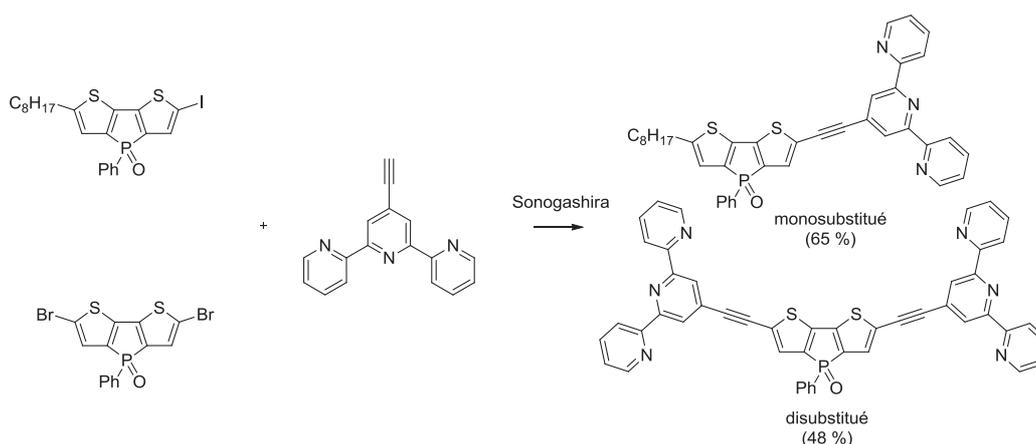


Figure 57: Insertion d'une terpyridine aux positions 2 et 2' d'un dithienophosphole.

Pour des raisons de solubilité, l'étude s'appuie uniquement sur la coordination du composé *monosubstitué* vis-à-vis du Zn^{2+} . L'ajout de 0.5 équivalent de $ZnCl_2$ donne le premier composé de type ZnL_2 alors que l'ajout de 1 équivalent donne le composé de type ZnL .

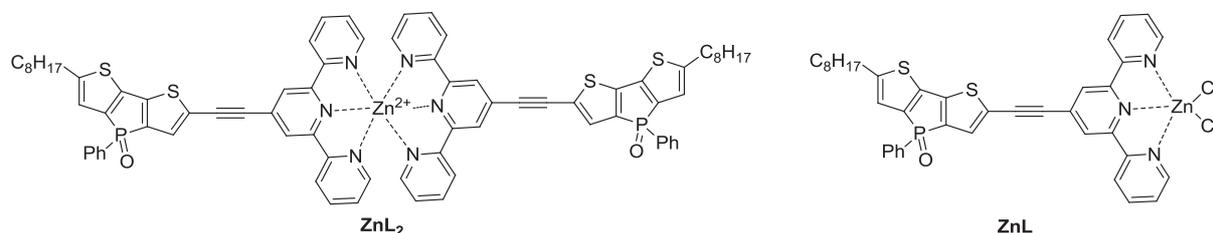


Figure 58: Complexes de Zinc terpyridine ZnL_2 (gauche) ZnL (droite).

L'ajout successif de $Zn(II)$ s'accompagne d'un piégeage de luminescence accompagné d'un déplacement bathochrome de la bande d'absorption montrant ainsi que ces ligands peuvent agir comme détecteur colorimétrique de cations $Zn(II)$. L'étude rapporte également la synthèse de deux complexes non-émissifs à base de Pt^{2+} et Ru^{2+} (Figure 59).⁷⁷

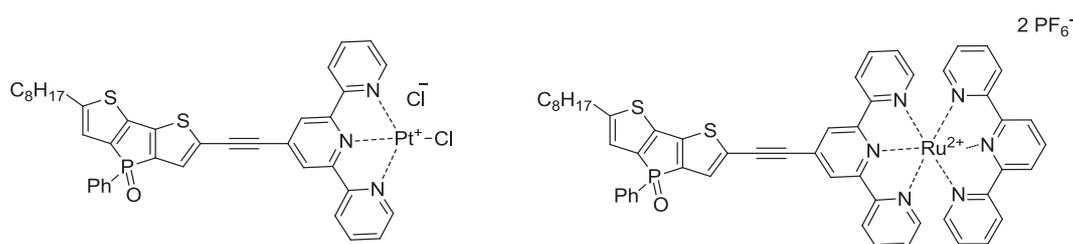


Figure 59: Complexes de Pt^{2+} (gauche) et Ru^{2+} (droite).

En 2010, Baumgartner *et coll.* proposent également la synthèse d'oligomères conjugués avec deux parties dithiénylophospholes reliées entre elles par différents espaceurs aromatiques.⁷⁸ La synthèse repose sur la dissymétrisation de la brique oxyde de dithiénylophosphole de départ par une simple *mono*-bromation en présence de *N*-bromosuccinimide (NBS). L'espèce *mono*-bromée est ensuite utilisée comme produit de départ pour la synthèse d'une série d'oligomères π -conjugués *via* des couplages croisés de Suzuki-Miyaura (Figure 60).

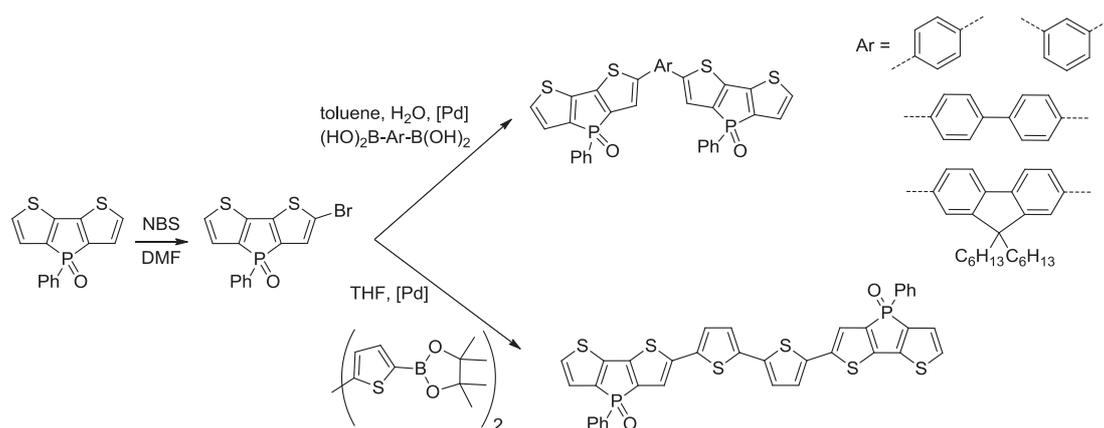


Figure 60: Synthèse de composés avec deux dithiénophospholes terminaux espacés par un pont π -conjugué.

Cette étude a montré que le choix de l'espaceur aromatique influence fortement le coefficient d'absorption du composé ($6650 < \epsilon \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}) < 75800$) mais également la couleur de d'émission ($453 < \lambda_{\text{em}} \text{ (nm)} < 544$) et les rendements quantiques de luminescence ($19 \% < \phi_{\text{PL}} < 80 \%$) des molécules. L'espaceur (biphényle) interrompt la conjugaison et fait que l'oligomère se comporte comme deux chromophores distincts. Ceci augmente fortement le coefficient d'absorption du composé et dépasse les $75000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'espaceur (bithiénylène) favorise la conjugaison le long du système π et induit un important déplacement bathochrome de la bande d'émission. Il est remarquable que la rigidité de cet espaceur a un impact sur le rendement de photoluminescence allant ainsi jusqu'à 80% .⁷⁸

Basé sur ces travaux, Baumgartner *et coll.* ont réalisé des oligomères de dithiénophosphole terminaux en utilisant un espaceur 2,2'-bipyridine afin d'avoir accès à la chimie de coordination.⁷⁹ La synthèse du ligand **16** (Figure 61) a donc été réalisée *via* un couplage de Sonogashira avec $\text{Pd}^{\text{(II)}}$ / $\text{Cu}^{\text{(I)}}$.

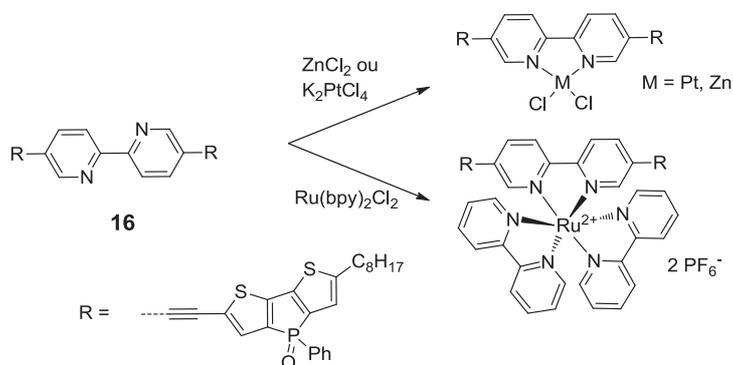


Figure 61: Complexes de Pt, Zn et Ru via un système 2,2'-bipyridine reliant deux unités dithiénophospholes.

Ici, ils montrent que la photoluminescence modérée du ligand **16** (Figure 61) peut être modulée en insérant des métaux tels que Zn(II), Pt(II) ou Ru(II). En effet, les complexes de Zn(II) et Pt(II) en particulier, montrent des caractéristiques photophysiques intéressantes venant (i) d'une architecture donneur-accepteur-donneur et (ii) de l'accès à des états excités triplets (M = Pt) qui donne accès à la relaxation par phosphorescence.⁷⁹

Les méthodes synthétiques permettant de dissymétriser les dithiényphospholes sont rares, cependant en 2010, Baumgartner *et coll.* ont montré qu'une acylation de Friedel-Craft permet de dissymétriser le dithiényphosphole.⁸⁰

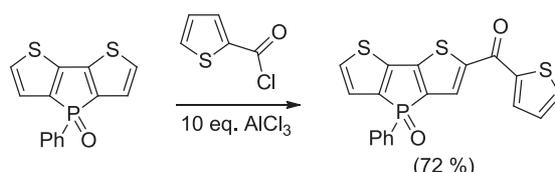


Figure 62: *Mono-acylation d'un dithiényphosphole.*

Cette molécule peut ensuite être post-fonctionalisée à travers une bromination sur la position 6 du dithiényphosphole suivit d'un homo-couplage de Yamamoto qui permet d'obtenir un oligomère conjugué étendu (Figure 63).



Figure 63: *Couplage de deux dithiényphosphole mono-acylés.*

Les caractéristiques physico-chimiques de ces molécules sont également modifiées après la *mono-acylation* et l'homo-couplage. Un déplacement bathochrome du maximum d'absorption est observé dans les deux cas.⁸⁰

Toujours en 2010, Baumgartner *et coll.* se sont également intéressés à la synthèse et la caractérisation de dithiényphospholes avec une architecture donneur-accepteur afin d'étudier les propriétés d'absorption à deux photons des molécules.⁸¹ L'absorption à deux photons est un processus d'optique non linéaire du troisième ordre qui a reçu un grand intérêt ces dernières années dans diverses applications telles que la microscopie de fluorescence à deux photons, le stockage de données à trois dimensions ou encore la photothérapie.⁸²

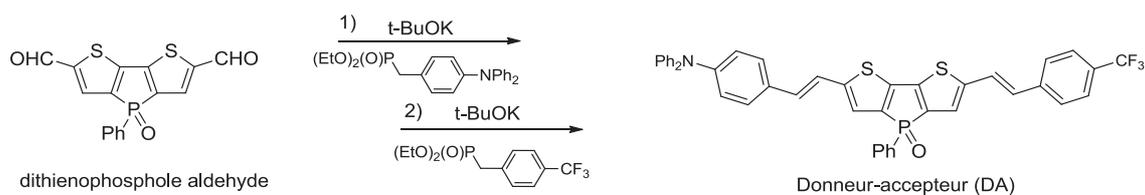


Figure 64: Formation d'un système donneur-accepteur en utilisant la méthode Wittig-Hörner.

La stratégie de synthèse pour ces systèmes implique un couplage pas à pas de type Wittig-Hörner entre un aldéhyde et un phosphonate de benzyle donneur ou accepteur *para*-substitué donnant ainsi de très bon rendements (74 – 96 %). Ils possèdent une bonne stabilité face à l'irradiation et une bonne section efficace de l'absorption à deux photons ($285 < \sigma_2 \text{ [GM]} < 385$) dans la zone de longueurs d'ondes appropriée pour des applications dans le domaine du biomédical ($800 < \lambda_{2\text{max}} \text{ (nm)} < 1100$). De plus, l'optique non linéaire du troisième ordre reste inchangée après modification chimique et/ou structurale sur l'atome de phosphore, ce qui ouvre la possibilité de développer des chromophores pour l'absorption à deux photons pouvant être facilement modifiés *a posteriori* pour des applications spécifiques.⁸¹

Dans un projet assez similaire en 2012, une série de chromophores conjugués π donneur-accepteur (D/A) utilisant l'oxyde de dithiéno[3,2-b:2',3'-d]phosphole comme accepteur et le 3,6-carbazole comme donneur ont été synthétisés et caractérisés.⁸³ L'étude implique plusieurs architectures moléculaires du type : D-A, A-D-A, D-A-D mais également des espèces polymériques du type : (D-A)_n (Figure 65).

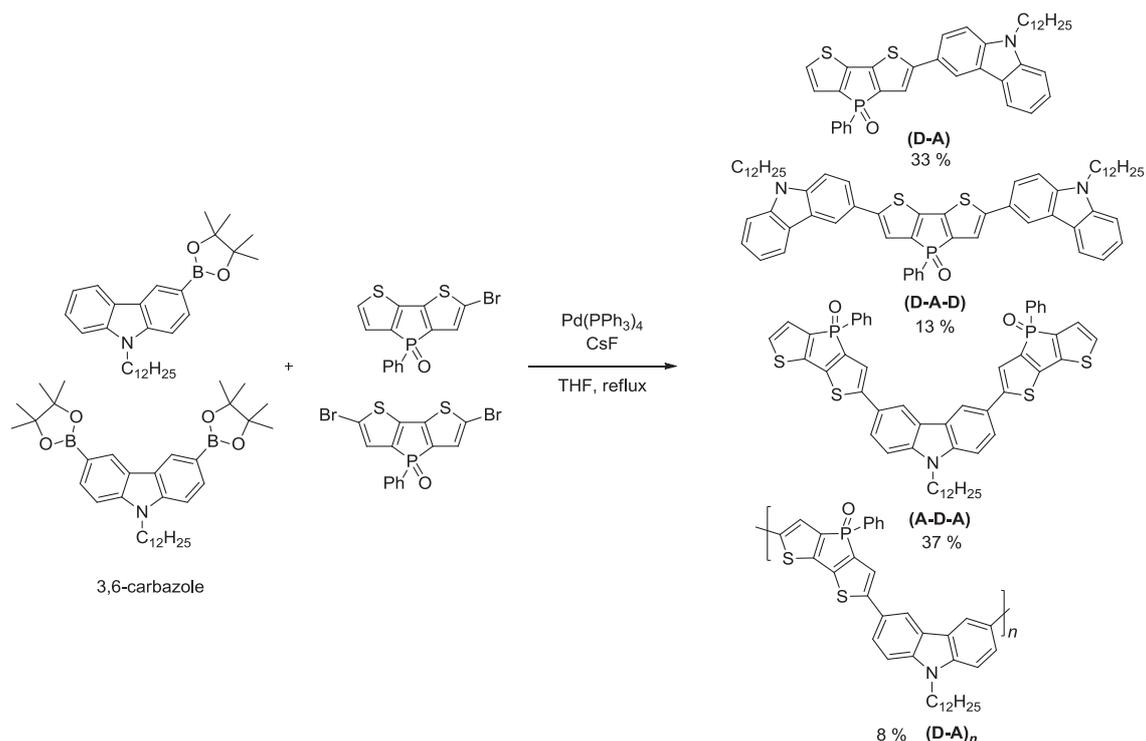


Figure 65: Formation de différentes architectures de type donneur-accepteur entre un carbazole et un dithiényphosphole.

La stratégie de synthèse de ces quatre espèces différentes s'appuie sur le couplage croisé de type Suzuki-Miyaura avec des rendements faibles ou modérés allant de 8 à 33 %. L'absorption UV-visible ainsi que la fluorescence dépendent de la structure : les systèmes **A-D**, **A-D-A** ont des maxima d'absorption et d'émission centrés à 420 nm et 515 nm respectivement. Les espèces de types **D-A-D** et le polymère ont des maxima d'absorption et d'émission centrés à 455 nm et 563 nm respectivement. Les déplacements de Stokes importants ($85 < \Delta\lambda \text{ (nm)} < 113$) et les rendements quantiques de luminescence faibles ($6 \% < \phi_{\text{PL}} < 21 \%$) indiquent la présence d'un transfert de charge impliquant des processus de relaxations non-radiatifs. Les études d'halochromisme^e de ces composés ont montré qu'en présence d'une forte quantité d'acide, les propriétés photophysiques des composés étaient altérées avec un déplacement bathochrome des maxima d'absorption ($7 < \Delta\lambda_{\text{batho}} \text{ (nm)} < 10$) et surtout d'émission ($21 < \Delta\lambda_{\text{batho}} \text{ (nm)} < 61$) qui peut s'expliquer par la protonation du groupement P=O sur le dithiényphosphole à la place de l'azote du carbazole (Figure 65). En effet, il est bien

^e Halochromisme: effet de variation de la couleur d'un matériau en fonction de son pH.

connu que la liaison P=O est fortement polaire et qu'elle est mieux décrite par sa forme de Lewis P⁺-O⁻, ce qui crée intrinsèquement la possibilité pour l'espèce oxydée d'interagir avec les espèces électrophiles, comme les protons.^{80,84} Pour confirmer cette hypothèse, des études RMN ³¹P ont été réalisées sur les composés protonés. Les analyses par RMN montrent un déplacement vers les champs faibles des signaux du phosphore ($2 < \Delta\delta$ (ppm) < 4), qui peut s'expliquer par l'augmentation du caractère polaire de la liaison P⁺-O⁻ stabilisée par les groupements donneurs carbazoles au sein des systèmes (Figure 65). L'étude montre que la protonation complète du groupement phosphoryle n'intervient pas. Cependant, le processus de protonation/déprotonation des groupements carbazoles est réversible et que la couleur d'émission en solution, varie en fonction de la quantité d'espèces protonées par rapport à la quantité d'espèces non-protonées, suivant le pH du milieu.⁸³

En 2013 une nouvelle étude sur des composés à caractère halochrome a été publiée.⁸⁵ Cette étude développe la synthèse de nouveaux dithiénylphospholes conjugués de type D-A-D (Figure 66).

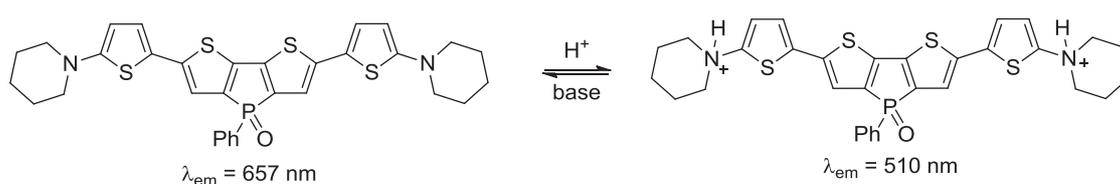


Figure 66: Nouveaux systèmes halochromes à base de dithiénylphospholes.

L'intérêt de ces systèmes réside dans leurs propriétés de luminescence, car l'espèce neutre a une émission centrée à 657 nm (rouge) alors que son dérivé totalement protoné a une émission centrée à 510 nm (vert). En considérant une protonation progressive du composé, le mélange de l'espèce protonée et de l'espèce neutre permet de couvrir le spectre d'émission visible depuis 400 nm jusqu'à 800 nm, émettant ainsi une lumière blanche en solution qui peut être modulée par la quantité d'acide ajoutée (Figure 67).

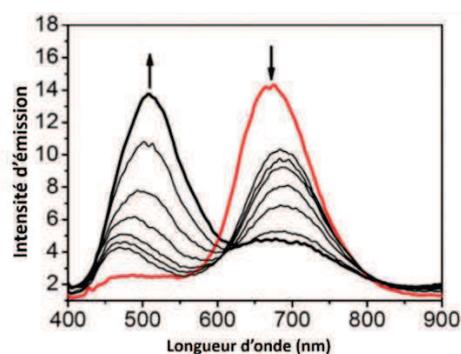


Figure 67: Spectres d'émissions des dérivés dithiénylphospholes halochromes.

Les travaux récents dans la chimie du phosphore ont révélé que l'incorporation d'une brique organophosphorée au sein de matériaux π -conjugués peut significativement diminuer le niveau d'énergie de l'orbitale la plus basse vacante (BV). Dans ce contexte, une étude publiée en 2011 présente la relation structure-propriété de polythiophènes dopés par des dithiénylphospholes ayant pour but de modifier le niveau d'énergie des orbitales frontières du polythiophène. Cette étude focalise sur des dopages inférieurs à 20 % afin de créer potentiellement des îlots d'accepteurs au sein de la structure afin d'observer une diminution du niveau énergétique de la BV.⁸⁶

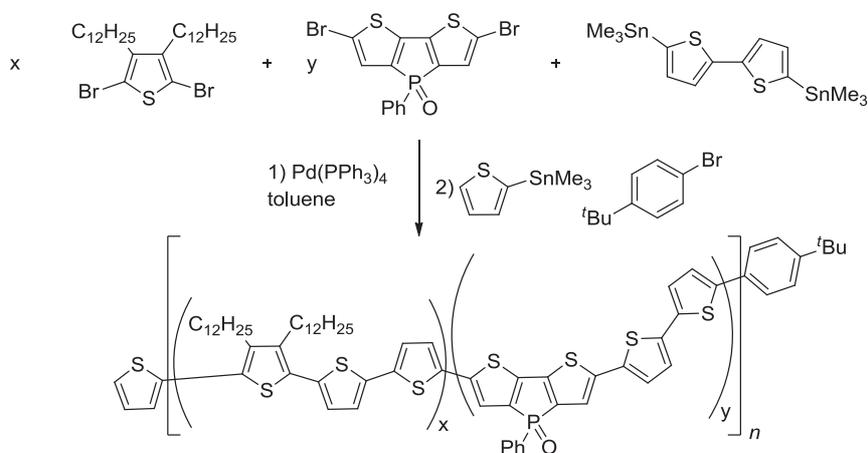


Figure 68: Dopage d'un polythiophène par des dithiénylphospholes par couplage de Stille.

Toute la synthèse des polymères repose ici sur des couplages de Stille à partir de trois monomères préalablement synthétisés. Cette méthode permet l'obtention de cinq polymères différents allant de 2.2 kDa ($x = 0.66$; $y = 0.33$) à 12 kDa ($x = 1$; $y = 0$). L'augmentation de la quantité de dithiénylphosphole au sein de la structure contribue à la diminution de la taille des

polymères mais présentent les plus importants déplacements bathochrome des propriétés d'absorption ($623 < \lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)} < 664$) et d'émission ($676 < \lambda_{\text{em}} \text{ (nm)} < 693$) à l'état de films. Tous les films réalisés possèdent le même potentiel d'oxydation (entre 0.9 et 1.0 V vs. Fc/Fc^+) avec des écarts HO-BV d'environ 2.0 eV. Le polymère possédant la plus grande quantité de phosphole ($x = 0.66$; $y = 0.33$) possède une BV à -3.3 eV et une orbitale la plus haute occupée (HO) à -5.4 eV contrairement au polymère ne possédant pas de phosphole ($E_{\text{BV}} = -3.8 \text{ eV}$; $E_{\text{HO}} = -5.8 \text{ eV}$). Le dithiénylphosphole a ainsi illustré son utilité pour la modulation de l'écart HO-BV des polythiophènes qui est crucial pour le développement de la prochaine génération des dispositifs photovoltaïques.⁸⁶

En 2011, une série de nouveaux matériaux phosphonium amphiphiles a été étudiée combinant les caractéristiques électroniques des phospholes avec les caractéristiques d'auto-assemblage des lipides. Le squelette conjugué phosphole a été choisi afin d'apporter des propriétés photophysiques intrinsèques au matériau alors que la partie lipidique (tête hydrophile et queue hydrophobe) pourrait potentiellement induire une micro-/nano-organisation au sein du matériau.^{87,88} La synthèse de la partie contenant le système π et le phosphole a été décrite la même année, un peu plus tôt.⁸⁹

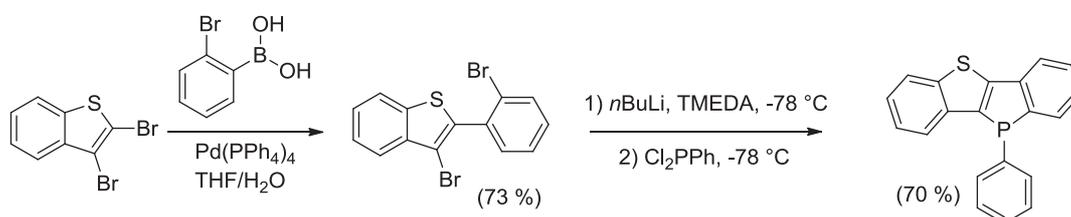


Figure 69: Nouveaux types de phospholes fusionnés de type bis(benzo[*b*]thiéno)phosphole.

La transformation en sel de phosphonium s'effectue *via* une substitution nucléophile avec le bromure de 3,4,5-tris(dodecycloxy)benzyle à reflux dans un mélange toluène/THF.

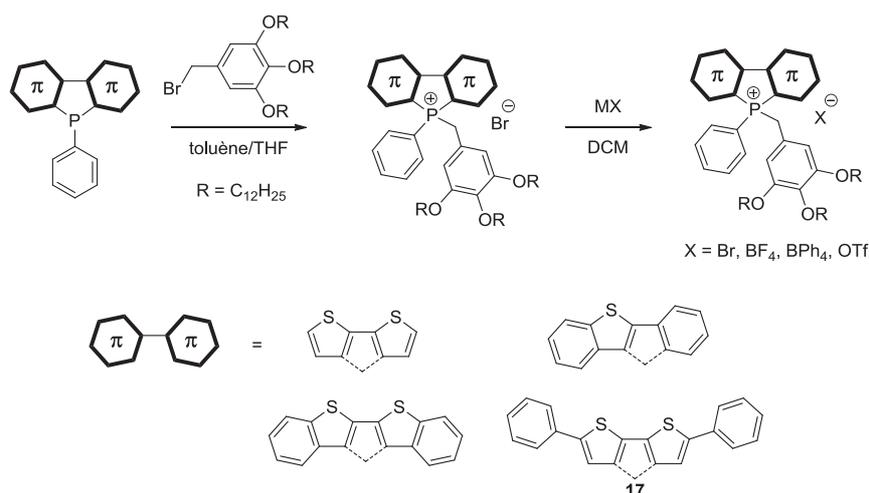


Figure 70: Ajout d'un groupement lipidique sur l'atome de phosphore de dérivés du dithiényphosphole.

La variation du système π conjugué allant du simple dithiéno- à un système plus large du type bis(benzo[*b*]thiéno)- a été déterminé afin d'offrir à travers l'effet de conjugaison des propriétés photophysiques au système mais également des propriétés d'auto-assemblage en plus de la partie lipidique. L'étude RMN complète suggère que ces systèmes flexibles ont des caractéristiques d'auto-assemblage, mais également, qu'ils subissent des changements conformationnels intramoléculaires donnant une forme « ouverte » et une forme « fermée » *via* une augmentation de concentration ou de température qui seraient engendrés par des interactions intermoléculaires. Sur la base de la RMN 2D (NOESY), l'étude montre qu'à basse concentration, le cycle benzyle substitué par des alkoxy se situerait à proximité du bloc principal conjugué, ce qui donnerait la forme « fermée » ; montrant ainsi une interaction faible entre le système π -conjugué pauvre en électrons et le bloc benzyle alkoxy riche en électrons. A plus forte concentration, des interactions intermoléculaires (ionique et/ou H/ π - π) interviennent, et la formation d'agrégats par empilement π des blocs conjugués force l'orientation du groupe benzyle vers l'extérieur de la molécule donnant ainsi la forme « ouverte ». Des changements de conformations identiques sont observés à différentes températures.

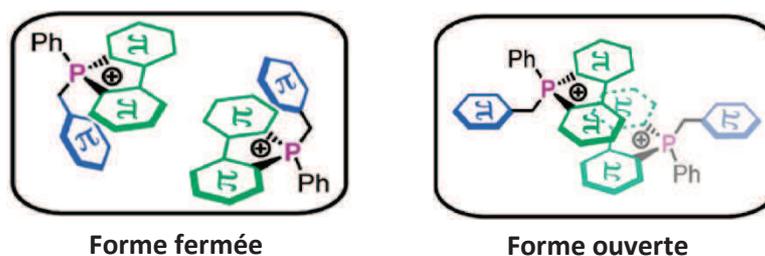


Figure 71: Deux formes métastables des nouveaux sels de phosphoniums. Forme fermée (gauche). Forme ouverte (droite).⁸⁷

Les études d'auto-organisation de ces composés à l'état solide montrent un comportement cristal liquide et les interactions ioniques intermoléculaires sont une bonne force motrice pour stabiliser des cristaux liquide de type lamellaire. De plus, les structures flexibles de ce type sont connues pour induire du polymorphisme à l'état solide. En effet, un stimulus externe (mécanique ou thermique) peut altérer les propriétés photophysiques des dérivés. Notamment, le composé **17** (Figure 70) a une couleur d'émission qui varie de vert ($\lambda_{em} = 538$ nm, « forme ouverte ») à jaune ($\lambda_{em} = 560$ nm, « forme fermée ») par simple broyage mécanique de la poudre. Ce changement est réversible par chauffage ($T = 80$ °C) et ce processus peut être répété plusieurs fois en étant parfaitement reproductible.^{87,88}

Par la suite en 2011, Baumgartner *et coll.* a également publié des travaux basés sur la conception, la synthèse et les propriétés photophysiques ainsi que d'auto-assemblage d'une nouvelle série de dérivés de phospholes multifonctionnels dendritiques et non-dendritiques.⁹⁰ Ces composés ont le même intérêt que ceux précédemment décrit, à savoir, une partie rigide conjuguée et une partie flexible toujours avec l'objectif d'avoir des propriétés photophysiques ainsi que d'auto-assemblage. Cette fois, la synthèse ne s'appuie pas sur l'atome de phosphore lui-même mais plus sur les extrémités dithiéo- afin de former des espèces dendritiques ou non. Le produit de départ est donc le dithiéphosphole aldéhyde décrit ci-dessus suivit de la même réaction de Wittig-Horner, il est capable d'insérer des groupements aryles substitués par des chaînes $-OC_{12}H_{25}$ (Figure 72).

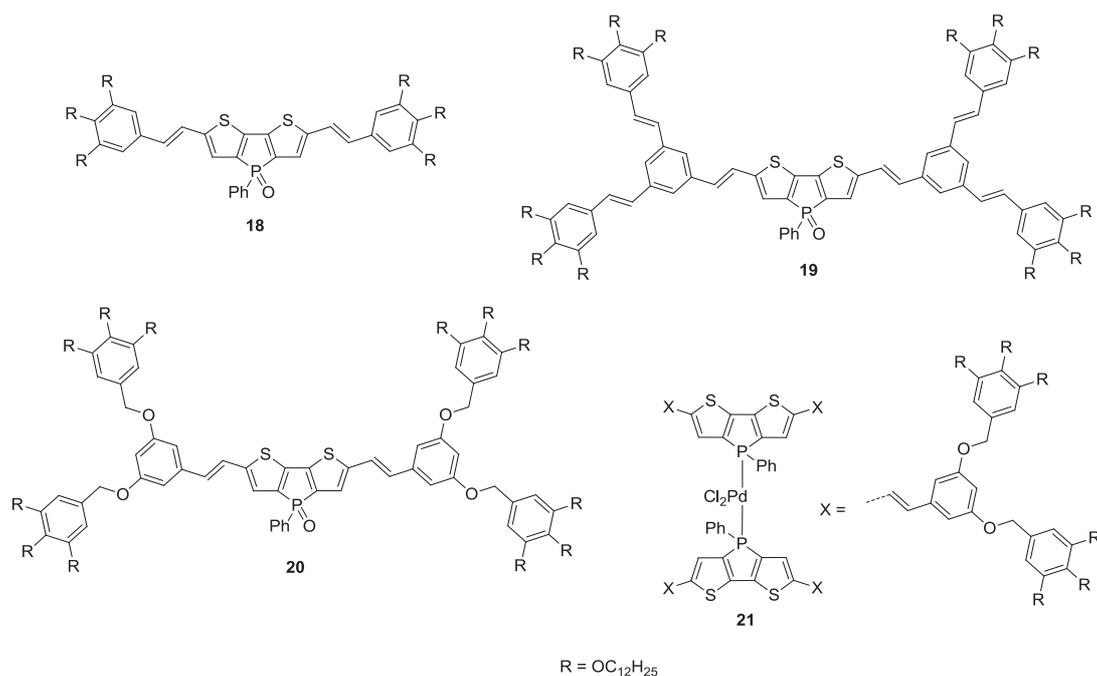


Figure 72: Structures des dithiényphospholes dendritiques.

Les dithiényphospholes sont construits avec des bras de types poly(phénylènevinylène) (PPV). L'effet des chaîne $\text{-OC}_{12}\text{H}_{25}$ terminales n'apportent pas suffisamment de flexibilité à la structure pour conduire à des arrangements supramoléculaires. Des bras terminaux de type benzyloxy 3,4,5-trisubstitués ont donc été insérés pour former le composé **20** (Figure 72). Puis, le composé **21** (Figure 72) a été étudié pour tirer avantage des propriétés de coordination du phosphore afin d'apporter une diversité structurale.

Les analyses de ces matériaux moléculaires organophosphorés montrent leurs capacités de former des gels luminescent ($\phi = 22 - 26 \%$) à différentes températures et dans différents solvants dépendant de la flexibilité des motifs à la périphérie. De plus, la photoluminescence de ces composés est fortement influencée par le processus de gélification, permettant ainsi de moduler les couleurs d'émission ($547 \text{ (jaune)} < \lambda_{\text{em}} \text{ (nm)} < 587 \text{ (rouge)}$) des composés en contrôlant la température. En l'absence de solvant, les caractéristiques d'état cristal liquide de ces composés ont également été évaluées. Les composés **18**, **19** et **20** (Figure 72) s'auto-assemblent en générant des arrangements colonnaires ayant des propriétés cristaux liquides luminescents. Cependant, avec le complexe dendritique **21** (Figure 72), la structure moléculaire n'est pas appropriée pour l'auto-assemblage. Cette série de composés représente un exemple intéressant de molécules qui combinent un comportement de type cristal liquide et des

propriétés de gélation. Finalement, basé sur les propriétés de photoluminescence observées aux différents états (solide, solution, et gel), les propriétés d'électrochromisme^f ont été étudiées. Les meilleurs résultats ont été obtenus après dépôt du **19** entre deux électrodes de verre ITO en utilisant Bu₄NClO₄ comme électrolyte. L'application d'un potentiel supérieur à 1,6 V entraîne un changement de la photoluminescence du film exposé sous lampe UV passant d'une émission orange à verte (Figure 73).

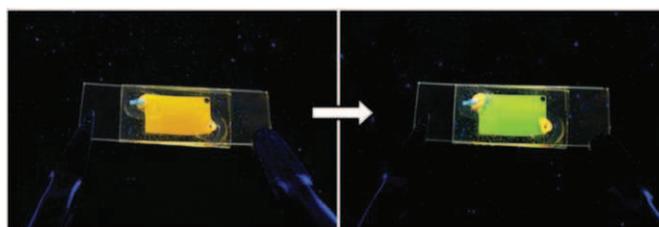


Figure 73: Photoluminescence (sous lampe UV) du dispositif électrochromique avant l'application d'un potentiel (gauche) et après application du potentiel (droite).⁹⁰

C'est la première fois que des caractéristiques électrochromiques de dérivés avec un hétérocycle phosphoré ont été testées. Ses travaux montrent le potentiel futur des nouveaux matériaux multifonctionnels à base de phosphore pour des applications en tant qu'interrupteurs optiques.

Afin d'élargir son domaine d'étude, en 2012, Baumgartner *et coll.* s'est intéressé à la synthèse de nouveaux dithiénophospholes portant des substituants polyaromatiques à la place du groupement phényle dans le but d'explorer la relation structure-propriétés de ces systèmes.⁹¹ Due à la nature pyramidale du phosphore, le substituant exocyclique ne participe pas à la conjugaison π du système conjugué endocyclique principal, ce qui peut apporter des propriétés intéressantes à ces systèmes. La partie aromatique et le bloc dithiénophosphole se comporteront comme deux fluorophores indépendants et leur proximité permettant une communication *via*, par exemple, transfert d'énergie entre la partie donneur et la partie accepteur grâce à l'architecture moléculaire. Grâce au faible écart HO – BV connu du dithiénophosphole, cette unité sera considérée comme l'accepteur, alors que le groupement aromatique jouera le rôle du donneur. Cette étude décrit la synthèse et la caractérisation de dithiénophospholes portant trois

^f Electrochromisme : phénomène qui implique un changement des propriétés optiques des matériaux sous l'effet d'un potentiel électrique.

groupements polyaromatiques différents : le naphthyle, le phénanthryle et le pyrène, agrandissant ainsi la taille du substituant aromatique d'un cycle benzénique à chaque fois.⁹¹

La synthèse est cette fois basée sur la préparation au-préalable de la dihalogénophosphine du polyaromatique correspondant qui réagit sur le dithiène dilithien (Figure 74) comme décrit précédemment (Figure 56).

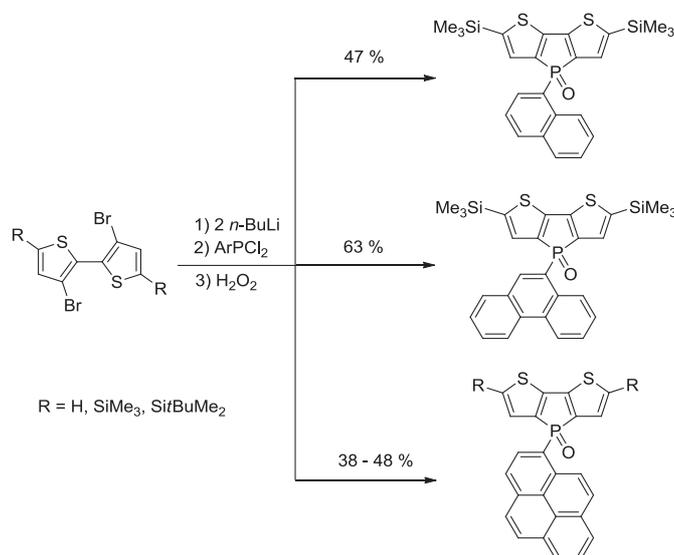


Figure 74: Insertion de groupements aromatiques sur l'atome de phosphore d'un dithiénophosphole.

Les études de ces systèmes montrent que le naphthyle est similaire au P-phényle connu et que le système π principal domine la photophysique. L'augmentation de la taille du groupement aromatique induit un mixage des propriétés photophysiques entre les caractéristiques du bloc principal dithiénophosphole et des caractéristiques du groupement aromatique. Ceci est particulièrement évident dans le cas du système à base de pyrène qui montre une symbiose entre les propriétés photophysiques des deux sous-chromophores. Ces systèmes montrent un rendement quantique de photoluminescence faible ($17\% < \phi_{PL} < 33\%$) qui peut être attribué à un transfert d'énergie possible entre les deux sous-unités chromophores. Les calculs DFT supportent la possibilité d'une communication électronique des deux entités et leur nature indépendante. Ceci est explicite avec le système pyrène, cependant la direction du transfert d'énergie ne peut pas être déterminée de façon univoque par les calculs. Pourtant les études photophysiques suggèrent fortement que ce transfert d'énergie a lieu, montrant ainsi l'impact significatif sur les propriétés photophysiques de ces matériaux *via* une modification des substituants sur l'atome de phosphore.⁹¹

Une approche récente et populaire pour moduler les propriétés physico-chimiques des matériaux organiques conjugués est le remplacement des atomes de carbones dans le squelette conjugué, par des atomes plus électroattracteurs tel que l'azote. Baumgartner *et coll.* se sont intéressés à l'insertion d'hétéro-éléments en remplaçant les groupements thiophènes du dithiénophosphole par des pyridines. Dans ce contexte, ils ont montré en 2011, que l'insertion d'un ou deux atomes d'azote dans la structure, la rend bien plus électro-accepteur (Figure 75).⁹²

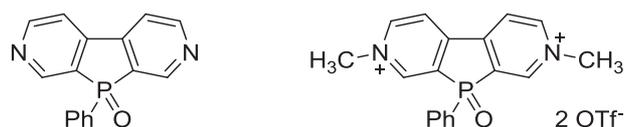


Figure 75: Oxyde de 3,7-diazadibenzophosphole proposé par Baumgartner *et coll.*.

Cependant cette classe de diazadibenzophospholes n'est pas émissive, très vraisemblablement en raison du caractère faiblement émissif du dibenzophosphole parent ($\phi_{\text{PL}} = 4\%$).⁹³

Dans la littérature, le thiazole est décrit comme analogue du thiophène et est très employé pour la fabrication de matériaux organiques à hautes performances. Ainsi, le remplacement des thiophènes dans les dithiénophospholes par des thiazoles pourrait amener une nouvelle classe de composés combinant les propriétés photophysiques des dithiénophospholes avec le caractère électroattracteur du thiazole (Figure 76).⁹⁴

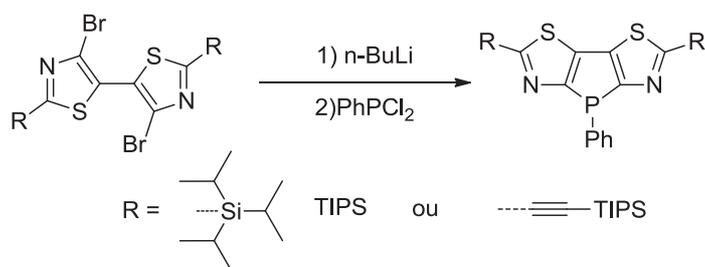


Figure 76: Synthèse des dithiazolo[5,4-b:4',5'-d]phospholes.

Ensuite, dans le but d'étendre la conjugaison du système, ils réalisent une réaction de Huisgen entre l'alcyne vrai et un dérivé azoture (Figure 77).

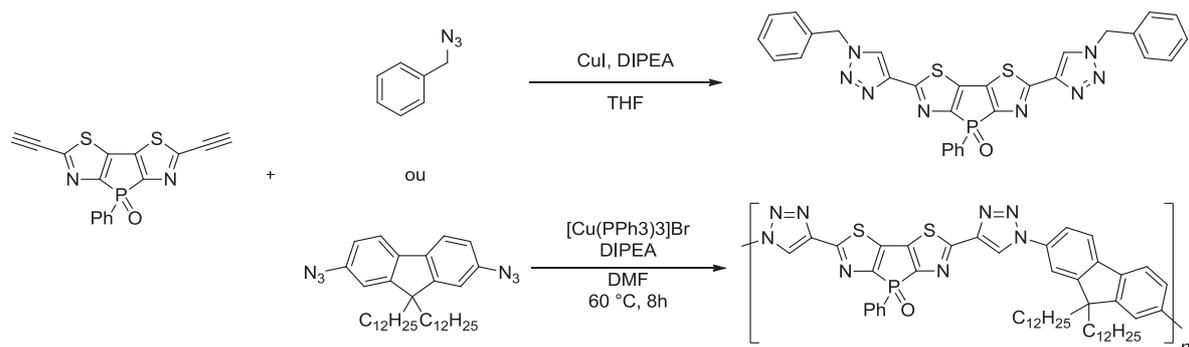


Figure 77: Réaction de Huisgen entre un alcyne et un azoture.

De la même façon que pour les systèmes dithiénophospholes, les propriétés de ces nouveaux systèmes dithiazolophospholes peuvent être facilement modulées soit par élongation du système π conjugué (polymérisation, Figure 77), soit par modification chimique de la paire libre du phosphore.

De façon générale, les substituants les plus fortement électrodonneur aux positions 2 et 5 mènent à un déplacement bathochrome des maxima d'absorption et d'émission.

4. Les difuran[*b,d*]phospholes

Ces composés ont fait l'objet d'une étude en 2013 par Hissler/Duan *et coll.* qui décrit la synthèse des composés, leurs propriétés d'assemblage à l'état solide, l'impact de la modification chimique sur le centre phosphore mais également leur insertion dans des dispositifs OLEDs.⁹⁵ Pour commencer, la synthèse est la même que celle décrite pour les dithiénophospholes, en partant d'un dérivé dihalogéné, suivit d'une dilithiation pour réagir sur une dihalogénophosphine (Figure 78).

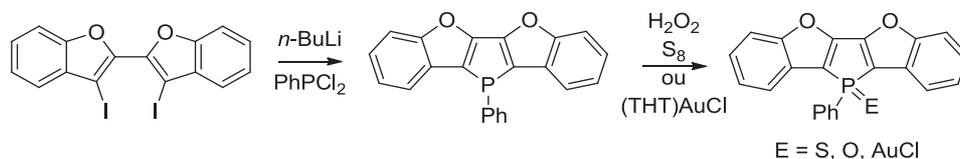


Figure 78: synthèse de difuran[*b,d*]phospholes.

La modification chimique sur l'atome de phosphore apporte différentes propriétés comme par exemple le complexe d'Au(I) qui forme des dimères à l'état solide en raison d'une interaction aurophilique ($d_{\text{Au-Au}} = 3.4 \text{ \AA}$). Ces dimères engagent des interactions intermoléculaires π - π qui forcent la formation de colonnes infinies par empilement π . Les

dérivés P=S et P=O eux, ont permis la fabrication de dispositifs OLEDs émettant dans la zone du bleu-vert.

E. Les benzo[*b*]phospholes

La structure des benzo[*b*]phospholes se situe à mi-chemin entre les phospholes libres et les dibenzo[*b,d*]phospholes, étant donné qu'une partie du système diénique est engagée dans la formation d'un cycle. Dans ce contexte, les benzo[*b*]phospholes devraient montrer des propriétés caractéristiques dérivées de ces deux classes de phospholes.

1. Voies de synthèses

En 2009, Matano *et coll.* ont publié une revue qui décrit très bien les quelques synthèses de cette famille de phospholes qui est plus rare et moins connue.⁹⁶ Par exemple, Kurita *et coll.* a publié une synthèse à hauts rendements du 2-silylbenzo[*b*]phosphole *via* une dilithiation du β -bromo- β -silylstyrène (Figure 79).

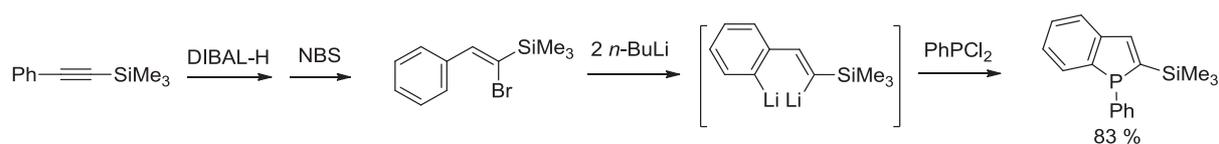


Figure 79: Synthèse du benzo[*b*]phosphole par la méthode de Kurita *et coll.*

La méthode la plus connue pour la synthèse des benzo[*b*]phospholes substitués en position 2 est la cyclo-addition intramoléculaire des dérivés 2-alkynylphenyl(aryl)phosphine. Le prototype de cette réaction a été décrit par Winter/Butters *et coll.* dans les années 1970.⁹⁶ L'étape clé de la méthode, est l'addition d'une liaison P-X (X = H, Li, Cl) sur une triple liaison carbone-carbone, qui est promue par chauffage, irradiation, une base ou un acide. La réaction thermique donne un mélange de composés avec un groupement X (X = H, Cl) en position 3 (Figure 80).⁹⁶

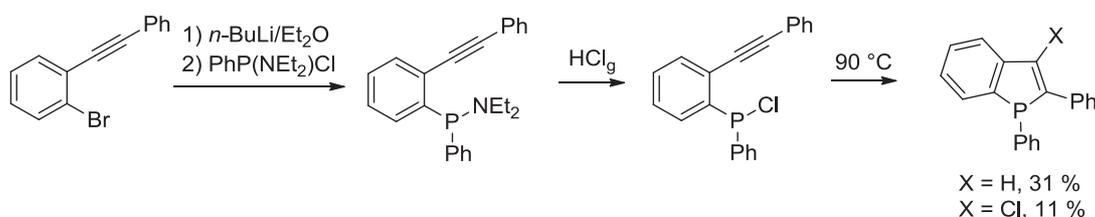


Figure 80: Synthèse du benzo[*b*]phosphole par cyclisation intramoléculaire proposée par Winter/Butters *et coll.*

Récemment, Tsuji/Nakamura *et coll.* ont publié une amélioration de cette méthode en utilisant une phosphine portant un groupement super mésityle et du *n*-BuLi comme base forte pour induire la cyclisation.⁹⁷ La lithiophosphination intramoléculaire se déroule à basse température pour générer le 3-lithiobenzo[*b*]phosphole de façon quantitative. Le mérite de cette méthode est que ce lithien ainsi formé peut réagir avec une grande variété d'électrophiles pour donner des benzo[*b*]phospholes substitués aux positions 2 et 3 avec de bons rendements (Figure 81).

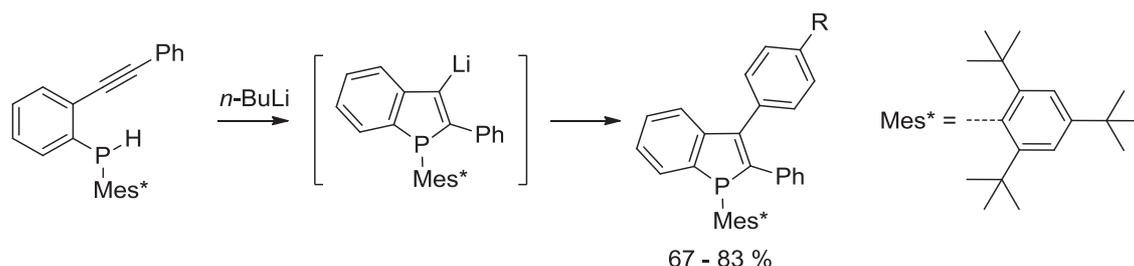


Figure 81: Méthode récente d'accès aux benzo[*b*]phospholes proposée par Tsuji/Nakamura *et coll.*

2. Les phosphahélicènes

L'insertion d'un phosphole dans une structure de type hélicène a aussi été étudiée par Marinetti *et coll.* où ils utilisent les méthodes de synthèses classiques des hélicènes basées sur la cyclisation/déshydrogénation photochimique des oléfines.⁹⁸ L'insertion du cycle phosphole se fait par un double couplage de Suzuki entre une unité benzophénanthrène et un 1*H*-phosphindole (Figure 82).

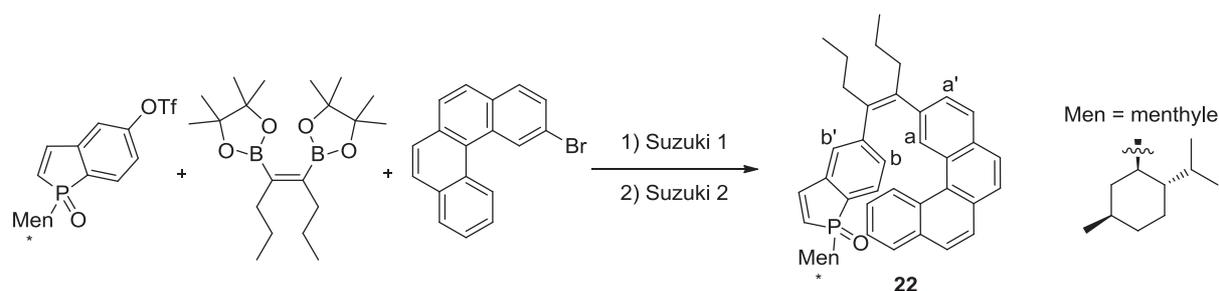


Figure 82: Couplage de Suzuki pour la synthèse du précurseur phospho-hélicène.

Quand le composé **22** (Figure 82) est ensuite engagé dans une réaction de photocyclisation, ils observent une réactivité originale de la molécule. En effet, suivant la position engagée dans la fermeture du cycle (carbones a/b ou a'/b', Figure 82), la photocyclisation peut engendrer quatre isomères différents (Figure 83). De plus, l'hélice formée

peut être une hélice P (sens-horaire) ou M (sens anti-horaire). Cependant, cette réaction est régio- et stéréo-chimiquement contrôlée car seulement un ou deux isomères sur les six isomères possibles sont obtenus. Cette sélectivité est engendrée par la configuration absolue contrôlée de l'atome de phosphore et non par le groupement menthyle.⁹⁸

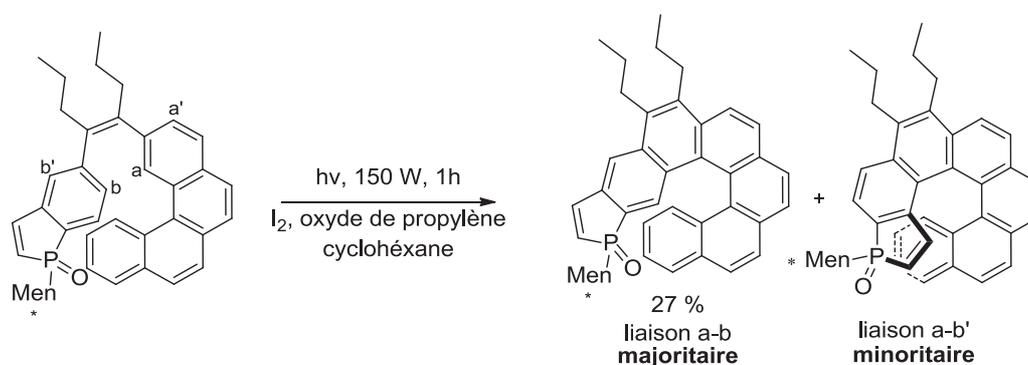


Figure 83: Synthèse des [6]héliènes contenant une partie phosphindole.

La réactivité de la fonction oléfine de l'unité phosphole a également permis l'obtention d'une structure secondaire très originale lors de cette réaction de photocyclisation, qui est la dimérisation de l'héliène majoritaire (Figure 84).

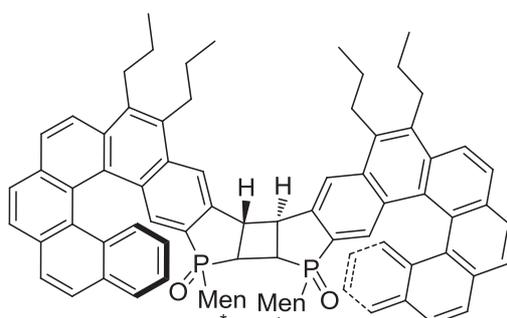


Figure 84: dimérisation photochimique de l'oxyde de phosphindol hélicoïdal.

Ces travaux décrivent ainsi que le 1*H*-phosphindole peut être une plateforme intéressante pour accéder à de nouveaux héliènes polyaromatiques se terminant par une partie hétérocyclique. Les propriétés chiroptiques de ces héliènes sont actuellement étudiées en laboratoire, et ils possèdent les propriétés d'émission requises en tant que matériaux actifs pour la fabrication d'OLEDs. De plus, ces unités peuvent servir de ligands chiraux pour des applications en catalyse.

3. Synthèses de divers systèmes π conjugués.

La méthode de synthèse décrite par Tsuji/Nakamura *et coll.* a permis d'obtenir des systèmes très intéressants dans le domaine de l'organique électronique. En effet, leurs intermédiaires lithiés en position 3 du phosphole permettent l'insertion de différents substituants afin d'accéder à une grande variété de structures.

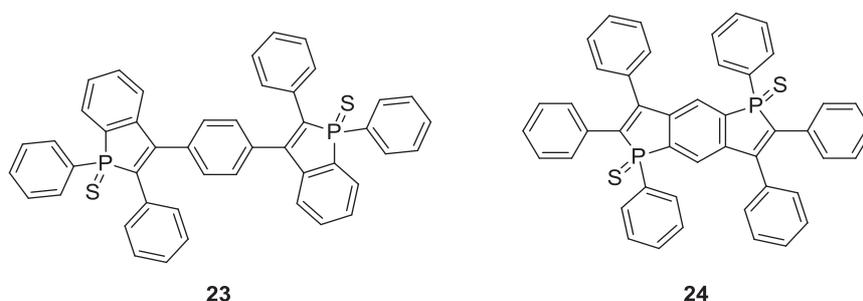


Figure 85: Dérivés benzo[*b*]phospholes ayant montré leur efficacité dans des dispositifs OLEDs et cellules photovoltaïques.

En 2010, ils ont montré que les molécules **23** et **24** (Figure 85) ont été insérées comme couche conductrice intermédiaire au sein de dispositifs OLEDs et cellules photovoltaïques.⁹⁹ En effet ces composés possèdent une bonne mobilité électronique ($\sim 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$). Les caractéristiques intéressantes majeures pour ces composés sont : la stabilité morphologique, représentée par une haute température de transition vitreuse, ainsi que la forte résistance à la cristallisation. Ces facteurs sont indispensables pour la fabrication de films homogènes avec de bons contacts entre les différentes couches au sein des dispositifs.

Matano *et coll.* publient en 2012, le premier exemple de 2,2'-bis(benzo[*b*]phosphole) et du benzo[*b*]phosphole-benzo[*b*]hétérole, obtenus à partir du 2-bromobenzo[*b*]phosphole synthétisé par la méthode de Kurita décrite ci-dessus (Figure 79).¹⁰⁰ Le clivage de la liaison carbone-silicone permet d'obtenir le phosphole bromé en position 2 (Figure 86). Ce dérivé réagit ensuite suivant un couplage de Ullman en présence de cuivre dans le diméthylformamide afin de former le 2,2'-bis(benzo[*b*]phosphole).

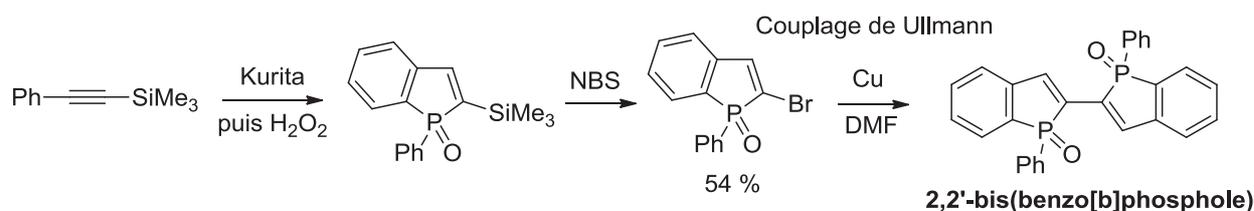


Figure 86: Synthèse du 2,2'-bis(benzo[b]phosphole).

Cette molécule est obtenue sous forme d'un mélange de diastéréoisomères suivant que les phényles portés par l'atome de phosphore soit en *trans* ou en *cis* l'un par rapport à l'autre. Les isomères sont ensuite séparés par chromatographie sur silice et l'isomère majoritaire est le *cis*. Ces dérivés ont montré que la modification chimique sur l'atome de phosphore n'a pas un réel impact sur les propriétés physico-chimiques du composé, cependant, si un des cycles phosphole est remplacé pour un autre hétérocycle alors les propriétés physico-chimiques sont fortement affectées par la nature du cycle. Ces dérivés benzo[b]phosphole-benzo[b]hétérocycle sont réalisés à partir du 2-bromobenzo[b]phosphole décrit ci-dessus *via* un couplage de Stille avec l'hétérocycle correspondant.

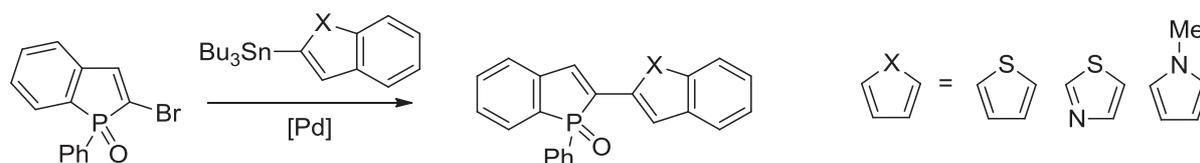


Figure 87: Couplage de Stille permettant d'obtenir les benzo[b]phosphole-benzo[b]hétérocyces.

Une autre réactivité intéressante de ces composés permet de réaliser un couplage en position β des hétérocyces. La réaction s'appuie sur une réaction décrite par Jiao *et coll.*¹⁰¹ permettant une cycloaromatisation oxydante *via* une double activation C-H catalysée au palladium.¹⁰⁰

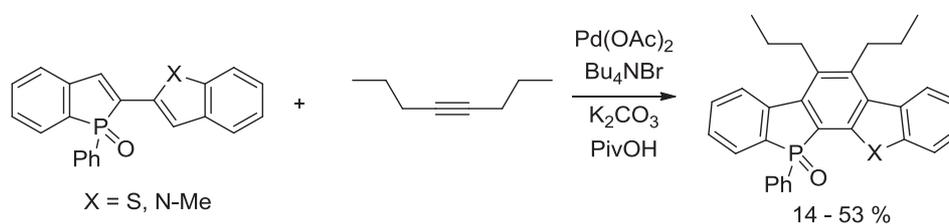


Figure 88: Cyclo-aromatisation oxydante catalysée au palladium.

F. Les benzo[*c*]phospholes

Excepté pour les dibenzo[*b,d*]phospholes, dithiéno[*b,d*]phospholes et les benzo[*b*]phospholes, le nombre de systèmes π fusionnés à base de phospholes est plutôt limité, et leur potentiel dans des applications en optoélectronique n'a pas été complètement étudié. Une étude théorique récente a prédit que les benzo[*c*]phospholes seraient une plateforme attractive pour la construction de nouveaux systèmes π à base de phosphole avec une orbitale basse vacante plus basse en énergie et un écart HO-BV relativement faible.⁹⁶

Très peu de structures de ce type ont été étudiées jusqu'à présent. Hissler/Réau *et coll.* ont publié en 2012 une structure de ce type dans le but de réaliser des matériaux π conjugués de types Polycycliques Aromatiques Hydrocarbonés (PAHs). Le but final de ces travaux n'étant pas l'étude de dérivés benzo[*c*]phosphole, il n'en reste pas moins un intermédiaire réactionnel qui a été isolé et caractérisé.¹⁰² Cette structure a été réalisée *via* une synthèse de Fagan-Nugent, à partir de la diyne correspondante préalablement synthétisée en plusieurs étapes.

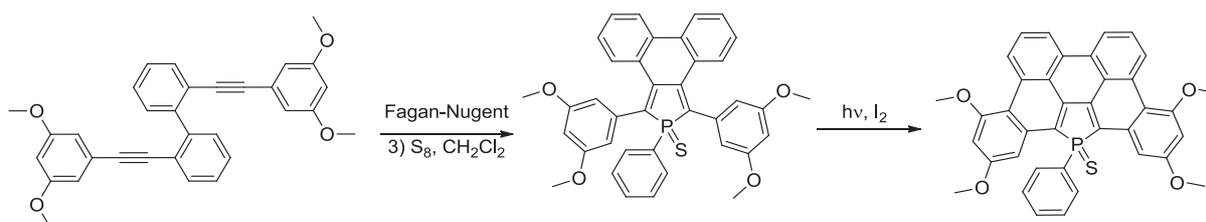


Figure 89: Synthèse d'un benzo[*c*]phosphole par la méthode de Fagan-Nugent.

Cette structure de type benzo[*c*]phosphole obtenue est réactive face à l'irradiation UV en présence de diiode pour réaliser une réaction de photocyclisation créant deux nouvelles liaisons carbone-carbone qui permettent de rendre la molécule totalement plane, intégrant l'atome de phosphore dans le squelette carboné. Cette nouvelle structure de type tribenzo[*b,c,d*]phosphole est très prometteuse pour ces propriétés d'assemblage à l'état solide par empilement π qui augmente la mobilité de charge au sein d'un matériau. De plus, la molécule plane présente des propriétés d'absorption et d'émission qui sont exaltées par rapport au précurseur, avec une structuration des bandes de transitions, ce qui est caractéristique de la rigidification de la structure. Pour finir, la présence du phosphore dans le squelette carboné permet de moduler fortement les maxima d'absorption et d'émission par modification chimique de la paire libre.

G. Conclusion

Ces dernières années montrent un réel intérêt de la brique phosphole au sein de systèmes π conjugués. En effet, le phosphole apporte différents avantages comme une faible aromaticité, une conjugaison originale σ^* - π^* , ainsi qu'une réactivité intéressante pour obtenir une grande variété de structures. Ces avantages font du phosphole un élément extrêmement utile et polyvalent pour la fabrication de nouveaux systèmes, pouvant remplir un cahier des charges qui permettrait finalement son utilisation dans le domaine industriel, dans la fabrication des nouvelles technologies de l'optoélectronique (OLEDs, Cellules photovoltaïques, ...) ou encore de l'électronique organique (OFETs).

Références Bibliographiques

-
- ¹ (a) Heeger, A. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2591–2611 (2001). (b) MacDiarmid, A. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2581–2590 (2001). (c) Shirakawa, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2574–2580 (2001).
- ² (a) Sheats, J. R., Barbara, P. F., *Acc. Chem. Res.* **32**, 191–192 (1999). (b) Segura, J. L., Martín, N., *J. Mater. Chem.* **10**, 2403–2435 (2000).
- ³ Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., Gardini, G. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979).
- ⁴ (a) Li, G., Shrotriya, V., Huang, J., Yao, Y., Moriarty, T., Emery, K., Yang, Y., *Nature Mater.* **4**, 864–868 (2005). (b) Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J. R., *Adv. Mater.* **12**, 481–494 (2000).
- ⁵ (a) Siringhaus, H., Tessler, N., Friend, R. H., *Science* **280**, 1741–1744 (1998). (b) Chang, J. F., Sun, B., Breiby, D. W., Nielsen, M. M., Sölling, T. I., Giles, M., McCulloch, I., Siringhaus, H., *Chem. Mater.* **16**, 4772–4776 (2004). Siringhaus, H., Kawase, T., Friend, R. H., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W., Woo, E. P., *Science* **290**, 2123–2126 (2000).
- ⁶ (a) Levermore, P. A., Chen, L., Wang, X., Das, R., Bradley, D. D., *Adv. Mater.* **19**, 2379–2385 (2007). (b) Heo, M., Kim, J., Kim, J. Y., Yang, C., *Macromol. Rapid Commun.* **31**, 2047–2052 (2010).
- ⁷ (a) F. Mathey, *Chem. Rev.* **88**, 429, (1988). (b) Bevierre, M. O., Mercier, F., Ricard, L., Mathey, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **29**, 655–657 (1990). (c) Deschamps, E., Ricard, L., Mathey, F., *Heteroatom. Chem.* **2**, 377–383 (1991).
- ⁸ Schaefer, W., Schweig, A., Mathey, F., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 407–414, (1976).
- ⁹ Hissler, M., Dyer, P. W., Réau, R., *Coord. Chem. Rev.* **244**, 1–44, (2003).
- ¹⁰ Schleyer, P. V. R., Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H., Hommes, N. J. V. E., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6317–6318 (1996).
- ¹¹ Nyulászi, L., *Chem. Rev.* **101**, 1229–1246, (2001).
- ¹² Delaere, D., Nguyen, M. T., Vanquickenborne, L. G., *J. Phys. Chem. A* **107**, 838–846, (2003).
- ¹³ Mattmann, E., Simonutti, D., Ricard, L., Mercier, F., Mathey, F., *J. Org. Chem.* **66**, 755–758, (2001).
- ¹⁴ Hay, C., Hissler, M., Fischmeister, C., Rault-Berthelot, J., Toupet, L., Nyulászi, L., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **7**, 19, 4222–4236 (2001).
- ¹⁵ Mattmann, E., Mathey, F., Sevin, A., Frison, G., *J. Org. Chem.* **67**, 1208–1213, (2002).
- ¹⁶ Leavitt, F. C., Manuel, T. A., Johnson, F., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3163–3164 (1959).
- ¹⁷ Braye, E. H., Hübel, W., *Chem. Ind. (London)*, (1959).
- ¹⁸ Märkl, G., Potthast, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **6**, 86, (1967).
- ¹⁹ Egan, W., Tang, R., Zon, G., Mislow, K., *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6205, (1971).
- ²⁰ Campbell, I. G. M., Cookson, R. C., Hocking, M. B., *Chem. Ind. (London)* **359**, (1962).
- ²¹ Mc Cormack, W. B., *U. S. PATENT 2663736 & 2663737*, (1953).
- ²² Lukas, B., Roberts, R. M. G., Silver, J., Wells, A. S., *J. Organomet. Chem.* **256**, 103, (1983).
- ²³ Campbell, I. G. M., Cookson, R. C., Hocking, M. B., *J. Chem Soc*, 2184, (1965).
- ²⁴ Cadogan, J. I. G., Scott, R. J., Gee, R. D., Gosney, I., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1694, (1974).
- ²⁵ Quin, L. D., Bryson, J. G., Moreland, C. G., *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3308, (1969).

-
- ²⁶ Mathey, F., *C.R. Acad. Sci., Serie C* **269**, 1066, (1969).
- ²⁷ Mankowski-Favelier, R., Mathey, F., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **107**, 4433, (1970).
- ²⁸ Breque, A., Mathey, F., Savignac, P., *Synthesis* **983**, (1981).
- ²⁹ Quin, L. D., Borleske, S. G., Engel, J. F., *J. Org. Chem.* **38**, 1954, (1973).
- ³⁰ Fagan, P. J., Nugent, W. A., *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2310–2312 (1988).
- ³¹ Matano, Y., Miyajima, T., Nakabuchi, T., Matsutani, Y., Imahori, H., *J. Org. Chem.* **71**, 5792–5795 (2006).
- ³² (a) Urabe, H., Suzuki, K., Sato, F., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10014–10027 (1997). (b) Urabe, H., Takeda, T., Hideura, D., Sato, F., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11295–11305 (1997).
- ³³ Möbus, J., Bonnin, Q., Ueda, K., Fröhlich, R., Itami, K., Kehr, G., Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 1954–1957 (2012).
- ³⁴ Arkhynchuk, A. I., Santoni, M.-P., Ott, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7776–7780 (2012).
- ³⁵ (a) Fave, C., Hissler, M., Kárpáti, T., Rault-Berthelot, J., Deborde, V., Toupet, L., Réau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6058–6063 (2004). (b) Su, H. C., Fadhel, O., Yang, C. J., Cho, T. Y., Fave, C., Hissler, M., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 983–995 (2006). (c) Matano, Y., Miyajima, T., Imahori, H., Kimura, Y., *J. Org. Chem.* **72**, 16, 6200–6205 (2007). (d) Na, H. S., Morisaki, Y., Aiki, Y., Chujo, Y., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **45**, 14, 2867–2875 (2007). (e) Fadhel, O., Szieberth, D., Deborde, V., Lescop, C., Nyulászi, L., Hissler, M., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **15**, 19, 4914–4924 (2009).
- ³⁶ (a) Joly, D., Tondelier, D., Deborde, V., Geffroy, B., Hissler, M., Réau, R., *New J. Chem.* **34**, 1603 (2010). (b) Joly, D., Tondelier, D., Deborde, V., Delaunay, W., Anup, T., Kotamarthi, B., Geffroy, B., Hissler, M., Réau, R., *Adv. Func. Mater.* **22**, 567–576 (2012).
- ³⁷ Matano, Y., Fujita, M., Saito, A., Imahori, H., *C.R. Chimie* **13**, 1035–1047 (2010).
- ³⁸ Sato, F., Urabe, H., Okamoto, S., *Chem. Rev.* **100**, 2835–2886 (2000).
- ³⁹ Saito, A., Matano, Y., Imahori, H., *Org. Lett.* **12**, 2675–2677 (2010).
- ⁴⁰ Matano, Y., Kon, Y., Saito, A., Kimura, Y., Murafuji, T., Imahori, H., *Chem. Lett.* **40**, 919–921 (2011).
- ⁴¹ Matano, Y., Saito, A., Fujita, M., Imahori, H., *Heteroat. Chem.* **22**, 457–470 (2011).
- ⁴² Fukazawa, A., Ichihashi, Y., Yamaguchi, S., *New J. Chem.* **34**, 1537 (2010).
- ⁴³ Ma, J., Li, S., Jiang, Y., *Macromol.* **35**, 1109–1115 (2002).
- ⁴⁴ Matano, Y., Ohkubo, H., Honsho, Y., Saito, A., Seki, S., Imahori, H., *Org. Lett.* **15**, 932–935 (2013).
- ⁴⁵ Hay, C., Hissler, M., Fischmeister, C., Rault-Berthelot, J., Toupet, L., Nyulászi, L., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **7**, 4222–4236 (2001).
- ⁴⁶ Fadhel, O., Benkö, Z., Gras, M., Deborde, V., Joly, D., Lescop, C., Nyulaszi, L., Hissler, M., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **16**, 11340–11356 (2010).
- ⁴⁷ Miller, A. D., McBee, J. L., Tilley, T. D., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4992–4999 (2008).
- ⁴⁸ Matano, Y., Nakabuchi, T., Miyajima, T., Imahori, H., Nakano, H., *Org. Lett.*, **8**, 5713–5716, (2006).
- ⁴⁹ Matano, Y., Miyajima, T., Nakabuchi, T., Imahori, H., Ochi, N., Sakaki, S., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11760–11761 (2006).
- ⁵⁰ Matano, Y., Nakabuchi, T., Miyajima, T., Imahori, H., Nakano, H., *Org. Lett.* **8**, 5713–5716 (2006).
- ⁵¹ Nakabuchi, T., Matano, Y., Imahori, H., *Org. Lett.* **12**, 1112–1115 (2010).

- ⁵² Nakabuchi, T., Matano, Y., Imahori, H., *J. Org. Chem.* **75**, 375–389 (2010).
- ⁵³ Matano, Y., Nakabuchi, T., Imahori, H., *Pure Appl. Chem.* **82**, 583–593 (2010).
- ⁵⁴ Tian, R., Mathey, F., *Organomet.* **30**, 3472–3474 (2011).
- ⁵⁵ Carmichael, D., Escalle-Lewis, A., Frison, G., Le Goff, X., Muller, E., *Chem. Commun.* **48**, 2, 302–304 (2012).
- ⁵⁶ Hoeben, F. J., Jonkheijm, P., Meijer, E. W., Schenning, A. P., *Chem. Rev.* **105**, 1491–1546 (2005).
- ⁵⁷ Yao, Y., Shen, W., Nohra, B., Lescop, C., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **16**, 7143–7163 (2010).
- ⁵⁸ Nohra, B., Graule, S., Lescop, C., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3520–3521 (2006).
- ⁵⁹ (a) Agou, T., Sébastien, M., Lescop, C., Réau, R., *Inorg. Chem.* **50**, 3183–3185 (2011). (b) Vreshch, V., Shen, W., Nohra, B., Yip, S. K., Yam, V. W. W., Lescop, C., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **18**, 466–477 (2012).
- ⁶⁰ (a) Aranda Perez, A. I., Biet, T., Graule, S., Agou, T., Lescop, C., Branda, N. R., Crassous, J., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **17**, 1337–1351 (2011).
- ⁶¹ (a) Graule, S., Rudolph, M., Vanthuyne, N., Autschbach, J., Roussel, C., Crassous, J., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3183–3185 (2009). (b) Graule, S., Rudolph, M., Shen, W., Williams, J. A., Lescop, C., Autschbach, J., Crassous, J., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **16**, 5976–6005 (2010).
- ⁶² Takacs, E., Escande, A., Vanthuyne, N., Roussel, C., Lescop, C., Guinard, E., Latouche, C., Boucekine, A., Crassous, J., Réau, R., Hissler, M., *Chem. Commun.* **48**, 6705 (2012).
- ⁶³ Vreshch, V., El Sayed Moussa, M., Nohra, B., Srebro, M., Vanthuyne, N., Roussel, C., Autschbach, J., Crassous, J., Lescop, C., Réau, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 1968–1972 (2013).
- ⁶⁴ (a) Chen, R.-F., Zhu, R., Fan, Q.-L., Huang, W., *Org. Lett.* **10**, 2913–2916 (2008). (b) Yin, J., Chen, R.-F., Zhang, S.-L., Ling, Q.-D., Huang, W., *J. Phys. Chem. A* **114**, 3655–3667 (2010).
- ⁶⁵ Geramita, K., McBee, J., Tilley, T. D., *J. Org. Chem.* **74**, 820–829 (2009).
- ⁶⁶ Tsuji, H., Sato, K., Sato, Y., Nakamura, E., *Chem. Asian J.* **5**, 6, 1294 (2010).
- ⁶⁷ Fukazawa, A., Hara, M., Okamoto, T., Son, E.-C., Xu, C., Tamao, K., Yamaguchi, S., *Org. Lett.* **10**, 913–916 (2008).
- ⁶⁸ Fukazawa, A., Murai, T., Li, L., Chen, Y., Yamaguchi, S., *C. R. Chimie* **13**, 1082–1090 (2010).
- ⁶⁹ (a) Fukazawa, A., Yamada, H., Yamaguchi, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5582–5585 (2008). (b) Fukazawa, A., Yamaguchi, E., Ito, E., Yamada, H., Wang, J., Irlé, S., Yamaguchi, S., *Organomet.* **30**, 3870–3879 (2011).
- ⁷⁰ Kuninobu, Y., Yoshida, T., Takai, K., *J. Org. Chem.*, **76**, 7370–7376, (2011).
- ⁷¹ Bruch, A., Fukazawa, A., Yamaguchi, E., Yamaguchi, S., Studer, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 12094–12098 (2011).
- ⁷² Fukawa, N., Osaka, T., Noguchi, K., Tanaka, K., *Org. Lett.* **12**, 1324–1327 (2010).
- ⁷³ Sawada, Y., Furumi, S., Takai, A., Takeuchi, M., Noguchi, K., Tanaka, K., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4080–4083 (2012).
- ⁷⁴ Nakano, K., Oyama, H., Nishimura, Y., Nakasako, S., Nozaki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 695–699 (2012).
- ⁷⁵ Nakano, K., Hidehira, Y., Takahashi, K., Hiyama, T., Nozaki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7136–7138 (2005).
- ⁷⁶ (a) Baumgartner, T., Neumann, T., Wirges, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6197–6201 (2004). (b) Dienes, Y., Durben, S., Kárpáti, T., Neumann, T., Englert, U., Nyulászi, L., Baumgartner, T., *Chem. Eur. J.* **13**, 7487–7500 (2007).

-
- ⁷⁷ Bai, D. R., Romero-Nieto, C., Baumgartner, T., *Dalton Trans.* **39**, 1250 (2010).
- ⁷⁸ Durben, S., Linder, T., Baumgartner, T., *New J. Chem.* **34**, 1585 (2010).
- ⁷⁹ Bai, D. R., Baumgartner, T., *Organomet.* **29**, 3289–3297 (2010).
- ⁸⁰ Gordon, T. J., Szabo, L. D., Linder, T., Berlinguette, C. P., Baumgartner, T., *C. R. Chimie* **13**, 971–979 (2010).
- ⁸¹ Romero-Nieto, C., Kamada, K., Cramb, D. T., Merino, S., Rodriguez-Lopez, J., Baumgartner, T., *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5225–5231 (2010).
- ⁸² He, G. S., Tan, L.-S., Zheng, Q., Prasad, P. N., *Chem. Rev.* **108**, 1245–1330 (2008).
- ⁸³ Stolar, M., Baumgartner, T., *New J. Chem.* **36**, 1153 (2012).
- ⁸⁴ Orthaber, A., Belaj, F., Pietschnig, R., *C. R. Chimie* **13**, 923–928 (2010).
- ⁸⁵ Huynh, H. V., He, X., Baumgartner, T., *Chem. Commun.* **49**, 4899–4901 (2013).
- ⁸⁶ Krüger, R. A., Gordon, T. J., Sutherland, T. C., Baumgartner, T., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **49**, 1201–1209 (2011).
- ⁸⁷ (a) Ren, Y., Kan, W. H., Henderson, M. A., Bomben, P. G., Berlinguette, C. P., Thangadurai, V., Baumgartner, T., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17014–17026 (2011). (b) Ren, Y., Baumgartner, T., *Inorg. Chem.* **51**, 2669–2678 (2012). (c) Ren, Y., Kan, W. H., Thangadurai, V., Baumgartner, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3964–3968 (2012).
- ⁸⁸ Ren, Y., Biegger, F., Baumgartner, T., *J. Phys. Chem. C* **117**, 4748–4758 (2013).
- ⁸⁹ Ren, Y., Baumgartner, T., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1328–1340 (2011).
- ⁹⁰ Romero-Nieto, C., Marcos, M., Merino, S., Barberá, J., Baumgartner, T., Rodríguez-López, J., *Adv. Func. Mater.* **21**, 4088–4099 (2011).
- ⁹¹ Chua, C. J., Ren, Y., Baumgartner, T., *Organomet.* **31**, 2425–2436 (2012).
- ⁹² Durben, S., Baumgartner, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 7948–7952 (2011).
- ⁹³ Su, H. C., Fadhel, O., Yang, C. J., Cho, T. Y., Fave, C., Hissler, M., Wu, C. C., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 983–995 (2006).
- ⁹⁴ He, X., Woo, A. Y. Y., Borau-Garcia, J., Baumgartner, T., *Chem. Eur. J.* **19**, 7620–7630 (2013).
- ⁹⁵ Chen, H., Delaunay, W., Li, J., Wang, Z., Bouit, P. A., Tondelier, D., Geffroy, B., Mathey, F., Duan, Z., Réau, R., Hissler, M., *Org. Lett.* **15**, 330–333 (2013).
- ⁹⁶ Matano, Y., Imahori, H., *Org. Biomol. Chem.* **7**, 1258 (2009).
- ⁹⁷ Tsuji, H., Sato, K., Ilies, L., Itoh, Y., Sato, Y., Nakamura, E., *Org. Lett.* **10**, 2263–2265 (2008).
- ⁹⁸ Yavari, K., Moussa, S., Ben Hassine, B., Retailleau, P., Voituriez, A., Marinetti, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6748–6752 (2012).
- ⁹⁹ Tsuji, H., Sato, K., Sato, Y., Nakamura, E., *Chem. Asian J.* **5**, 6, 1294 (2010).
- ¹⁰⁰ Hayashi, Y., Matano, Y., Suda, K., Kimura, Y., Nakao, Y., Imahori, H., *Chem. Eur. J.* **18**, 15972–15983 (2012).
- ¹⁰¹ Shi, Z., Ding, S., Cui, Y., Jiao, N., *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7895–7898 (2009).
- ¹⁰² Bouit, P. A., Escande, A., Szűcs, R., Szieberth, D., Lescop, C., Nyulászi, L., Hissler, M., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6524–6527 (2012).

Chapitre II

Modulation des propriétés physico-chimiques de systèmes π -conjugués organophosphorés *via* la variation de l'angle de torsion

Table des matières

I.	2,2'-biphosphole : un angle de torsion contrôlé.....	68
A.	Introduction	68
B.	Projet	71
C.	Synthèse	72
D.	Caractérisation	75
E.	Fabrication de dispositifs	85
1.	Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente organique (OLED)...	85
2.	Fabrication des diodes par dépôt en phase vapeur	89
II.	Les Polycycles Aromatiques Hydrocarbonés (PAHs) : un angle de torsion fixe	92
A.	Introduction	92
B.	Des systèmes organophosphorés rigides	95
C.	Projet	100
D.	Synthèse	101
E.	Résultats et discussions	107
III.	Conclusion.....	110

I. 2,2'-biphosphole : un angle de torsion contrôlé

A. Introduction

Les systèmes π conjugués organiques représentent une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs pouvant être utilisés dans l'électronique organique (OLEDs, OFETs, cellules photovoltaïques...). Cependant, chaque application a son propre cahier des charges que doit satisfaire le système π -conjugué pour être intégré dans un dispositif. Les propriétés intrinsèques des systèmes π sont fortement influencées par ses orbitales moléculaires et notamment par le niveau énergétique des orbitales frontières HO et BV. De plus, l'écart énergétique entre ces deux orbitales et leurs positions énergétiques sont des points clé, qu'il est important de pouvoir moduler en fonction de l'application recherchée. Par exemple, le contrôle de l'écart HO-BV, a été le centre d'intérêt de la chimie de synthèse des systèmes π conjugués fonctionnels pendant plus de 20 ans. La recherche d'un polymère ayant un écart énergétique nul formant un matériau intrinsèquement conducteur, soit un véritable métal organique, représentait le « Graal » de la chimie des systèmes π -conjugués. Cependant, l'utilisation des polymères et oligomères π conjugués comme semi-conducteurs dans les transistors organiques à effet de champs (OFETs), les diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) et les cellules photovoltaïques organiques (OPVCs) a introduit des changements majeurs dans la chimie de l'ingénierie de l'écart HO-BV. En plus d'un écart HO-BV contrôlé, les matériaux actifs pour des applications photoniques et électroniques doivent présenter des propriétés d'absorption et d'émission appropriées, des niveaux d'énergie de la HO et de la BV adéquates ainsi que des propriétés de transport de charges.¹

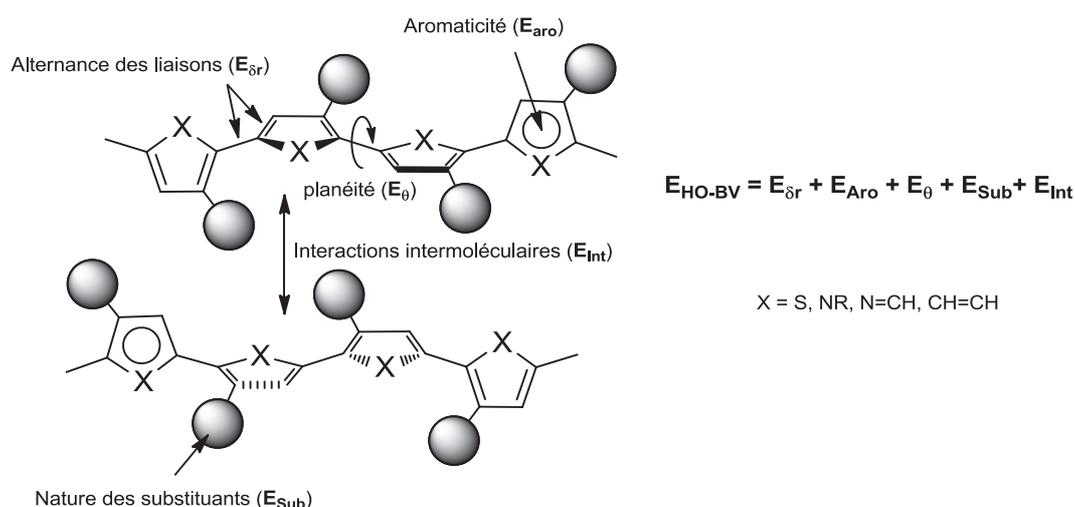


Figure 90: Facteurs structuraux influençant l'écart énergétique des orbitales frontières d'un système conjugué linéaire isolé.

Le chimiste de synthèse peut jouer sur différents facteurs structuraux (Figure 90) pour contrôler les niveaux énergétiques des orbitales HO, BV, et l'écart HO-BV d'un système π -conjugué.

Le degré d'alternance des longueurs de liaisons (δr), c'est-à-dire la différence entre la longueur moyenne des liaisons simples et doubles, renseigne sur la délocalisation effective dans les systèmes π -conjugués. Dans le cas des systèmes polyaromatiques, la présence d'une liaison simple entre deux cycles voisins peut conduire à un angle de torsion θ diminuant alors les recouvrements orbitaux des électrons π le long du squelette π -conjugué. De plus, plus l'énergie de résonance (E_{Aro}) d'un cycle aromatique est élevée plus les électrons π vont rester confinés au sein même de ce cycle, limitant ainsi la délocalisation électronique sur l'ensemble de la chaîne. Les effets électroniques mésomères et/ou inductifs inhérents au greffage de substituants (E_{Sub}) jouent également de façon significative sur les positions des niveaux HO et BV et donc sur la valeur de l'écart HO-BV (E_{HO-BV}). Des interactions entre chaînes conjuguées dans le matériau peuvent également contribuer à modifier d'un facteur E_{Int} la valeur de l'écart HO-BV.

Parmi les facteurs structuraux contrôlant l'écart énergétique des orbitales frontières, seul l'angle de torsion entre les unités π consécutives du système peut potentiellement varier de façon continue. Ceci permettrait une modulation progressive des propriétés depuis un système à faible écart HO-BV où les électrons sont fortement délocalisés ($\theta = 0^\circ$), à un système à écart HO-BV élevé où les électrons ne sont pas délocalisés ($\theta = 90^\circ$). Cependant, ce facteur structurel est probablement le plus difficile à faire varier de façon expérimentale.

Afin d'éviter la rotation des cycles, une rigidification du système conjugué peut être obtenue par l'introduction de liens covalents entre les unités élémentaires du système. Par exemple, l'application de cette approche au bithiophène, dithiényléthylène, ou terthiophène mène à des structures conjuguées complètement planes avec une diminution significative de l'écart HO-BV (Figure 91).¹

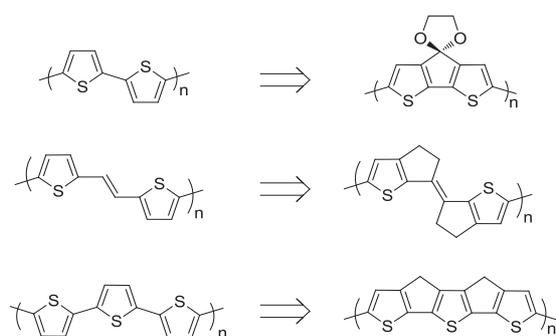


Figure 91: Rigidification de différents polythiophènes par chimie covalente.

La rigidification de ces systèmes augmente également leurs propriétés de luminescence en limitant les processus de désactivation non-radiatif. Cependant, ces composés sont obtenus après plusieurs étapes de synthèse.

D'autres approches concernent, par exemple, l'utilisation des liaisons hydrogènes² ou de la chimie de coordination (Figure 92).³

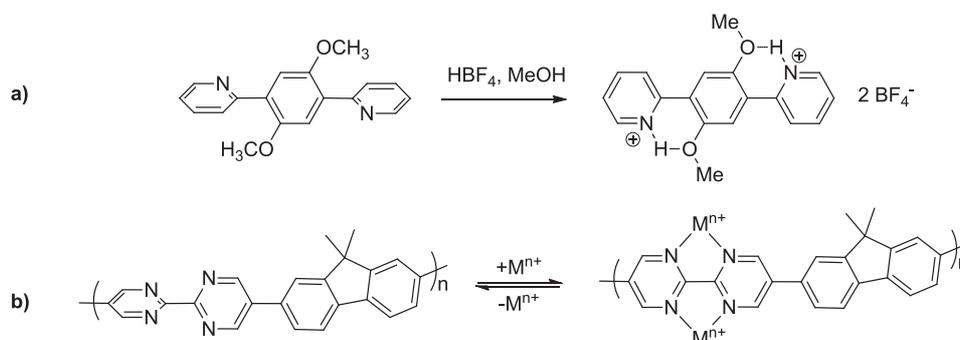


Figure 92: Exemples de rigidification de systèmes π par a) liaisons hydrogènes et b) chimie de coordination.

Ces méthodes permettent la rigidification rapide (souvent une seule étape) de l'ensemble de la structure qui, dans certains cas, est réversible. La rigidification s'accompagne dans tous les cas d'une diminution de l'écart HO-BV des systèmes et donc d'un déplacement bathochrome des maxima d'absorption des composés. Cependant, ces systèmes permettent uniquement de passer d'une première valeur de l'angle de torsion à une seconde mais, il n'y a pas encore de stratégie générale connue permettant de moduler cet angle de torsion en continu sur une large gamme.

Enfin, les performances d'un composant électronique organique dépendent non seulement des propriétés électroniques intrinsèques de la molécule ou du polymère π -conjugué (niveaux HO et BV ainsi que l'écart HO-BV) mais aussi de l'organisation moléculaire à l'état solide. Ainsi, l'existence ou non d'interactions intermoléculaires au sein d'un matériau et l'orientation des molécules par rapport à un substrat par exemple, vont conditionner les performances des composants électroniques. La modification de chacun des paramètres dans le but de moduler l'écart HO-BV des matériaux a motivé une ingénierie moléculaire créative des systèmes π en utilisant l'arsenal de la chimie organique. Cependant, cette approche requiert souvent plusieurs étapes de synthèse qui demandent beaucoup de temps, ce qui fait que des stratégies plus simples sont très recherchées afin de faciliter le contrôle de l'écart HO-BV des matériaux organiques.

Les travaux précédents du laboratoire ont permis de montrer que l'insertion d'un phosphore dans un système conjugué (Figure 93) permet de synthétiser des oligomères à faible

écart HO-BV, grâce (i) à la faible aromaticité du phosphole qui permet une meilleure délocalisation électronique le long du système π , et (ii) grâce à la présence d'un hétéroatome P réactif qui permet de moduler les propriétés physico-chimiques (longueurs d'onde d'absorption, d'émission, les propriétés redox, la stabilité thermique...) par modification chimique (oxydation, alkylation, coordination...) (Figure 93). Grâce à cette ingénierie, certaines molécules ont pu être utilisées comme émetteur dans des dispositifs de type OLEDs.^{4,5}

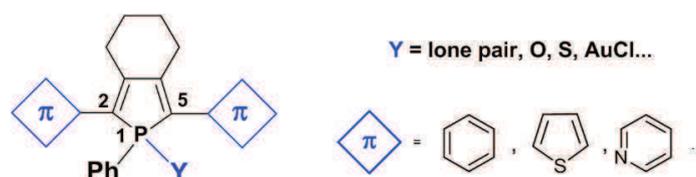


Figure 93: Insertion du phospholes dans les systèmes π conjugués.

En considérant les paramètres qui gouvernent l'écart HO-BV des systèmes π (Figure 90), le phosphole permet ainsi de jouer sur les deux facteurs structuraux E_{Aro} et E_{Sub} afin de moduler la valeur de l'écart HO-BV en fonction de l'application recherchée.

La chimie du phosphole va nous permettre également de moduler de façon continue l'angle de torsion. En effet, l'association de deux cycles phospholes va permettre de contrôler l'écart HO-BV pas à pas en utilisant une approche de type chimie covalente ou chimie de coordination.

B. Projet

Dans cette partie, nous décrivons l'exploitation de l'unité 2,2'-biphosphole comme brique moléculaire pour la synthèse de nouveaux systèmes organophosphorés conjugués permettant de contrôler l'écart HO-BV. La présence de deux hétéroatomes P permet une modulation fine de l'angle de torsion entre les deux hétérocycles phosphorés en combinant une approche de type chimie covalente et/ou de chimie de coordination.

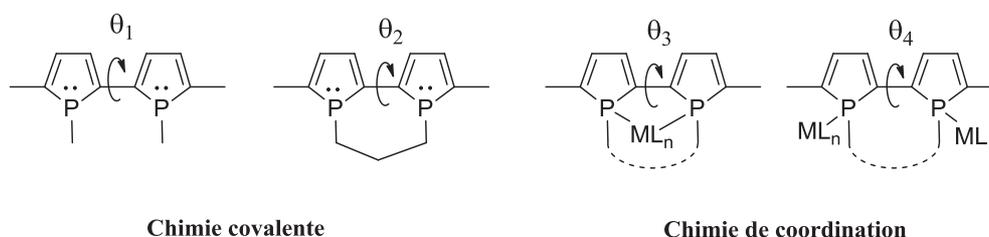


Figure 94: Modulation de l'angle de torsion (θ) par chimie de coordination et par chimie covalente.

Cette ingénierie moléculaire simple qui est impossible avec d'autres blocs moléculaires π conjugués (2,2'-bipyridine, le 2,2'-bithiophène, le 2,2'-bipyrrole, ou encore le 2,2'-bisilole,

etc...), permet de contrôler l'écart HO-BV des composés à travers deux approches différentes. En plus des substituants attachés sur l'atome de phosphore, nous allons faire varier les substituants sur les positions 5 et 5' (phényles, thiophènes, bithiophènes) afin de moduler la longueur du chemin de conjugaison π de nos systèmes.⁶

C. Synthèse

Les oligomères cibles **2a-c**, **3b,c** et **4b,c** (Figure 95) contenant une unité 2,2'-biphosphole ont été préparé à partir des 1-aryl-3,4-diméthylphospholes **1a-c** (Figure 95) en utilisant une stratégie de synthèse découverte par Mathey *et coll.*,⁷ et modifiée par Gouygou *et coll.* pour les dérivés possédant un pont carboné entre les atomes de phosphore **3b,c** (Figure 95).⁸ Ces dérivés ont été obtenus avec 50 % de rendement global.

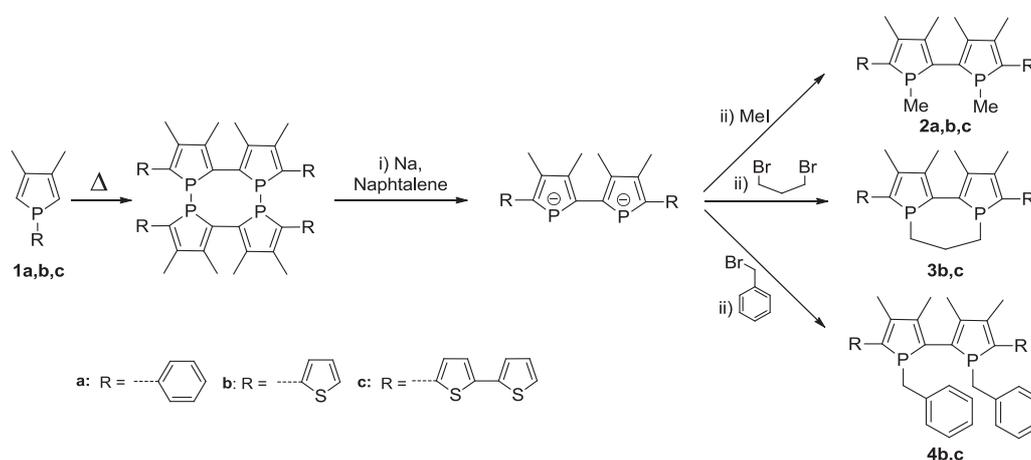


Figure 95: Synthèse des σ^3, λ^3 -biphospholes.

La première étape de synthèse consiste à thermolyser le 3,4-diméthylphosphole provoquant une série de déplacements sigmatropique [1,5] concertés avec deux étapes de déshydrogénations, en suivant le mécanisme réactionnel proposé par Mathey *et coll.* dans les années 90.^{7b} Suivant ce protocole, un tétramère de phosphole comportant deux liaisons phosphore-phosphore est obtenu. Ces liaisons phosphore-phosphore peuvent être facilement clivées en présence de sodium et de naphthalène afin d'obtenir le dianion phospholure permettant, par substitution nucléophile, d'insérer un grand nombre de substituants sur les atomes de phosphore. Nous avons choisi d'insérer, dans un premier temps, des groupements méthyles laissant les deux cycles phosphorés en libre rotation l'un par rapport à l'autre (oligomères **2a**, **2b** et **2c**, Figure 95). Dans un deuxième temps, l'insertion d'une chaîne C^3 entre les deux atomes de phosphore permet de rigidifier la structure en limitant la libre rotation entre les deux hétérocycles (oligomères **3b** et **3c**, Figure 95). Puis pour finir, nous avons réalisé

l'insertion de groupements benzyles stériquement encombrés qui pourraient permettre d'observer des interactions π *inter*- ou *intramoléculaires* (oligomères **4b** et **4c**, Figure 95).

La présence de la paire libre sur les atomes de phosphore nous permet de réaliser différentes réactions chimiques (oxydation, chimie de coordination) pour accéder à une diversité de structures présentant différents angles de torsion.

Les composés **2a-c** et **3a-c** ont d'abord été transformés en dithioxophospholes correspondant **5a-c/6a-c** dans le but d'obtenir des dérivés stables à l'air et facilement manipulable (Figure 97). La spectroscopie RMN ^{31}P de ces composés montre qu'ils existent en tant que mélange de stéréoisomères comme décrit dans la littérature des biphospholes.^{7,8} En effet, après fonctionnalisation de la paire libre des atomes de phosphore, ces dérivés présentent une chiralité axiale générée par le squelette biphosphole et une chiralité centrale due aux atomes de phosphore. Les $2^3 = 8$ stéréoisomères possibles sont représentés dans la Figure 96 en utilisant une projection de Newman le long de l'axe C-C de la liaison reliant les deux cycles phospholes.

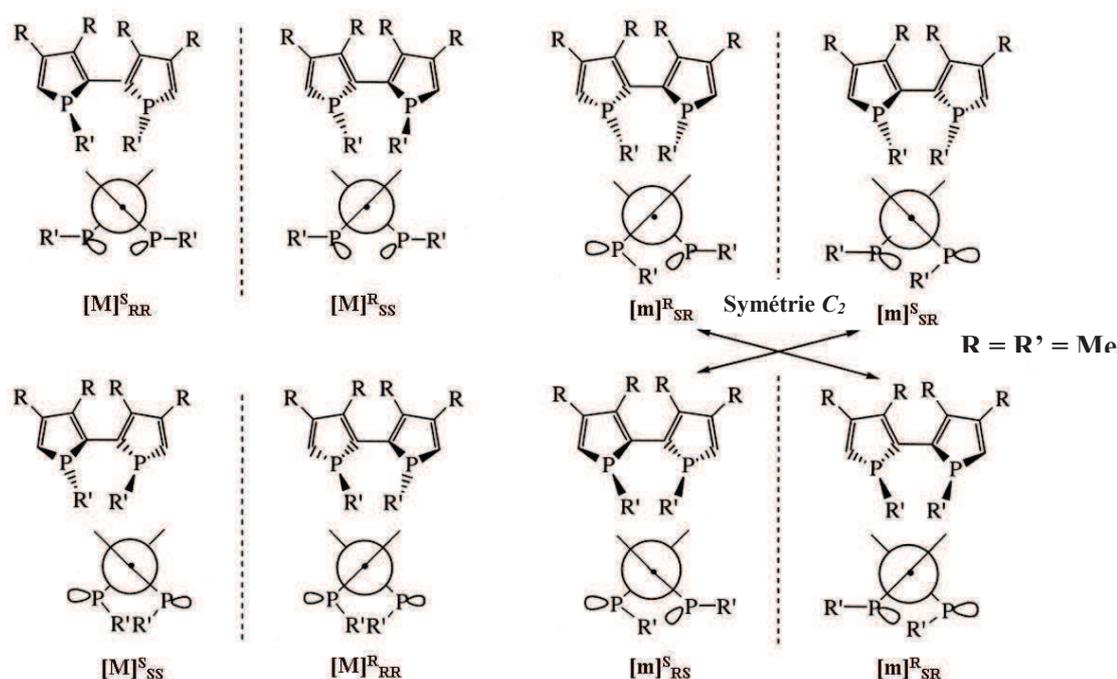


Figure 96: Les 2^3 stéréoisomères du 2,2'-biphosphole qui possèdent deux centres chiraux et une chiralité axiale. La chiralité axiale est notée en exposant et la chiralité centrale notée en indice.

Tout d'abord, grâce à la symétrie C_2 qu'il existe au sein de l'unité 2,2'-biphosphole, les analyses stéréochimiques démontrent qu'il n'existe que six stéréoisomères différents, correspondant à trois paires d'énantiomères. Gouygou *et coll.* ont montré qu'il existe les isomères minoritaires (**m**, Figure 96) où la configuration des atomes de phosphore est opposée et les isomères majoritaires (**M**, Figure 96) où la configuration des atomes de phosphore est identique. De plus, à cause de la libre rotation des cycles phosphole, il y a une conversion rapide

d'un isomère à l'autre en solution sur l'échelle de temps de la RMN, donnant uniquement un signal phosphore pour tous les isomères majoritaires, même à basse température (-70 °C). Ceci indique qu'une analyse RMN ^{31}P du mélange d'isomères présente un signal ^{31}P pour les isomères majoritaires et un signal ^{31}P pour les isomères minoritaires. En effet, deux signaux phosphores sont observables lors d'un suivi de manipulation par RMN ^{31}P brute mais uniquement les isomères majoritaires sont conservés après purification par chromatographie sur silice. Gouygou *et coll.* ont également montré que la cristallisation des 2,2'-biphospholes conduit à la résolution spontanée du mélange d'isomères pour donner une seule paire d'énantiomères ($[\text{M}]^{\text{SRR}} + [\text{M}]^{\text{RSS}}$, Figure 96). Cette résolution spontanée fera l'objet d'une discussion (ci-après) lors de la caractérisation des composés par diffraction des rayons X sur monocristaux.

Le processus d'oxydation avec de la fleur de soufre permet ainsi d'obtenir les isomères majoritaires purifiés par colonne chromatographique sur silice avec des rendements d'environ 60 %. Ces composés ont été caractérisés par spectrométrie de masse haute-résolution, analyse élémentaire, et spectroscopie RMN multi-noyaux (^1H , ^{13}C , ^{31}P).

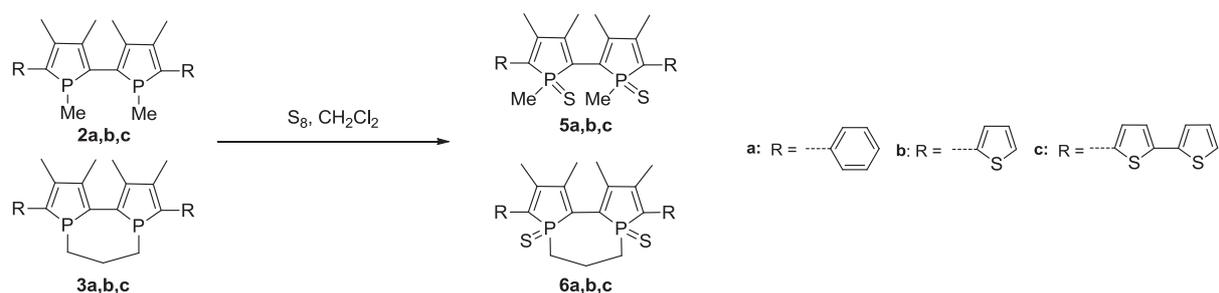
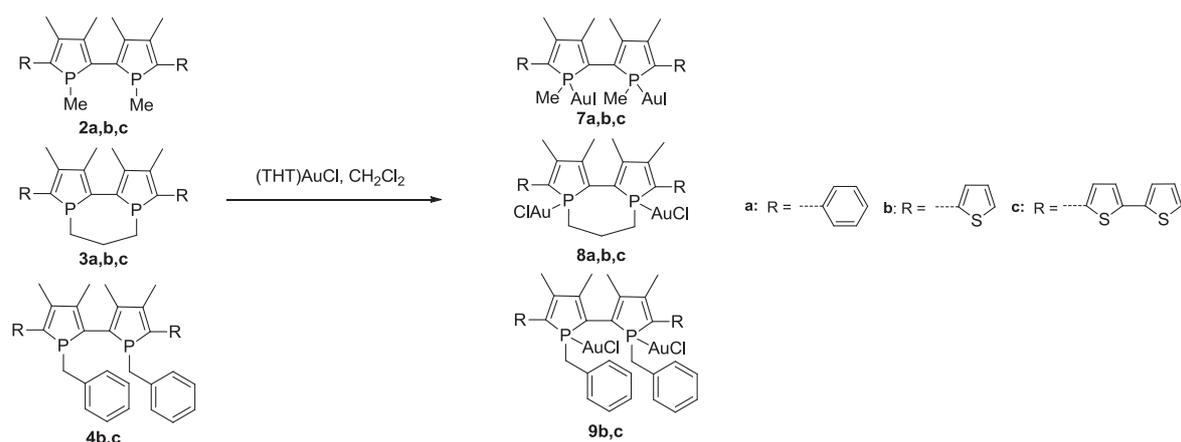


Figure 97: Oxydation au soufre des biphospholes.

Les biphospholes permettent une chimie de coordination riche, qui peut être, soit de nature $1\kappa\text{P}, 2\kappa\text{P}$, soit sous forme chélate. En présence d' Au^{I} , les unités phospholes se lient chacun à un atome d'or, permettant de former des complexes bimétalliques (**7a-c**, **8a-c** et **9b,c**, Figure 98).

Figure 98: synthèse des complexes d' Au^{I} .

En présence de Pd^{II} et Pt^{II} , l'unité biphosphore se comporte comme un ligand bidenté permettant de former des complexes monométalliques (**10a-c**, **11b**, **12a,b**, Figure 99).

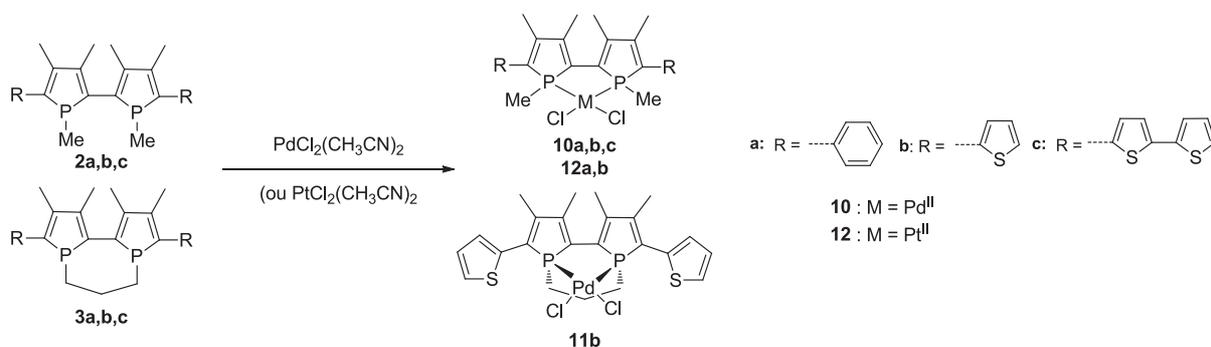


Figure 99: synthèse des complexes de palladium et de platine.

Il est à noter que tous les complexes d' Au^{I} et de Pd^{II} ne donnent qu'un seul signal en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ce qui montre que le processus de coordination est hautement diastéréosélectif.^{7,8} Les complexes de Pt^{II} obtenus (**12a** et **12b**, Figure 99) donnent également un seul signal sous forme d'un pseudo triplet ($J_{(\text{P-Pt})} = 4402 \text{ Hz}$) caractéristique des complexes de Pt^{II} à base de phosphore.⁹ Ces nouveaux complexes ont été caractérisés par spectrométrie de masse haute-résolution et analyses élémentaires. Leurs données de spectroscopie RMN sont en adéquation avec les complexes de phosphores connus⁴ et confirment la structure proposée.

D. Caractérisation

Dans le but d'évaluer l'impact de cette ingénierie moléculaire sur les propriétés physico-chimiques, nous avons étudiés, dans un premier temps, les propriétés optiques de tous ces composés dans CH_2Cl_2 avec une concentration de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Tous ces composés présentent une bande d'absorption intense dans la zone du visible qui est assignée à la transitions $\pi\text{-}\pi^*$ du

système π conjugué étendu. Des transitions de type transfert de charge (CT) de faibles intensités sont observées pour les complexes de $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{II}}$. Trois tendances sont notables : premièrement, comme observé avec les systèmes π conjugués à base de monophosphole, un déplacement bathochrome des maxima d'absorption (λ_{max}) est observé quand les groupements phényles aux positions 5 et 5' du composé **2a** sont remplacés respectivement par des groupements 2-thiényles (**2b** ; $\Delta\lambda_{\text{max}} = 22$ nm) et 5-(2,2'-bithiényl) (**2c** ; $\Delta\lambda_{\text{max}} = 61$ nm ; Figure 100). Ce déplacement bathochrome indique une délocalisation électronique plus importante pour les systèmes à base de thiophènes.

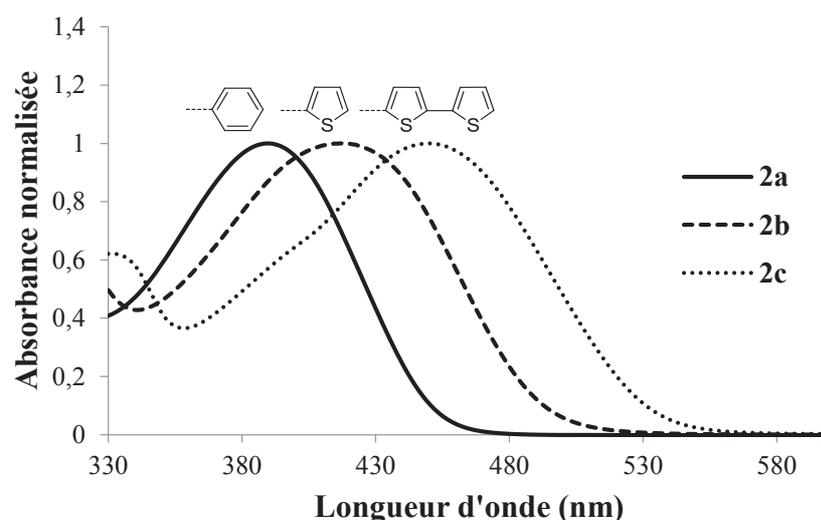


Figure 100: spectres d'absorption des biphosphole 2a-c.

Deuxièmement, l'oxydation des unités λ^3, σ^3 -biphosphole (**2a-c**) par du soufre donnant les composés **5** induit un déplacement hypsochrome (Tableau 2) des maxima d'absorption ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 16 - 20$ nm). Cette tendance est également visible à l'état solide mais l'effet est moins prononcé. Globalement, ce comportement est surprenant, car dans le cas des systèmes π conjugués à base de monophosphole, la tendance inverse est observée. Un déplacement bathochrome de 20 nm est généralement observé après thiooxydation du phosphole en solution et à l'état solide.⁴

Troisièmement, les complexes d' Au^{I} **7a-c** présentent un déplacement bathochrome des maxima et des seuils d'absorption ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 10 - 40$ nm, $\Delta\lambda_{\text{seuil}} = 11 - 43$ nm), donc une diminution des écarts HO-BV, comparé aux dérivés soufrés **5a-c** (Figure 101, Tableau 2). Ce résultat est inattendu car les complexes d' Au^{I} et les dérivés soufrés ne comportant qu'un cycle phosphole possèdent les mêmes écarts HO-BV.^{4a}

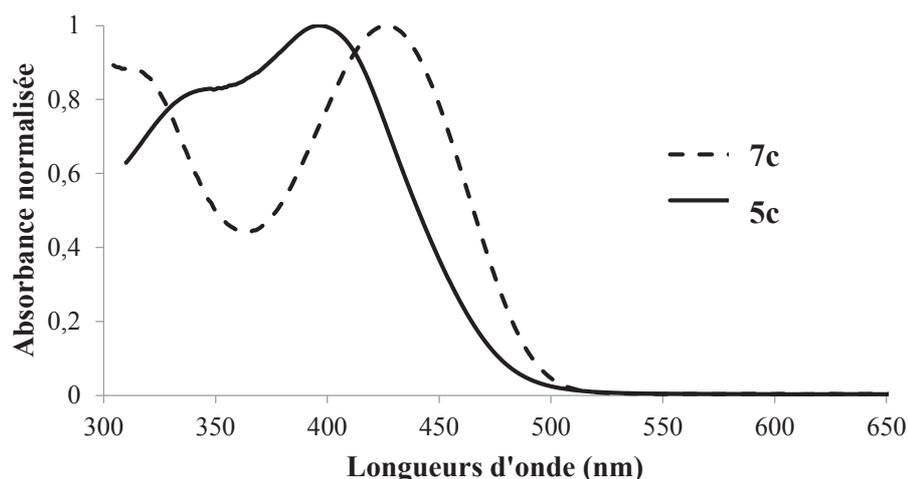


Figure 101: Spectres d'absorption normalisés des composés 5c et 7c.

Les tendances observées en spectroscopie UV-visible sont également observées lors de l'analyse des potentiels rédox (Tableau 2).

Tableau 2: Données des propriétés UV-vis et redox des composés 2a-c et 5a-c.

	Solution		Solide	Electrochimie			Angle de torsion (C β -C α -C α' -C β')	
	$\lambda_{\text{max}}/\lambda_{\text{seuil}}^{\text{a}}$ (nm)	Log ϵ		$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV) ^[c]	E_{pa}^{d} (V)	E_{pc}^{d} (V)		ΔE^{e} (V)
2a	389/449	4,0	2,77	-	-	-	-	
2b	411/491	4,1	2,53	400	-	-	-	
2c	450/534	4,1	2,33	440	-	-	-	
5a	370/435	3,9	2,86	-	+1,11	-2,20	2,91	81°
5b	396/480	4,1	2,59	417	+0,83	-2,00	2,56	82°
5c	434/520	4,5	2,39	440	+0,64	-1,99	2,36	51°
7a	386/444	4,1	2,80	-	+0,61	-2,00	2,31	51°
7b	426/494	4,2	2,51	435	+0,73	-1,91	2,16	55°
7c	471/563	4,4	2,21	480	+0,77	-1,45	1,85	53°

^a mesures réalisées en solution dans CH₂Cl₂. ^b mesures réalisées à l'état solide sous forme de pastilles de KBr. ^c $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1242,37/\lambda_{\text{seuil}}$. ^d valeurs des potentiels anodique et cathodique obtenus dans le CH₂Cl₂ (10⁻³ mol.L⁻¹) par rapport au couple ferrocène (fc/fc⁺). ^e $\Delta E = E_{\text{a}}(\text{seuil}) - E_{\text{c}}(\text{seuil})$.

Les études électrochimiques montrent que la nature des substituants aux positions 5 et 5' de l'unité biphosphole influencent les potentiels rédox. La série phényle présente des potentiels d'oxydation et de réduction plus élevés que les séries thiophènes et bithiophènes (Tableau 2). La variation des substituants sur l'atome de phosphore entraîne également des modifications des potentiels rédox. Trois comportements sont remarquables : premièrement, la série phényles

présente une forte diminution du potentiel anodique quand le soufre est remplacé par le fragment AuCl (**5a/7a** : $E_{pa} = +1,11/+ 0,61$ V, $\Delta E_{pa} = 0,50$ V). L'impact sur le potentiel cathodique est plus modéré, mais une diminution de la valeur absolue du potentiel est également observée (**5a/7a** : $E_{pc} = -2,20/-2,00$, $\Delta E_{pc} = 0,20$ V).

Deuxièmement, l'ajout d'Au^I conduit, pour la série thiophène, à une diminution équivalente des valeurs absolues des potentiels anodiques et cathodiques (**5b/7b** : $E_{pa} = +0,83/+ 0,73$ V, $\Delta E_{pa} = 0,10$ V), (**5b/7b** : $E_{pc} = -2,00/-1,91$, $\Delta E_{pc} = 0,09$ V).

Troisièmement, la série bithiophène présente une légère augmentation du potentiel anodique en remplaçant le soufre par l'Au^I (**5c/7c** : $E_{pa} = +0,64/+ 0,77$ V, $\Delta E_{pa} = 0,13$ V) mais une forte diminution de la valeur absolue du potentiel cathodique (**5c/7c** : $E_{pc} = -1,99/-1,45$, $\Delta E_{pc} = 0,54$ V).

Ces résultats montrent que chaque série réagit de manière différente mais globalement en remplaçant le soufre par de le fragment AuCl, l'écart HO-BV est réduit. Cette observation est en accord avec les propriétés optiques des composés. Ceci démontre que les unités phosphole et 2,2'-biphosphole apportent des propriétés physico-chimiques différentes lorsqu'elles sont insérées dans des systèmes π -conjugués.^{4a}

L'origine du comportement différent de l'unité biphosphole n'est pas simple à interpréter, car en plus de l'angle de torsion, la modification chimique du phosphore peut avoir un impact électronique sur l'écart HO-BV. Dans le but de mieux comprendre ces observations, les structures à l'état solide des dérivés soufrés **5a-c** et des complexes d'Au^I **7a-c** ont été étudiées. Des monocristaux de ces dérivés ont pu être obtenus par diffusion lente de vapeurs de pentane dans une solution saturée de dichlorométhane. Ces études de diffractions aux rayons X montrent dans tous les cas la présence d'un seul couple d'énantiomères. Les deux énantiomères obtenues sont dans tous les cas le couple $[M]^{SRR} + [M]^{RSS}$ en accord avec les résultats présentés par Gouygou *et coll.*⁸

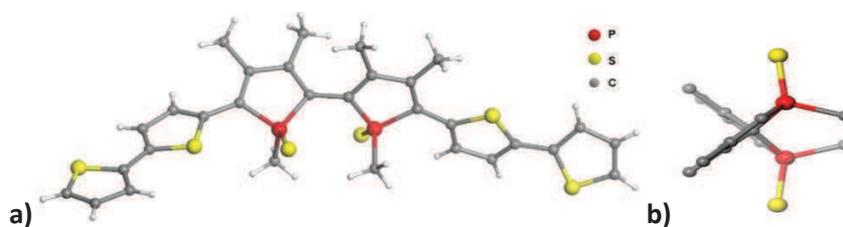


Figure 102: (a) structure aux rayons X du dérivé 5c. (b) vue de profil suivant l'axe C α -C α' .

Dans le cas des dérivés soufrés **5a-c**, les deux cycles phospholes sont en libre rotation l'un par rapport à l'autre. Afin de minimiser l'encombrement stérique venant à la fois de l'atome

de phosphore tétra-substitué mais également des groupements méthyles en position β , un angle de torsion élevé (**5a** : 81° ; **5b** : 82° ; **5c** : 51°) est observé dans ces composés. Cette conformation est probablement la même en solution car les mesures d'absorption réalisées dans le dichlorométhane ou en pastille de KBr (Tableau 2) montrent que les maxima d'absorption sont sensiblement similaires. Cette caractéristique structurale rend compte d'un écart HO-BV plutôt élevé pour des dérivés biphospholes soufrés.

Les complexes d' Au^{I} **7a-c** ont également été isolés sous forme d'un mélange racémique. Les différences notables de ces complexes vis-à-vis des dérivés soufrés s'explique par le fait que les deux atomes d' Au^{I} sont engagés dans une interaction aurophile (**7a** : $2,9889(2) \text{ \AA}$, **7b** : $3,050(4) \text{ \AA}$, **7c** : $3,077(3) \text{ \AA}$).

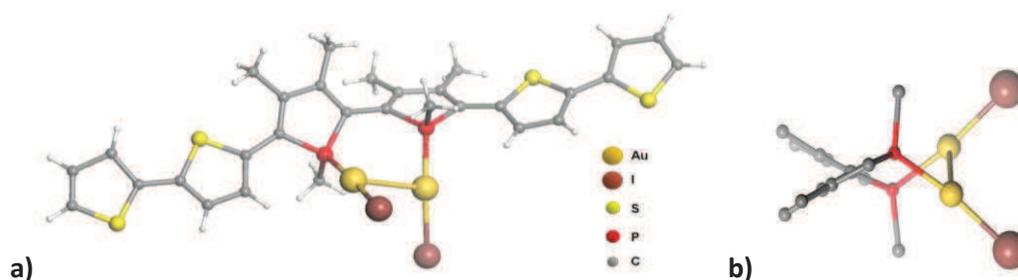


Figure 103: structure aux rayons X du dérivé **7c**. (b) vue de profil suivant l'axe $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha'$.

Cette interaction métalophile induit la formation d'un cycle à six $\text{C}_2\text{P}_2\text{Au}_2$ avec une conformation de type « chaise » déformée à cause des groupements méthyles encombrant et de la longueur de la liaison Au-Au. Il est très probable que ce cycle à six soit présent également en solution car (i) l'énergie de stabilisation associée à une interaction aurophile est d'environ 10 kcal.mol^{-1} , (ii) cette conformation, minimise la répulsion stérique entre les hétérocycles phosphorés, et (iii) les mesures d'absorption enregistrées en solution ou en pastille KBr présentent la même tendance (Tableau 2). La présence d'une interaction aurophile au sein de la structure bloque la rotation entre les cycles phospholes et la valeur de l'angle de torsion est maintenant fixe (**7a** : 51° ; **7b** : 55° ; **7c** : 54°). Ces angles sont plus faibles que ceux enregistrés pour la série des biphospholes soufrés, ce qui explique que la délocalisation électronique soit meilleure et que les écarts HO-BV soient plus faible. L'utilisation de la chimie de coordination pour contrôler l'angle de torsion illustre bien l'impact du cœur biphosphole sur les propriétés des systèmes π conjugués.

Dans le but de modifier encore l'angle de torsion entre les deux cycles phosphorés de l'unité biphosphole, son comportement bidente vis-à-vis du Pd^{II} et du Pt^{II} a été étudié (dérivés **10a-c** et **12a,b**). La structure aux rayons X du complexe **10a** révèle une géométrie carrée plan

du centre métallique avec formation d'un cycle à cinq C₂P₂Pd. Comme précédemment, le même couple d'énantiomères ([M]^S_{RR} + [M]^R_{SS}) est obtenu. La structure RX montre que ce comportement chélate, du fragment biphosphole, force les deux groupements méthyles portés par les phosphores à être en *trans* l'un par rapport à l'autre pour diminuer la gêne stérique. Ainsi, dans le but de satisfaire la géométrie carrée plan du centre métallique, le ligand biphosphole doit adopter une structure déformée courbée. La formation du cycle à cinq par coordination de l'ion Pd^{II} impose un grand angle de torsion entre les cycles phospholes ($\theta = 88^\circ$).

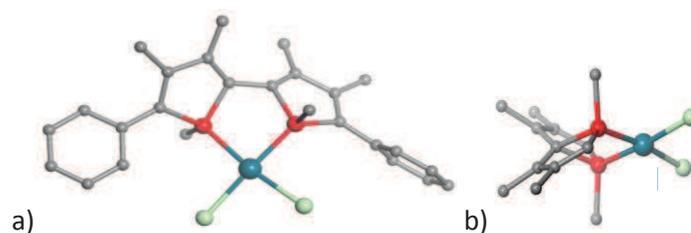


Figure 104: (a) structure aux rayons X du dérivé 10a. (b) vue de profil suivant l'axe C_α-C_{α'}.

La présence d'un angle de torsion important entre les deux cycles phospholes diminue la conjugaison et la transition π - π^* observée dans le spectre d'absorption, subit un effet hypsochrome comparée à celle des dérivés soufrés (par exemple, **5c/10c** : $\lambda_{\max} = 434/376$ nm, $\Delta\lambda_{\max} = 58$ nm, Tableau 2 et Tableau 3). Ce déplacement hypsochrome se retrouve également à l'état solide (Tableau 2 et Tableau 3).

Tableau 3: Données des propriétés UV-vis et redox des composés 10a-c et 12a,b.

	$\lambda_{\max}^a/\lambda_{\text{seuil}}$ (nm)	Log ϵ	λ_{\max}^b (nm)	E_g^{opt} (eV) ^c	E_{pa}^d (V)	E_{pc}^d (V)	ΔE^e (V)	Angle de torsion (C _β -C _α -C _{α'} -C _{β'})
10a	384/461	3,5	-	2,69	+1,18	-1,36	2,18	87°
10b	343/464	3,4	350	2,68	+0,91	-1,32	1,88	-
10c	376/474	4,5	385	2,62	+0,70	-1,91	2,32	-
12a	361/476	3,8	-	2,61	+1,20	-1,71	2,71	94°
12b	423/536	3,8	-	2,32	+0,94	-1,65	2,33	-

^a mesures réalisées en solution dans CH₂Cl₂. ^b mesures réalisées à l'état solide sous forme de pastilles de KBr. ^c $E_g^{\text{opt}} = 1242,37/\lambda_{\text{seuil}}$. ^d valeurs des potentiels anodique et cathodique obtenus dans le CH₂Cl₂ (10⁻³ mol.L⁻¹) par rapport au couple ferrocène (fc/fc⁺). ^e $\Delta E = E_a$ (seuil) - E_c (seuil).

Les complexes de Pt^{II} (**12a,b**) possèdent une géométrie similaire aux complexes de Pd^{II} (**10a-c**) qui augmente l'angle de torsion entre les deux cycles phospholes, responsable du déplacement hypsochrome de la transition π - π^* (par exemple, **5a/12a** : $\lambda_{\max} = 370/361$ nm,

$\Delta\lambda_{\max} = 9$ nm, Tableau 2 et Tableau 3). Ces résultats montrent que la transition $\pi-\pi^*$ se situe à plus faible longueur d'onde. Donc l'énergie nécessaire pour passer de l'orbitale π à l'orbitale π^* est plus importante. Cet écart $\pi-\pi^*$ plus grand, reflète bien une délocalisation électronique moins favorable le long du système π -conjugué. Cependant, il est à noter que les complexes de Pd^{II} et de Pt^{II} présentent une nouvelle bande d'absorption à de plus hautes longueurs d'onde dont la nature n'est pas encore connue (Figure 105).

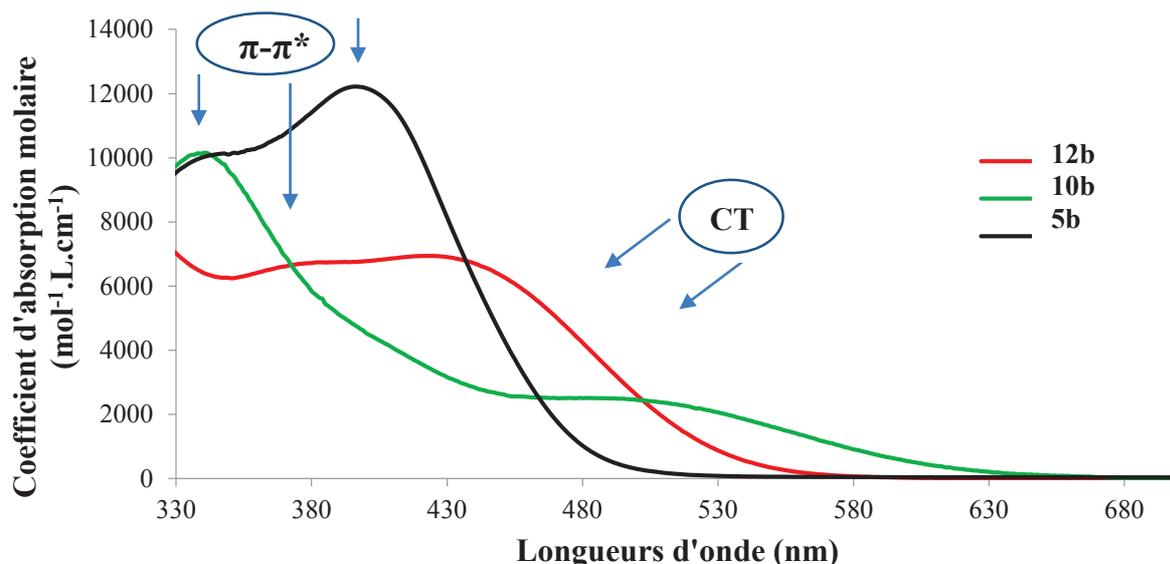


Figure 105: Spectre d'absorption des composés 5b, 10b et 12b.

D'après la littérature, il est connu que dans les spectres d'absorption des complexes de Pd^{II} et de Pt^{II} , des transferts de charges peuvent être présents.¹⁰ Afin de déterminer la nature exacte de ces transitions, des calculs théoriques seront nécessaires. Cependant notre étude se focalise sur la conjugaison électronique le long du système π -conjugué en fonction de l'angle de torsion entre les deux cycles phospholes. Nous nous intéresserons spécifiquement aux transitions de type $\pi-\pi^*$ pour avoir des informations sur la conjugaison effective au sein de nos systèmes.

Les études par voltammétrie cyclique sont en accord avec les propriétés optiques. Tout d'abord, les potentiels anodiques des complexes de Pd^{II} (**10a-c**) et de Pt^{II} (**12a,b**) sont très proches des potentiels anodiques observés pour les composés soufrés **5a-c** (par exemple, **5a/10a/12a** : $E_{\text{pa}} = +1,11/+1,18/+1,20$ V, Tableau 2 et Tableau 3). Par contre, les potentiels cathodiques présentent des valeurs absolues beaucoup plus faibles que les composés soufrés (par exemple, **5a/10a/12a** : $E_{\text{pc}} = -2,20/-1,36/-1,71$, $\Delta E_{\text{pc}} = 0,3 - 0,8$ V). Cette diminution des potentiels cathodiques reflète une diminution de l'écart HO-BV. Ceci pourrait expliquer que l'une ou l'autre des orbitales frontières soit localisée sur le cœur métallique causant une

diminution de l'écart HO-BV des composés. Or ces transferts de charges ne rendent pas comptes de la délocalisation électronique le long du système π qui est notre principale préoccupation. La voltammétrie cyclique ne permet donc pas, dans ce cas, de nous renseigner sur la délocalisation du système π .

Ces résultats montrent qu'il est possible d'exploiter la chimie de coordination du biphosphole pour contrôler l'angle de torsion en les cycles phospholes. Les complexes de Pd^{II} et de Pt^{II} présentent un angle proche de 90° qui est défavorable à une bonne délocalisation électronique. En effet, cette faible délocalisation est mise en évidence par les spectres d'absorption UV-visible des composés **10a-c** et **12a,b** qui présentent une transition π - π^* à plus haute énergie que les composés soufrés **5a-c**.

La présence de l'unité 2,2'-biphosphole dans un système π -conjugué permet d'avoir deux phosphores très proches l'un de l'autre. Ils peuvent, par exemple, être liés de façon covalente par un pont C₃. La présence de ce pont restreint la rotation de ce cycle mais cela ne modifie pas de manière dramatique les propriétés physico-chimiques. En remplaçant les substituants méthyles sur les atomes de phosphores par une chaîne alkyle pontante, il n'y a presque pas de différences sur les propriétés d'absorption entre les systèmes non-pontés (**5a-c**, Figure 97) ou pontés (**6b,c**, Figure 97). En effet, la structure à l'état solide du dérivé soufré **6c** (Figure 106) révèle un angle de torsion de 67 ° entre les deux cycles phosphorés, une valeur dans la gamme de celles enregistrées pour le dérivé non ponté **5c** (Figure 102). La résolution spontanée des stéréoisomères par cristallisation est toujours effective et la couple d'énantiomères obtenu est toujours le même pour toute la série ($[M]^{S_{RR}} + [M]^{R_{SS}}$).

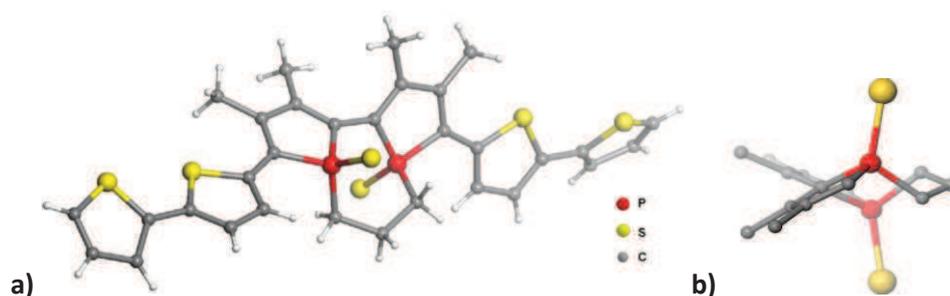


Figure 106: (a) structure aux rayons X du dérivé **6c**. (b) vue de profil suivant l'axe C_α-C_{α'}.

Les données (Tableau 4) montrent que la chaîne C₃ ne verrouille pas l'unité biphosphole avec une valeur précise de l'angle de torsion et qu'une certaine rotation autour de la liaison C_α-C_{α'} est toujours possible. Contrairement à ce qui a été observé pour la série des P-CH₃, les complexes d'Au^I (**8b,c** : $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}, 440 \text{ nm}$) présentent des maxima d'absorption similaires aux dérivés bithioxophospholes correspondant (**6b,c** : $\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}, 446 \text{ nm}$). Les

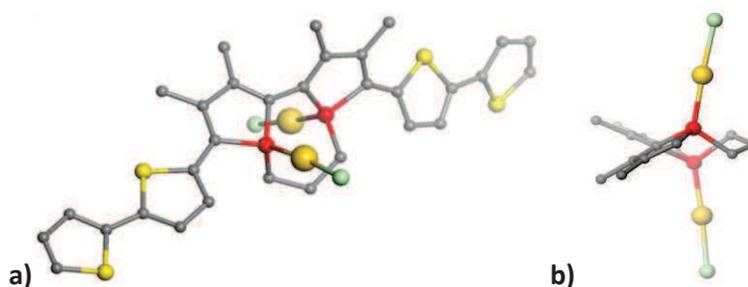
études de voltammétrie cyclique confirment que dans le cas des composés pontés par une chaîne C₃, il y a peu de différences entre les dérivés soufrés (**6b,c**) et les complexes d'Au^I (**8a-c**) car les potentiels d'oxydation (E_{pa}) et les potentiels de réduction (E_{pc}) enregistrés sont très proches (**6(8)c** : E_{pa} = +0,79(+0,84) V ; E_{pc} = -1,94(-1,88) V).

Tableau 4: Données des propriétés UV-vis et redox des composés 6b,c et 8a-c.

	$\lambda_{\max}^a/\lambda_{\text{seuil}}$ (nm)	Log ϵ	E _g ^{opt} (eV) ^b	E _{pa} ^c (V)	E _{pc} ^c (V)	ΔE^d (V)	Angle de torsion (C _β -C _α -C _{α'} -C _{β'})
6b	410/477	4,1	2,60	+0,93	-2,07	2,66	-
6c	446/521	4,3	2,38	+0,79	-1,94	2,43	67°
8a	358/435	4,0	2,99	+1,37	-2,08	3,12	-
8b	400/464	4,0	2,68	+1,09	-1,99	2,78	63°
8c	440/516	4,4	2,41	+0,84	-1,88	2,44	64°

^a mesures réalisées en solution dans CH₂Cl₂. ^b E_g^{opt} = 1242,37/λ_{seuil}. ^c valeurs des potentiels anodique et cathodique obtenus dans le CH₂Cl₂ (10⁻³ mol.L⁻¹) par rapport au couple ferrocène (fc/fc⁺). ^d ΔE = E_a (seuil) – E_c (seuil).

L'origine de la différence de comportement entre les séries pontées et non-pontées a été rationalisée en considérant les structures à l'état solide du complexe **8c** (Figure 107).

Figure 107: (a) structure aux rayons X du dérivé **8c**. (b) vue de profil suivant l'axe C_α-C_{α'}.

Dans ce mélange racémique, les deux ions Au^I sont en *trans* l'un par rapport à l'autre comme les atomes de soufres dans le cas du dérivé **6c** (Figure 106). Cependant la rotation restreinte des deux phospholes causée par la chaîne pontante empêche la formation de l'interaction aurophile observée précédemment dans la série des dérivés non-pontés. L'angle de torsion entre les deux cycles phosphole (65°) est donc contrôlé uniquement par la chaîne C₃ qui ne fixe pas l'angle mais induit une rotation restreinte. Par conséquent, les dérivés soufrés et les complexes d'Au^I présentent une structure à l'état solide identique et des maxima d'absorptions similaires.

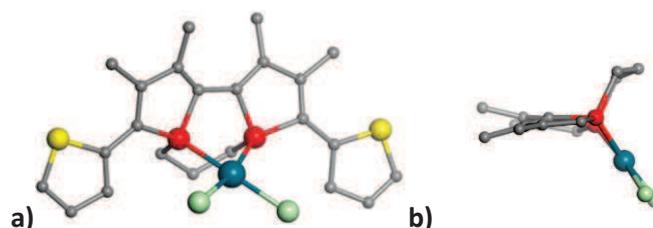
En considérant le complexe **11b** de Pd^{II} (Tableau 5), le maximum d'absorption subit un important déplacement bathochrome par rapport au composé soufré de référence **5b** (**11b/5b**, $\Delta\lambda_{\text{max}} = 70$ nm), caractéristique d'une diminution de l'écart HO-BV. Dans ce cas, les mesures électrochimiques du composé **11b** montrent qu'il s'oxyde et se réduit plus facilement que le composé soufré **5b** correspondant, entraînant une réduction de l'écart HO-BV. Cette diminution de l'écart HO-BV s'explique par une légère déstabilisation de la HO et une importante stabilisation de l'orbitale BV.

Tableau 5:Données des propriétés UV-vis et redox des composés 11b.

	$\lambda_{\text{max}}^a/\lambda_{\text{seuil}}$ (nm)	Log ϵ	E_g^{opt} (eV) ^b	E_{pa}^c (V)	E_{pc}^c (V)	ΔE^d (V)	Angle de torsion (C β -C α -C α' -C β')
11b	479/562	4,1	2,21	+0,76	-1,39	1,93	26 °

^a mesures réalisées en solution dans CH₂Cl₂. ^b $E_g^{\text{opt}} = 1242,37/\lambda_{\text{seuil}}$. ^c valeurs des potentiels anodique et cathodique obtenus dans le CH₂Cl₂ (10⁻³ mol.L⁻¹) par rapport au couple ferrocène (fc/fc⁺). ^d $\Delta E = E_a(\text{seuil}) - E_c(\text{seuil})$.

L'étude par diffraction des rayons X du dérivé **11b** (Figure 108) révèle un angle de torsion de 26 °, de loin le plus petit angle observé lors de cette étude. L'analyse de la structure montre que dans ce cas, dans le but de satisfaire la géométrie carrée plan du palladium, la molécule n'a pas d'autres choix que de basculer la chaîne C₃ en position *cis* par rapport aux deux phosphores afin de coordonner l'ion Pd²⁺. Ceci permet un double blocage de la rotation des deux phospholes et rigidifie fortement la structure. Ceci favorise une bonne délocalisation des électrons π sur tout le système conjugué et induit un déplacement bathochrome du maximum d'absorption.

Figure 108: (a) structure aux rayons X du dérivé 11b. (b) vue de profil suivant l'axe C α -C α' .

L'unité biphosphole est donc une brique moléculaire très prometteuse pour la modulation des écarts HO-BV des systèmes π car l'angle de torsion peut être contrôlé *via* la nature des substituants portés par les atomes de phosphore (pontant ou non) et en utilisant différents modes de coordination (donneur 1 κ P,2 κ P ou bidente). De plus, ces modifications de structures offrent deux modes de modulation différents : avec les substituants non pontant, les complexes d'Au^I ont l'écart HO-BV le plus faible et les complexes de Pd^{II} ont le plus élevé, alors qu'avec les

substituants pontant, les complexes de Pd^{II} présente un écart HO-BV bien plus faible que les complexes d'Au^I.

Toutes les modifications structurelles ont également un impact sur les propriétés d'émission des dérivés du 2,2'-biphosphole. Il est remarquable que seuls les composés qui possèdent la chaîne C₃ pontante soient émissifs. Ceci est probablement dû à la restriction de la déformation de la molécule entre l'état fondamental et l'état excité, qui favorise la désexcitation radiative. Ces propriétés d'émission ont été étudiées et comme attendu les maxima d'émission sont influencés par l'allongement du système π . En effet, si les phényles aux positions 5 et 5' de l'unité 2,2'-biphosphole sont remplacés par des unités thiophènes puis des 2,2'-bithiophènes, un déplacement bathochrome est observé (Tableau 6).

Tableau 6: Propriétés de luminescence à l'état solide et en solution des composés 6b,c et 8a-c.

	Solution ^a		Solide ^b	
	λ_{em} (nm)	Φ_{fluo}	λ_{em} (nm)	Φ_{fluo}
6b	534	2 %	558	2 %
6c	580	2 %	608	5 %
8a	490	1 %	488	< 1 %
8b	545	7 %	540	< 1 %
8c	574	3 %	594	< 1 %

^a Mesures et rendements quantique réalisés en solution dans CH₂Cl₂ (C = 10⁻⁵ mol⁻¹.L.cm⁻¹) par rapport à la fluorescéine. ^b Mesures et rendements quantiques réalisés dans une sphère d'intégration.

Il est également remarquable que l'émission des systèmes est similaire en solution et à l'état solide indiquant que la structure moléculaire proposée reste identique. Ceci valide le fait de s'appuyer sur les structures obtenues par diffraction des rayons X pour expliquer ce qui se passe en solution.

E. Fabrication de dispositifs

1. Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente organique (OLED)

Une diode électroluminescente organique simple couche est un dispositif électronique dans lequel un matériau organique est inséré entre deux électrodes. La mise sous tension du dispositif génère de la lumière. Dans le cas d'une OLED monocouche (Figure 109) le matériau organique doit permettre (1) l'injection des charges, (2) le transport, (3) la recombinaison et (4) l'émission de lumière.

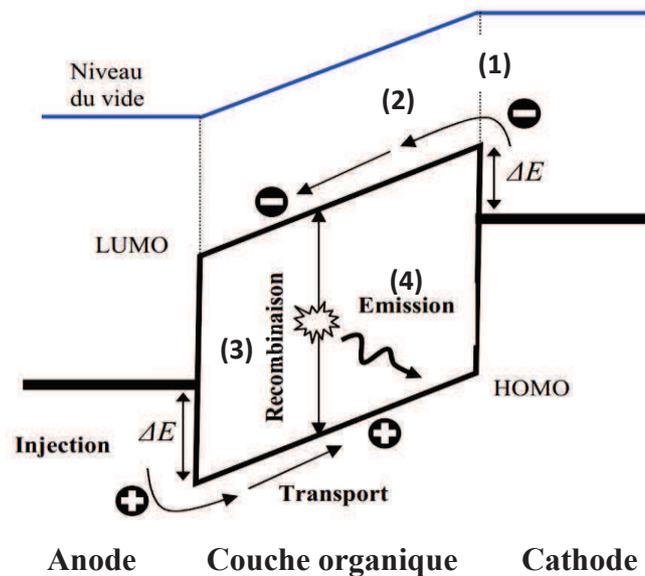


Figure 109: Schéma de principe de fonctionnement d'OLED monocouche sous tension.

La première étape nécessaire pour aboutir à l'émission de lumière dans les OLEDs est l'injection des charges électriques depuis les électrodes. L'injection consiste à attirer des charges depuis les électrodes vers le matériau organique sous l'effet d'un champ électrique. Les charges sont : des électrons injectés depuis la cathode et des trous injectés depuis l'anode. Dans chacun des cas, les charges doivent franchir une barrière d'énergie non négligeable formée par l'interface « électrode métallique/couche organique ».

Le transport des charges fait intervenir plusieurs phénomènes, tels que le modèle du saut (ou « Hopping ») et la mobilité de charges intramoléculaire le long du système π -conjugué. Le mécanisme de saut se traduit par la capacité des charges à « sauter » entre deux molécules voisines. La mobilité des charges au sein des semi-conducteurs dépend à la fois de la température et du champ électrique. Il faut noter que la mobilité des trous est très souvent supérieure à celle des électrons dans les semi-conducteurs organiques. Ce déséquilibre rend les diodes monocouches peu viables, donc peu intéressantes pour des applications industrielles. Pour pallier à ce problème, des diodes multicouches ont été développées. En effet, l'insertion de couches supplémentaires entre les électrodes et le matériau actifs permettent d'améliorer l'injection de charges, la mobilité des charges mais également le confinement des charges dans le matériau actifs afin d'améliorer l'efficacité des dispositifs.

L'exciton formé lors de la recombinaison peut exister sous deux formes, singulet ou triplet. La proportion singulet/triplet, de tous les excitons formés est généralement de 25 % pour l'état singulet et 75 % pour l'état triplet. Ces valeurs sont des valeurs statistiques qui peuvent varier en fonction de la température et du champ magnétique appliqué comme l'ont étudié Adachi/Baldo et *coll.* avec notamment le processus d'annihilation triplet-triplet.¹¹

La désactivation d'un état singulet s'accompagne d'une émission de lumière appelée fluorescence, caractérisée par une durée de vie courte (de l'ordre de la nanoseconde). La désactivation d'un état triplet est une transition interdite car impose un changement de spin et n'aboutit pas, de manière générale, à une émission lumineuse dans le cas des molécules organiques à température ambiante. Cela limite le rendement quantique de luminescence à 25 % pour les composés fluorescents. En revanche, dans le cas des métaux de transition, l'effet d'atome lourd permet des croisements inter-systèmes rapides et peut alors aboutir à une désexcitation radiative à partir de l'état triplet, appelé phosphorescence, avec des durées de vie longues (de la microseconde à la milliseconde). Théoriquement des rendements quantiques de luminescence de 100 % peuvent alors être obtenus.

Le rendement quantique interne d'une OLED fluorescente est défini par la relation suivante :

$$\eta_{int} = \frac{N_{photons\ émis\ internes}}{N_{charges\ injectées}} = \beta \cdot \rho \cdot \eta_{PL}$$

Où $N_{photons\ émis\ internes}$ représente le nombre total de photons émis à l'intérieur de la diode, $N_{charges\ injectées}$ le nombre de trous ou d'électrons injectés, β est le rendement de recombinaison, c'est-à-dire le rendement de formation des excitons, ρ est le nombre d'excitons susceptibles d'émettre de la lumière ($\rho=0.25$ pour les fluorescents (seuls les singulets émettent de la lumière) et $\rho=1$ pour les phosphorescents (les singulets et les triplets émettent)) et η_{PL} est le rendement quantique de photoluminescence.

Dans la pratique, ce rendement est difficilement accessible car les indices de réfraction des matériaux et substrats utilisés sont très différents, rendant l'estimation de la lumière émise peu aisée. C'est pourquoi un rendement quantique externe (EQE) est défini. Il est déterminé par un coefficient d'extraction de la lumière et par le rendement quantique interne, tel que :

$$\eta_{EQE} = \eta_{int} \cdot \eta_{extraction} = \beta \cdot \rho \cdot \eta_{PL} \cdot \eta_{extraction}$$

Où les paramètres sont définis comme précédemment et $\eta_{extraction}$ est le coefficient d'extraction. Cette valeur est proche de 0.2 pour les substrats en verre, indiquant que 80 % de la lumière produite est perdue. Dans le cas des molécules organiques fluorescentes $\rho = 0.25$ (émission de lumière par les singulets seuls), ce qui veut dire que pour un matériau ayant un rendement de photoluminescence de 100 % ($\eta_{PL} = 1$) et un rendement de recombinaison de 100 % ($\beta = 1$), le rendement quantique externe (EQE) sera de 5 % au maximum. Pour les composés phosphorescents, l'EQE maximal peut atteindre 20 %.

Les performances des diodes électroluminescentes peuvent être caractérisées par les courbes $I-V-L$ courant-tension-luminance.¹² Le tracé des courbes caractéristiques $I-V-L$ est obtenu *via* l'application d'une tension croissante aux bornes du dispositif et du relevé ponctuel du courant traversant la diode et de l'intensité de la lumière produite. Ces mesures permettent d'évaluer et de relier les propriétés électriques aux propriétés optiques du dispositif.

Contrairement à la luminance qui est une mesure directionnelle, le rendement quantique externe est une mesure de la lumière émise par la diode dans toutes les directions. Une façon simple d'évaluer ce paramètre consiste à enfermer le dispositif dans une sphère d'intégration qui permet de rediriger l'ensemble de la lumière émise vers un photodétecteur couplé à un spectromètre afin de mesurer son intensité et ses propriétés spectrales.

La lumière artificielle émise par un dispositif est généralement évaluée *via* sa puissance lumineuse, mesurée en lumen (lm), perçue par l'œil humain. Connaissant les paramètres électriques du dispositif, on peut en calculer l'« efficacité lumineuse » qui est le rapport entre la puissance lumineuse émise par la diode dans une direction donnée et pour une tension donnée par la puissance électrique requise pour atteindre cette tension souhaitée. Ce paramètre est utilisé pour décrire la consommation du dispositif et est mesuré en lumen par watt (lm/W).

La caractérisation de la couleur d'une source de lumière est réalisée au moyen d'un diagramme de chromaticité du Comité International de l'Eclairage (CIE) (Figure 110). Les couleurs primaires pures y sont disposées sur la courbe périphérique de l'espace tandis que les couleurs issues de mélanges (tel que le blanc) sont placées à l'intérieur du diagramme. À partir d'un spectre optique, il est possible de déterminer les coordonnées chromatiques (x,y) d'une source et d'en repérer la couleur sur ce diagramme. Il faut noter que le blanc pur est situé aux coordonnées chromatiques $x = 0.33$ et $y = 0.33$.

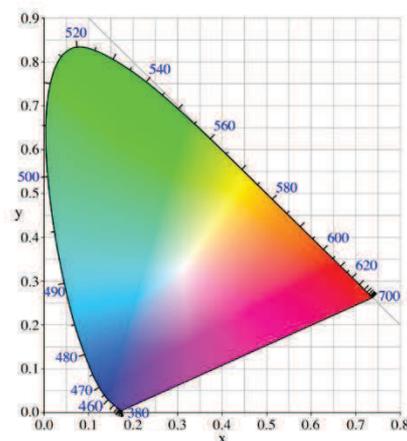


Figure 110: Diagramme de chromaticité utilisé par le CIE depuis 1931.

2. Fabrication des diodes par dépôt en phase vapeur

Nos systèmes π conjugués à base de biphosphole présentent les propriétés requises pour être insérés en tant que matériaux au sein de dispositifs optoélectroniques. L'étude de ces systèmes a donc été complétée par la fabrication de dispositifs OLEDs.

Les diodes multicouches sont réalisées par évaporation sous vide (Figure 111). La structure commune de tous les dispositifs réalisés est la suivante : une fine couche (10 nm) de phthalocyanine de cuivre (CuPc) est utilisée en tant qu'injecteur de trous (HIL) et 50 nm de N,N'-diphényl-N,N'-bis(1-naphthylphenyl)-1,1'-biphenyl-4-4'-diamine (α -NPB) comme transporteur de trous (HTL). La couche émettrice est constituée d'un film de 15 nm de dérivés biphospholes ou de la matrice DPVBi dopée avec des dérivés biphospholes. La couche dopée est obtenue par co-évaporation de deux composés et le taux de dopage est contrôlé par modulation de la vitesse d'évaporation de chaque matériau. Une couche de 35 nm de DPVBi pure est utilisée pour améliorer le transport des électrons et l'interface avec la couche active. Une fine couche d'Alq₃ (10 nm) est utilisée comme transporteur d'électron (ETL). Finalement, une cathode constituée de 1.2 nm de LiF sur 100 nm d'Al est déposée sur l'empilement des matériaux organiques. Le dispositif complet est fabriqué en une seule fois sans casser le vide. La surface active des dispositifs définie par le recouvrement de l'anode ITO avec la cathode métallique est de 0.3 cm².

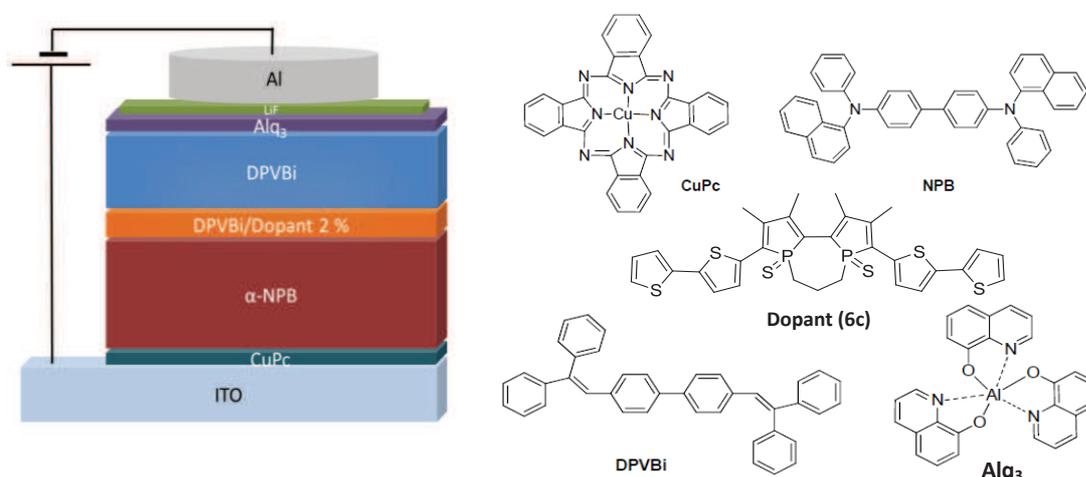


Figure 111: structure multicouche des dispositifs OLED et structures chimiques des composants.

Les études de luminescence du composé **6c** (Figure 111) présente une bande d'émission centrée à $\lambda_{\text{max}} = 580$ nm ($\Phi = 2$ %, par rapport à la fluorescéine, Tableau 6). De façon intéressante, cette émission dans la zone de la couleur orange est la couleur complémentaire du bleu de la matrice DPVBi. Cette propriété a permis d'utiliser le composé **6c** comme dopant de

la matrice bleue dans le but de réaliser des dispositifs de diodes blanche organiques électroluminescentes (WOLEDs).

Tableau 7: Caractéristiques des différentes diodes réalisées

Diodes	A	B	C
Dérivés 6c	0%	2,2%	100%
EQE (%)	2,4	0,5	0,6
Efficacité lumineuse ^a (lm/W)	0,9	0,31	0,33
Luminance ^a (cd/m ²)	663	189	188
V _s (V)	5,7	5,1	5,1
Coordonnées chromatiques (x ; y)	0,17 ; 0,15	0,34 ; 0,34	0,56 ; 0,43
Illustrations des dispositifs			

^a Mesuré à 20 mA/cm².

Le Tableau 7 présente les performances des diodes. La diode **A** est la référence avec la matrice DPVBi seule, permettant par comparaison, de comprendre l'impact du dopage de la couche émettrice. La diode **C** représente le dispositif avec la couche émettrice construite avec le composé **6c** uniquement. La diode **B** est le dispositif dans lequel la couche émettrice est constituée de la matrice bleue (DPVBi) dopée à 2,2 % avec le composé **6c**. Il est remarquable qu'après le dopage du DPVBi, le dispositif **B** tend à présenter les mêmes caractéristiques que la diode **C** dont la couche émettrice est constituée uniquement du composé **6c**. Les coordonnées chromatiques de la diode **B** ($x = 0,34$ et $y = 0,34$) montrent bien que le dopage de la matrice bleue par l'émetteur organophosphoré permet de fabriquer un dispositif émettant du blanc.

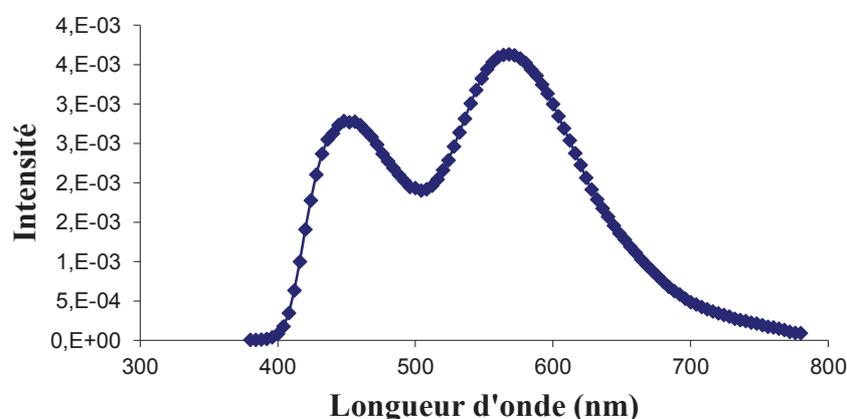


Figure 112: Radiance spectrale de la diode B dopée à 2,2 % en **6c**.

La Figure 112 représente le spectre d'émission de la diode **B**. Ce spectre est constitué de deux bandes d'émission : la première centrée à 448 nm représente la bande d'émission de la matrice bleue, le DPVBi alors que la deuxième bande d'émission centrée à 564 nm représente l'émission du composé **6c**. L'émission globale couvre bien le spectre du visible en allant de 400 nm à 750 nm donnant une émission de couleur blanche.

En ce qui concerne la stabilité de la diode **B**, les courbes I-V-L (Figure 113) présentent l'évolution des trois caractéristiques : l'efficacité lumineuse (lm/W), la luminance (cd/m²) et l'intensité lumineuse (cd/A) en fonction de la densité de courant.

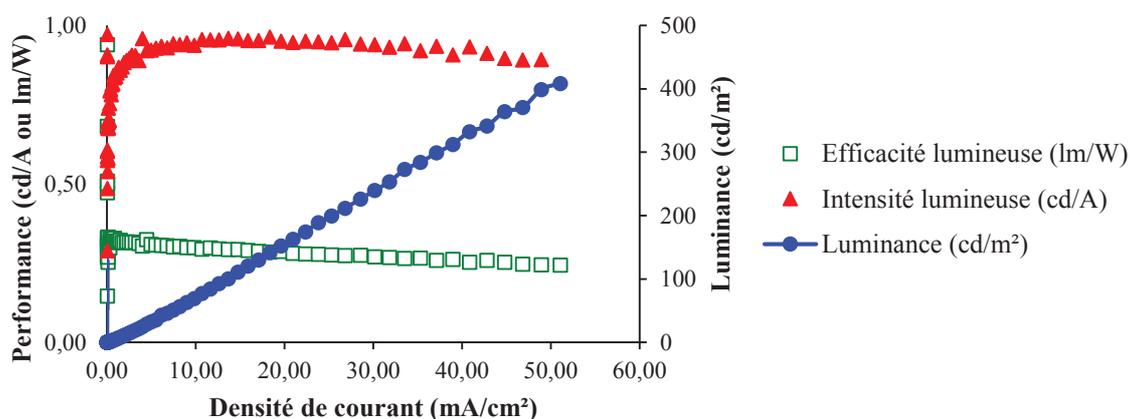


Figure 113: Courbes I-V-L de la diode B.

De façon intéressante, la diode **B** est stable vis-à-vis de l'augmentation de courant. En effet, les courbes d'intensité et d'efficacité lumineuse conservent une valeur constante jusqu'à une densité de courant allant jusqu'à 50 mA/cm². De plus, la courbe de luminance augmente de façon rectiligne en fonction de l'augmentation de la densité de courant. Les performances de la diode **B** sont donc stables face à l'augmentation de courant au sein du dispositif.

Pour conclure, l'exploitation des propriétés spécifiques de la brique moléculaire 2,2'-biphosphole permet le contrôle de l'angle de torsion au sein d'un système π conjugué. Le fait que ces nouveaux systèmes conjugués puissent être utilisés comme matériaux dans des dispositifs optoélectroniques apporte des perspectives intéressantes pour le développement de nouveaux matériaux pour l'électronique organique.

II. Les Polycycles Aromatiques Hydrocarbonés (PAHs) : un angle de torsion fixe

A. Introduction

La deuxième partie de ce chapitre, concerne toujours la modulation des systèmes π conjugués, mais l'approche concerne la recherche de structures coplanaires, rigides, où l'angle dièdre entre les unités des systèmes est nul, et où la délocalisation des électrons π peut être maximale. La rigidification des structures s'accompagne généralement d'une amélioration des propriétés de luminescence en solution (rendements quantiques, structuration des bandes d'émission...), et d'une augmentation de la mobilité de charge (empilement π favorisé).¹³

Ces dernières années, l'intérêt croissant pour ce type de structures a mené à la synthèse d'un grand nombre de molécules intéressantes telles que les oligo- ou poly(*p*-phénylène)s¹⁴ pontés par des carbones ou des hétéroatomes,¹⁵ ou encore les polyacènes et hétéroacènes (Figure 114).¹⁶

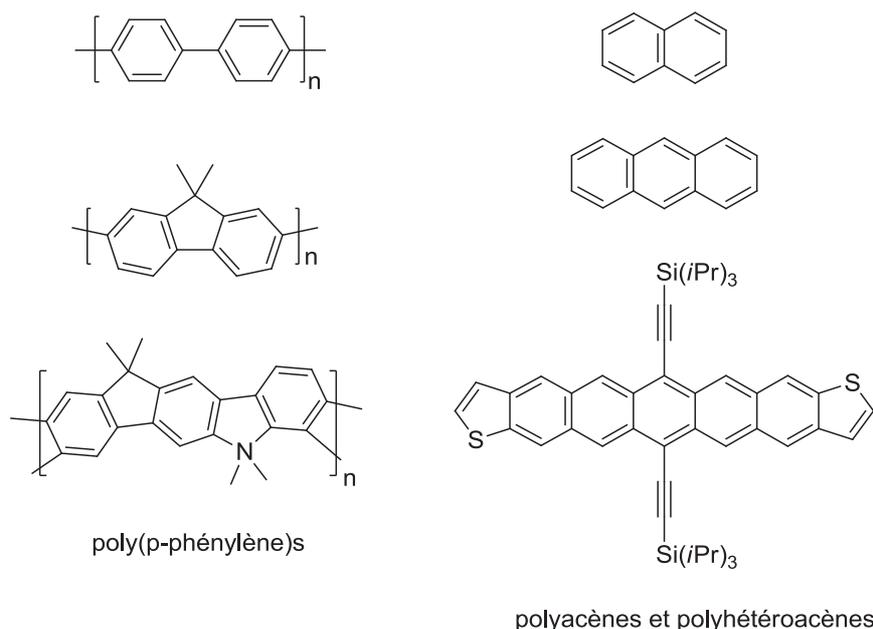


Figure 114: Exemples de structure de poly(*p*-phénylène)s et de polyacènes.

Dans la même optique, l'attention de la communauté scientifique a dernièrement été concentrée sur les superbenzènes (ou benzocoronènes) qui sont des structures dites bidimensionnel qui peuvent être vues comme des fragments de feuille de graphène, une monocouche 2D composée d'atomes de carbone hybridés sp^2 (Figure 115).¹⁷

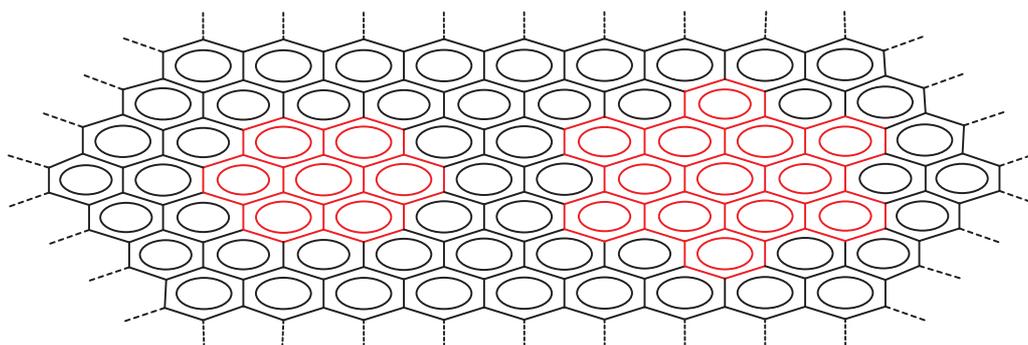
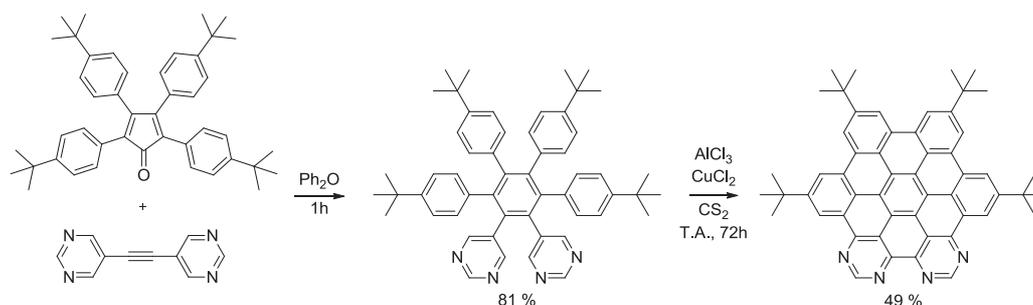


Figure 115: Une feuille de graphène.

Ces (macro)molécules présentent des propriétés structurales et électroniques uniques telles qu'une haute conductivité, un transport de charge balistique et un assemblage par empilement π favorisé. Ce matériau atypique découvert en 2004 par Geim/Novoselov *et coll.* (Prix Nobel de Physique en 2010)¹⁸ semble très prometteur pour des applications en électronique moléculaire.

L'insertion d'un hétéroatome dans ces structures ouvre la porte à de nouvelles propriétés liées à la nature de l'élément mais reste un challenge de taille. Des PAHs fonctionnalisés par des atomes d'azote ou des motifs thiophènes ont déjà été décrits dans la littérature.

Par exemple, l'insertion d'atomes d'azote dans le squelette carbonée C-sp² a été publiée par Draper *et coll.*¹⁹ La synthèse de ces PAHs est basée sur une cycloaddition [2+4] de type Diels-Alder suivie d'une réaction de Scholl²⁰ comme représenté sur la Figure 116.

Figure 116: Synthèse d'hétérosuperbenzène par Draper *et coll.*

Cette stratégie de synthèse est la plus répandue dans le domaine des systèmes polycycles aromatiques hydrocarbonés. La réaction de Scholl permettant la rigidification finale de la structure est la méthode la plus polyvalente car elle fonctionne sur un grand nombre de sous-structures différentes et peut s'effectuer en présence de différents acides de Lewis et oxydants. L'insertion des atomes d'azote apporte de nouvelles propriétés à la molécule comme une meilleure affinité électronique et donne accès à la chimie de coordination en tant que ligand fonctionnel.

Müllen *et coll.* ont inséré des hétéroatomes chargés dans les PAHs afin d'améliorer la solubilité mais aussi de moduler les propriétés des dérivés en fonction de la nature de l'hétéroatome.²¹ La synthèse se déroule en 4 ou 5 étapes, suivant l'hétéroatome choisi (Figure 117).

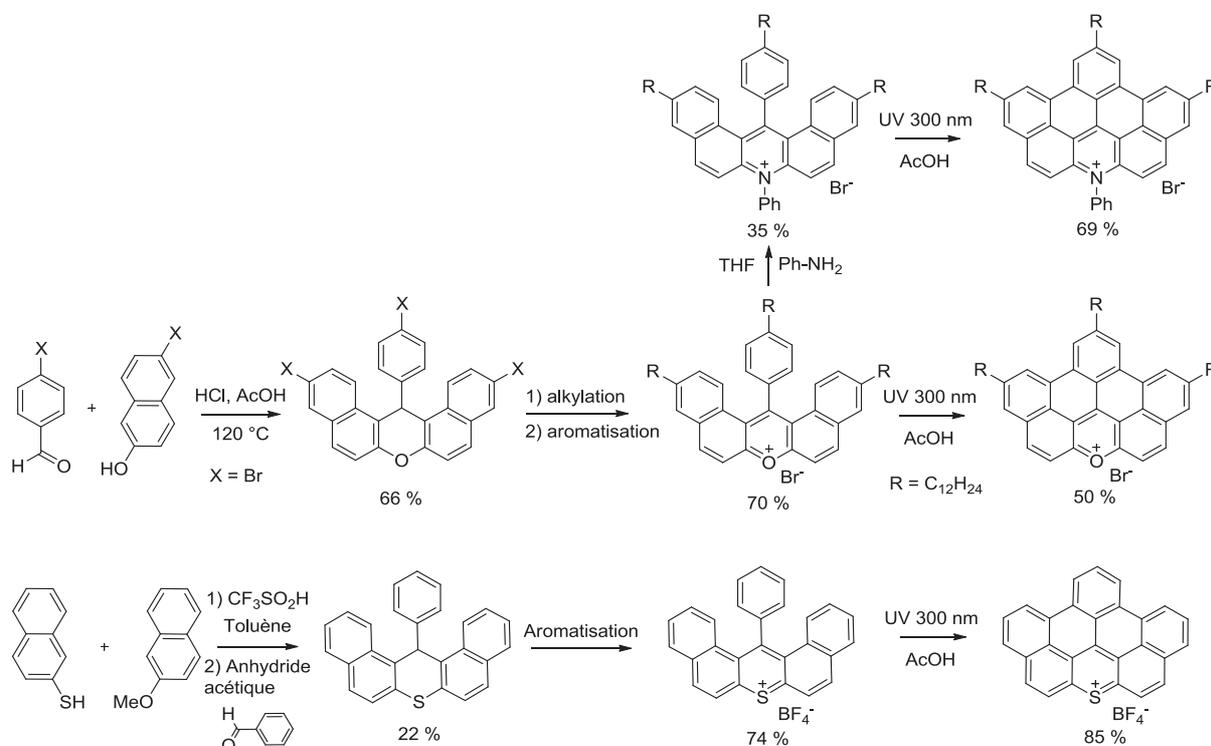


Figure 117: Synthèse de trois hétérosuperbenzène (N, O, S) par Müllen et coll.

La stratégie de synthèse utilise l'irradiation à 300 nm pour la formation des liaisons C-C entraînant la rigidification de la structure. Ces travaux démontrent que les propriétés physico-chimiques des composés dépendent fortement de l'hétéro-élément insérer dans le squelette carboné. En effet, en passant de l'azote, à l'oxygène puis au soufre, les maxima d'absorption sont déplacés vers les hautes longueurs d'ondes. Le même effet est observé sur les maxima d'émission.

Récemment, une autre stratégie de synthèse a été publiée par Yamaguchi *et coll.* pour l'insertion du bore et de soufre dans un système PAHs (Figure 118).²²

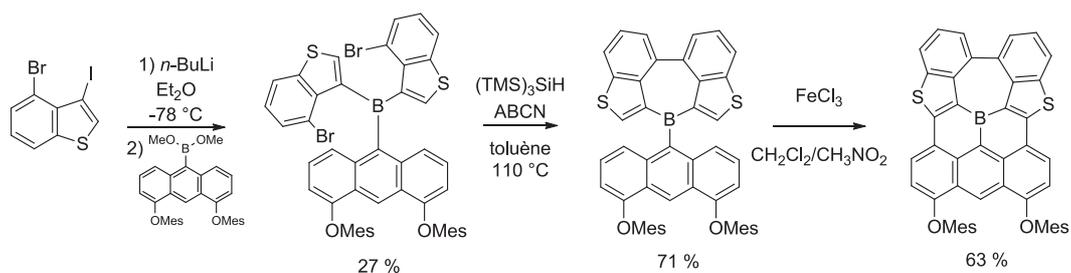


Figure 118: Insertion d'un atome de Bore dans un système PAHs par Yamaguchi et coll.

Cette synthèse fait intervenir deux réactions différentes permettant la rigidification de la structure. La première étape de cyclisation est un homo-couplage intramoléculaire réalisé avec $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ *via* un mécanisme radicalaire initié avec du 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile) (ABCN). La deuxième étape de cyclisation s'effectue *via* une réaction de Scholl en présence de FeCl_3 . La planéité de la structure est confirmée par une étude diffraction aux rayons X et le bore fait bien partie du squelette carboné C-sp^2 . L'intérêt du bore est qu'il peut réagir en tant qu'acide de Lewis avec différentes bases de Lewis afin de moduler les propriétés intrinsèques du système. L'ajout d'une base de Lewis ($n\text{-Bu}_4\text{NF}$, $n\text{-Bu}_4\text{CN}$, ...) à une solution de THF contenant la structure borée, induit un important changement des propriétés d'absorption de la molécule et la solution passe du violet au jaune. Le bore tri-coordiné est plan avec une géométrie trigonale alors que le bore tétra-coordiné dévie du plan et tend vers une géométrie tétraédrique. L'hétéroatome permet donc bien de moduler les propriétés de ces systèmes en apportant une réactivité qui est totalement impossible d'obtenir avec les homologues complètement carbonés.

Actuellement, aucun travail de recherche concernant la synthèse de PAHs contenant un atome de phosphore n'a été entrepris à notre connaissance. L'idée principale de ce projet est donc l'élaboration d'une structure simple plane intégrant l'atome de phosphore à la périphérie du squelette carboné.

B. Des systèmes organophosphorés rigides

Précédemment au laboratoire, il a été montré que la synthèse de PAHs contenant un atome de phosphore ne fonctionne pas avec les stratégies de synthèses classiques de chimie organique (réaction de Scholl, thermolyse, etc...). Ces conditions réactionnelles entraînent des migrations des cycles phényles autour du cycle phosphore (Figure 119).²³

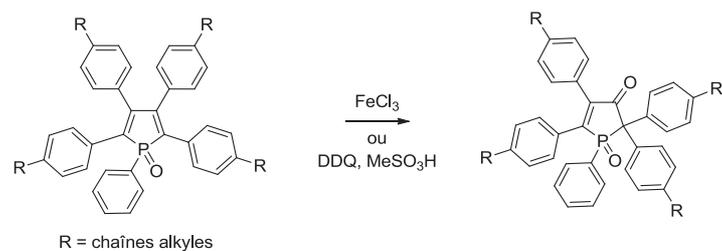


Figure 119: Réactivité du cycle phosphole dans les conditions de Scholl.

Seule la photocyclisation a permis de former des liaisons C-C pour fusionner les cycles aromatiques en présence de l'hétérocycle phosphole mais la réactivité est faible (Figure 120).²⁴

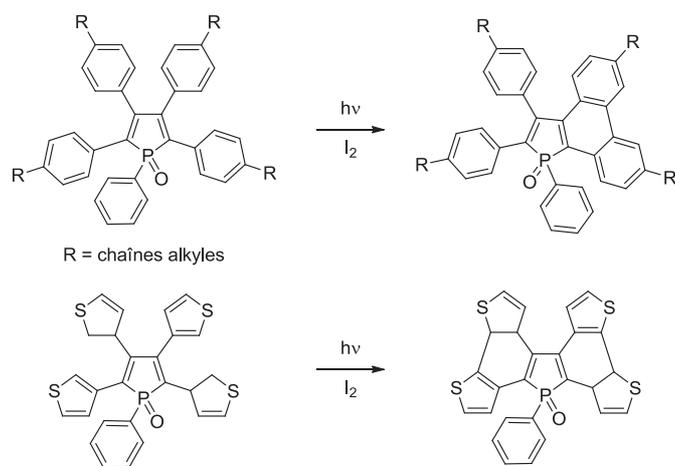


Figure 120: Faible réactivité des cycles phosphole en photolyse.

Afin de favoriser la formation de ces liaisons, la structure du composé **13** (Figure 121) a été envisagée.

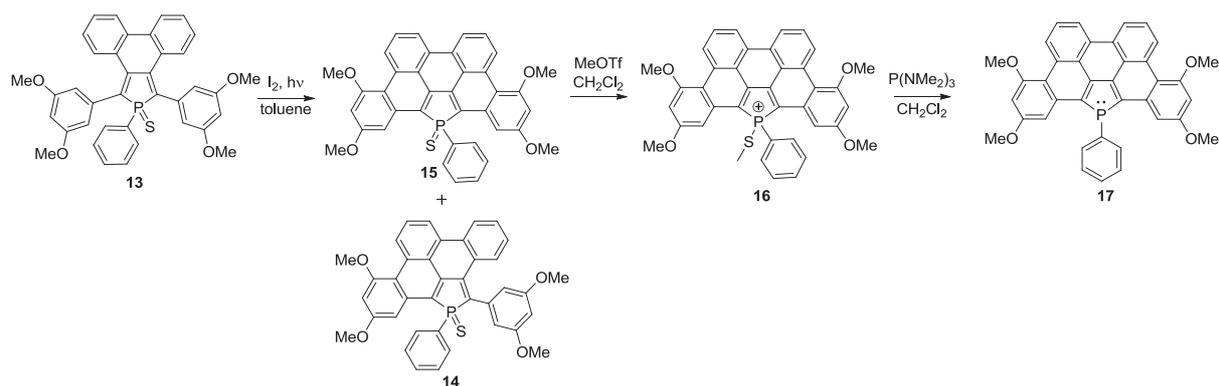


Figure 121: Synthèses du Dibenzophosphaphenanthène.

Cette structure a été envisagée pour plusieurs raisons :

(1) le choix de la fonction P=S comme groupement protecteur au lieu de la fonction P=O est crucial car elle permet au phosphore d'être moins réactif vis-à-vis des acides protiques formés *in-situ* lors de l'étape de photocyclisation.

(2) Les résultats précédents ont montré que la formation des cycles en position *b* et *d* du phosphole était favorisée contrairement à la formation du cycle *c* (Figure 120), ce qui explique la formation de la liaison carbone-carbone correspondante, plus tôt dans la stratégie de synthèse.

(3) Les groupements méthoxy sont placés de telle sorte qu'ils augmentent la densité électronique aux positions souhaitées pour favoriser la formation des liaisons carbone-carbone lors de la photocyclisation. Ils permettent également d'améliorer la solubilité de la structure.

Le dérivé **13** a été obtenu par la méthode de Fagan-Nugent, suivit d'une oxydation par de la fleur de soufre. La photocyclisation de ce dérivé pendant 20h en utilisant la méthode modifiée de Katz permet de former une et deux liaisons C-C (composé **14** et **15** respectivement, Figure 121).

La confirmation de la structure proposée pour le composé **15** a été obtenue par l'étude de la diffraction des rayons X sur monocristaux (Figure 122).

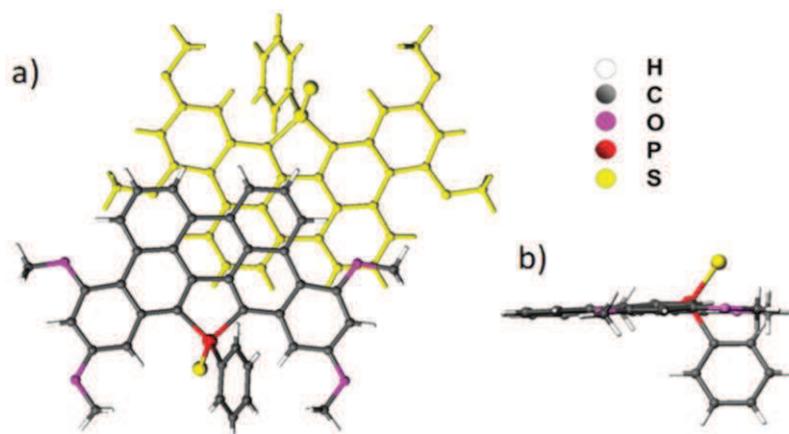


Figure 122: Structure cristallographique du composé **15**. a) vue de la formation de dimères par empilement π ; b) vue de **15** perpendiculaire au plan formé par les carbones hybridés sp^2 .

Il est remarquable que le squelette de carbones hybridés sp^2 est plan (la déviation maximum par rapport au plan C- sp^2 est de 0.15 Å), et que l'atome de phosphore fait partie intégrante de ce réseau (Figure 122b).

Les études physico-chimiques ont été effectuées dans le but d'analyser l'impact de la rigidification du système sur les propriétés intrinsèques de la molécule. Les spectres d'absorption UV-visible des dérivés **13**, **14**, **15** ont donc été enregistrés en solution dans le CH_2Cl_2 , $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 123).

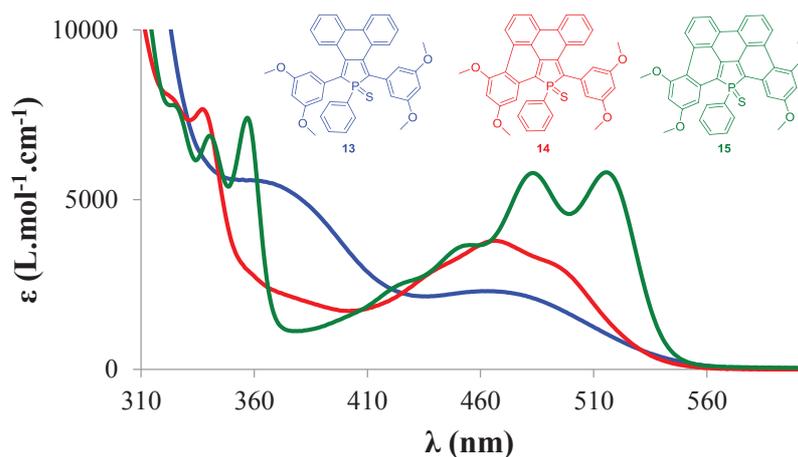


Figure 123: Spectre d'absorption UV-visible des composés 13, 14 et 15.

Il est remarquable que le précurseur thioxophosphole **13** présente deux bandes d'absorptions majoritaires : la première centrée à 370 nm et une deuxième centrée à 470 nm. Cette deuxième bande d'absorption est attribuée aux transitions π - π^* induites par le système conjugué de la molécule. Cette bande d'absorption est fortement affectée par la rigidification du système induite par la formation d'une première (**14**) puis de la deuxième liaison C-C (**16**). Effectivement, cette rigidification induit un effet hyperchrome et bathochrome des propriétés d'absorption due à l'élargissement du chemin de conjugaison du système π , responsable d'une diminution de l'écart HO-BV de la molécule. Il est également remarquable que la bande π - π^* se structure après rigidification avec l'apparition de structures fines, caractéristiques des systèmes polycycles aromatiques hydrocarbonés.²⁵

Pour diversifier les propriétés de cette nouvelle structure en utilisant la réactivité spécifique du phosphore, il a fallu déprotéger le phosphore en retirant l'atome de soufre, dans le but d'obtenir le dérivé σ^3 - λ^3 -phosphole **17** (Figure 124). Le traitement du thioxophosphole **15** avec du triflate de méthyle permet d'obtenir l'ion phospholium **16** (Figure 121). Ce dérivé **16** est le premier ion phospholium avec une liaison P-S qui a été isolé et il a une stabilité remarquable vis-à-vis des conditions atmosphériques. Cet ion phospholium a ensuite été converti en σ^3 - λ^3 -phosphole **17** par traitement avec $P(NMe_2)_3$.

La paire libre du phosphore représente le côté polyvalent des dérivés du phosphole car elle est réactive, vis-à-vis d'un grand nombre de substituants (Figure 124).

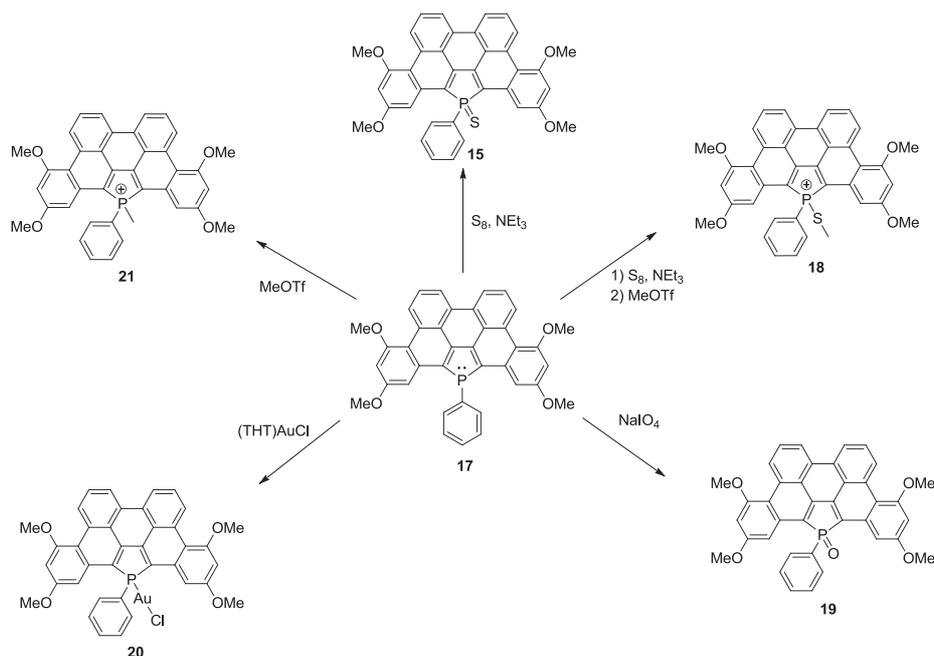


Figure 124: Modification chimique de la paire libre du phosphore sur le dérivé σ^3 - λ^3 -dibenzophosphapentaphène **17**.

Il a été envisagé de réaliser des oxydes de phospholes (thioxophospholes **15**, oxophosphole **19**), des ions phospholiums **18** et **21**, ainsi que le complexe d' Au^I **20** (Figure 124). La structure de tous ces dérivés a été confirmée par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse. Cette famille de dérivés neutres ou cationiques **15-21** illustre bien le fait que l'insertion d'un atome de phosphore dans un système polycycles aromatique permet une ingénierie moléculaire facile.

Pour évaluer l'impact du phosphore sur les propriétés électroniques de ces PAHs, les analyses des propriétés optiques et électrochimiques ont été effectuées dans le CH_2Cl_2 .

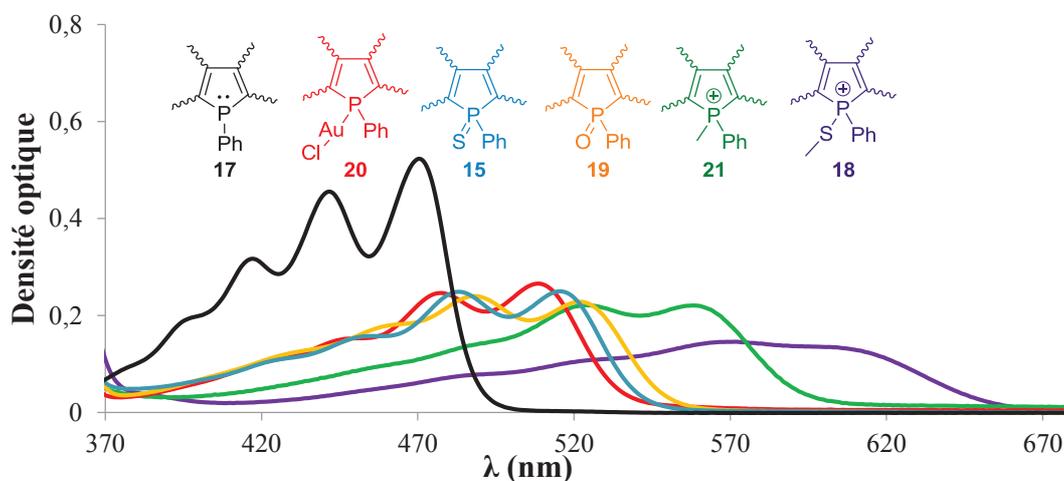


Figure 125: Spectres d'absorptions des dérivés **15-21**.

La Figure 125 représente les spectres d'absorptions UV-visible des dérivés **15-21**. Alors que le σ^3 - λ^3 -dibenzophosphapentaphène **17** présente un maxima d'absorption centré à 472 nm, il est remarquable que toutes modifications chimiques de la paire libre sur le phosphore, induit un déplacement bathochrome du maxima d'absorption. Les deux oxydes de phosphole (**15** et **19**), ainsi que le complexe d' Au^I **20** ont un maximum d'absorption centré à 519 nm. Cette tendance est connue pour les dérivés monophospholes publiés dans la littérature.²⁶ Cependant, les deux dérivés phospholium présentent un important déplacement bathochrome avec des bandes d'absorption allant jusqu'à 600 nm pour le composé **21** et jusqu'à 660 nm pour le composé **18**.

Les propriétés d'émission des composés présentent la même tendance que ce qui est décrit pour les propriétés d'absorption. Le σ^3 - λ^3 -dibenzophosphapentaphène **17** présente un maximum d'émission centré à 490 nm puis un déplacement bathochrome plus ou moins important est observé pour les dérivés **15**, **19** et **20** ($\lambda_{em} = 544$ nm), **21** (600 nm) et **18** (670 nm).

L'évolution de l'écart HO-BV électrochimique dans les structures **17/15/21/18** est en accord avec la diminution de l'écart HO-BV déjà observé avec les propriétés optiques.

Cette étude a permis de mettre en évidence une stratégie de synthèse permettant d'obtenir le premier PAH plan incluant un atome de phosphore σ^3 , λ^3 . La présence d'un atome de phosphore réactif au sein du squelette carboné C-sp² permet la synthèse d'une famille de PAHs avec des propriétés optiques et électrochimiques modulable à partir d'un seul précurseur. Cette ingénierie moléculaire des PAHs basée sur la chimie du phosphore démontre l'intérêt de modifier les systèmes π étendus en utilisant un fragment organophosphoré.

C. Projet

A partir de cette étude, mon projet a consisté à insérer de nouveaux hétéroatomes dans la structure. Ceci afin d'étudier l'impact de ces hétéroatomes sur les propriétés de ces matériaux. Pour cela, nous avons envisagé l'ajout de groupements thiophènes dans la structure du précurseur de départ. En effet, les groupements thiophène sont connus pour leur caractère donneur car ils sont riches en électrons, ils ont deux positions réactives 2 et 5 pouvant permettre une éventuelle réactivité vis-à-vis de la photocyclisation dans le but de former les liaisons carbone-carbone. De plus, ils possèdent un atome de soufre qui peut être oxydé dans certaines conditions décrites par Barbarella *et coll.*²⁷ ce qui pourrait permettre une éventuelle modulation des propriétés intrinsèques des nouveaux PAHs ainsi formés.

Les deux molécules cibles **27** et **31** (Figure 126) sont décrites ci-dessus suivant un schéma de rétro-synthèse (Figure 126).

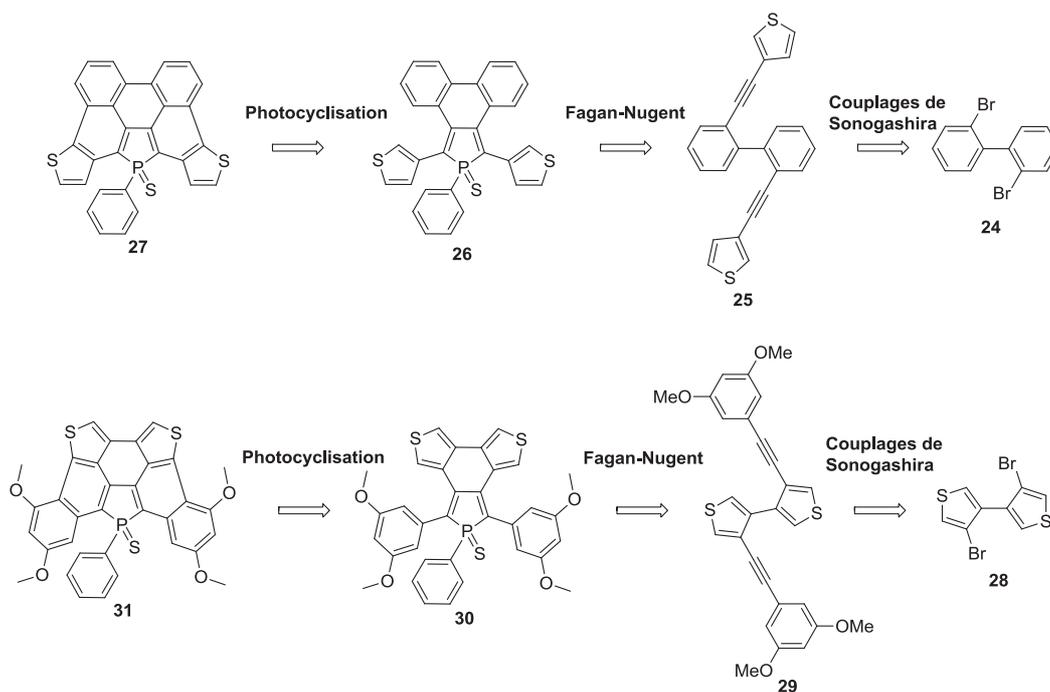


Figure 126: Schéma de retro-synthèse des deux molécules cibles 27 et 31.

La stratégie de synthèse s'appuie sur la succession de couplages de Sonogashira pour construire les diynes **25** et **29** permettant la synthèse des précurseurs phospholes **26** et **30** *via* la méthode de Fagan-Nugent (Figure 126). L'étape de formation des systèmes PAHs s'appuie également essentiellement sur la méthode modifiée de Katz par photocyclisation étant donné qu'elle s'est montrée l'unique méthode efficace dans l'étude précédente.

D. Synthèse

Tout d'abord, les produits **24** et **28** (Figure 126) sont des produits commerciaux cependant, il a été préférable de les synthétiser au laboratoire pour en avoir des quantités de l'ordre de la dizaine de grammes. Dans les deux cas, la synthèse est bien décrite dans la littérature et ne pose pas de problèmes majeurs.

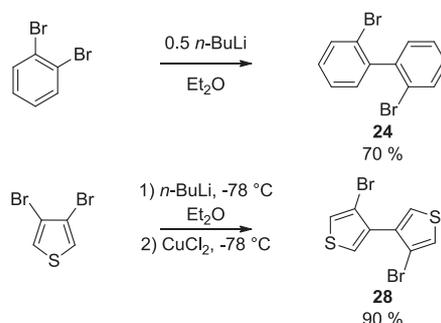


Figure 127: Synthèse des produits de départ.

L'étape suivante différencie les deux stratégies d'obtention des diyne **25** et **29** (Figure 126) car la réactivité n'est pas la même suivant le produit de départ **24** ou **28** (Figure 127). Dans le cas du composé **24**, l'ajout de la triple liaison par simple couplage de Sonogashira est impossible car une réaction annexe décrite par Fürstner *et coll.* domine la réactivité (Figure 128).²⁸

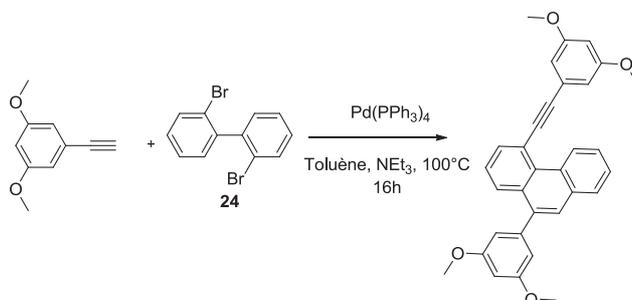


Figure 128: Réaction de cyclisation intramoléculaire non désiré décrite par Fürstner *et coll.*

La stratégie de synthèse utilisée est une synthèse en quatre étapes faisant intervenir un mécanisme de Corey-Fuchs décrite dans la littérature par Gourdon *et coll.*²⁹

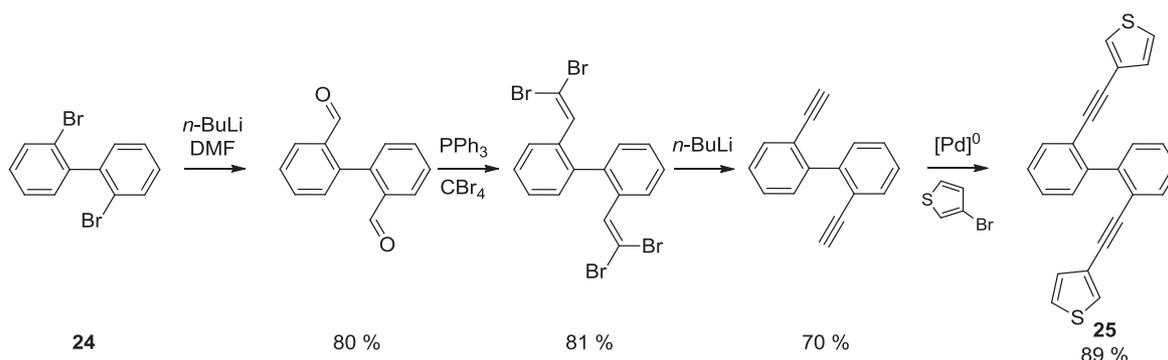


Figure 129: Synthèse de la diyne **25**.

La première étape concerne l'insertion de fonctions aldéhydes par ajout de *n*-BuLi à -78 °C puis ajout de diméthylformamide (DMF) sur le composé **24** (Figure 129). A partir de ces fonctions aldéhydes, il est possible de réaliser la réaction de Corey-Fuchs qui implique la formation *in situ* d'un sel de phosphonium généré à partir de la triphénylphosphine (PPh₃) et du tétrabromométhane (CBr₄) dans le but de transformer les aldéhydes en groupements vinyldibromé. La molécule tétrabromée réagit ensuite en présence de *n*-BuLi pour former une di-alkyne terminale qui ensuite permet le couplage de Sonogashira vis-à-vis du 3-bromothiophène en présence de Pd⁰ pour donner la diyne **25** souhaitée avec un rendement global d'environ 40 % (Figure 129).

En ce qui concerne la formation de la diyne **29**, deux couplages de Sonogashira successifs permettent d'obtenir la structure souhaitée avec un rendement global de 45 % (Figure 130).

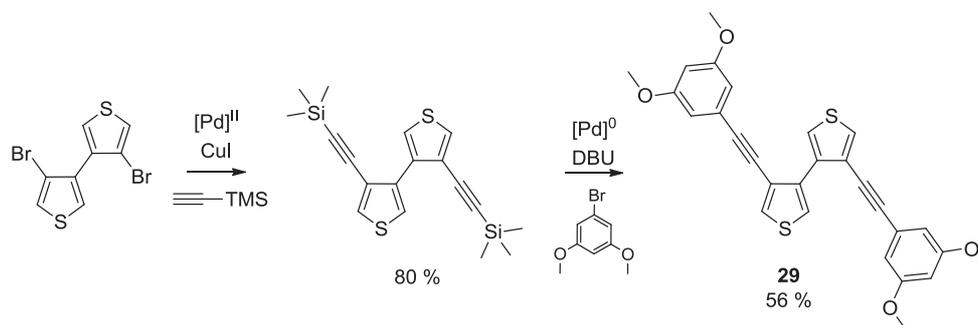


Figure 130: Synthèse de la diyne **29**.

L'utilisation de Pd^{II} ou Pd⁰ pour effectuer les couplages de Sonogashira n'a pas été rationalisé mais plusieurs conditions réactionnelles ont été essayées et uniquement les meilleurs rendements obtenus sont décrits dans ce manuscrit. La deuxième étape est un couplage de Sonogashira impliquant une déprotection *in situ* des fonctions alcynes en présence de 1,8-Diazabicycloundec-7-ène (DBU) qui est une base forte.³⁰ Ce couplage est réalisé en présence du 1-bromo-3,5-diméthoxybenzène en se basant sur les résultats antérieurs à ce projet qui ont montré que ce groupement permet la formation des liaisons carbone-carbone par photocyclisation dans le cas du phosphole **15** (Figure 121).

L'étape suivante est la réaction de Fagan-Nugent pour synthétiser les phospholes correspondant **27** et **31** (Figure 131).

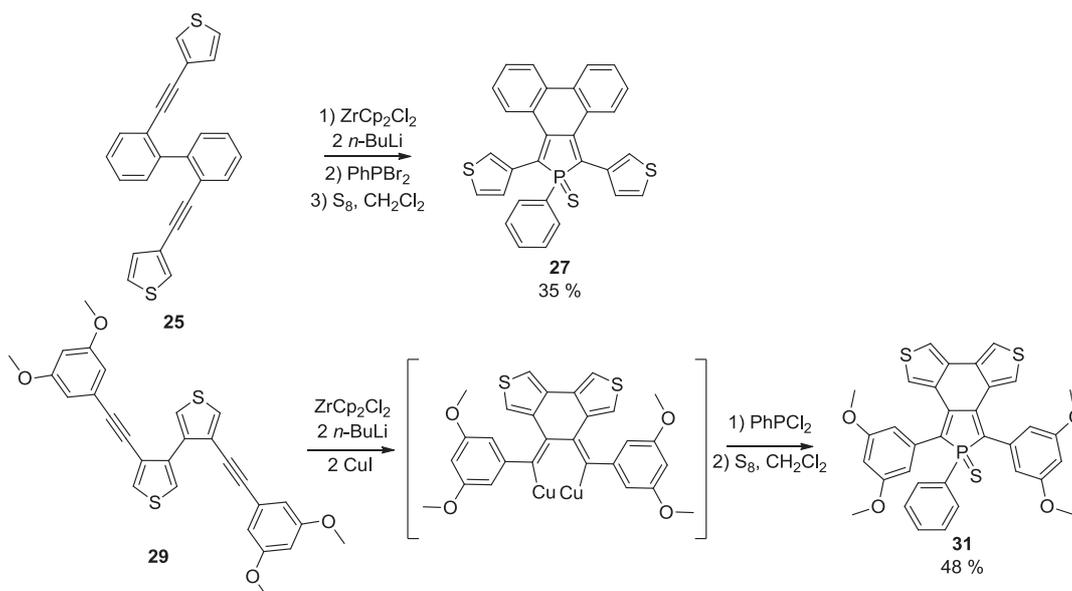


Figure 131: Synthèse des phospholes **27** et **31**.

Les conditions pour former les deux phospholes ne sont pas exactement identiques mais elles correspondent à l'adaptation des meilleures conditions réactionnelles en fonction de la structure de la molécule. Par exemple dans le deuxième cas, l'utilisation du CuI avant l'addition de la phosphine, permet de remplacer le zirconacyclopentadiène intermédiaire par un dérivé à deux atomes de cuivre (Figure 131) qui permet dans certains cas une meilleure insertion de la phosphine. Le résultat est souvent un meilleur rendement, ou un temps de réaction diminué. Ensuite les phospholes- σ^3, λ^3 ont directement été oxydé en présence de soufre afin de les rendre stables aux conditions atmosphériques et pour permettre une purification plus aisée par chromatographie sur silice. Les dérivés phospholes **27** (RMN ^{31}P : $\delta = +56.3$ ppm) et **31** (RMN ^{31}P : $\delta = +58.3$ ppm) ont été obtenus avec des rendements de l'ordre de 40 % après purification.

L'étape suivante concerne la photocyclisation des composés afin de créer les deux liaisons carbone-carbone permettant la rigidification des systèmes et former les PAHs correspondant où le phosphore fait partie intégrante du squelette carboné C-sp².

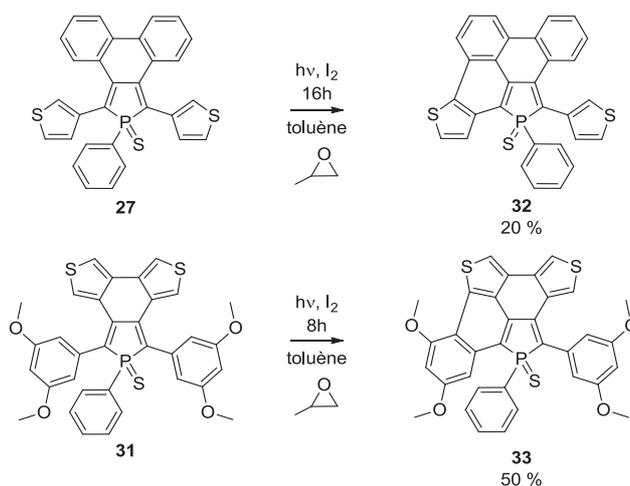


Figure 132: Etape de photocyclisation des phospholes **27** et **31** par la méthode modifiée de Katz.

Pour ces composés, la photocyclisation n'engendre la formation que d'une seule liaison carbone-carbone contrairement à l'étude précédente (Figure 121). Ainsi, uniquement les phospholes **32** (RMN ^{31}P : $\delta = +49$ ppm) et **33** (RMN ^{31}P : $\delta = +53$ ppm) (Figure 132) partiellement fusionnés ont pu être isolés et étudiés. Les structures proposées ont été confirmées en spectroscopie RMN et en spectrométrie de masse à haute résolution. Le suivi de la réaction par RMN ^{31}P permet de mettre en évidence la décomposition du composé lorsque le temps de réaction augmente. En effet, de nombreux signaux en RMN ^{31}P apparaissent au cours du temps et n'ont pas pu être caractérisés. Afin d'améliorer le rendement et induire la formation du composé cible, différentes conditions réactionnelles ont été essayées. Dans un premier temps les changements de conditions réactionnelles telles que la concentration, la nature du solvant

ou le nombre d'équivalents des réactifs ont été modifiés sans donner de résultats. Puis dans un deuxième temps, différentes méthodes de synthèses, telles que la réaction de Scholl en présence d'acide de Lewis (FeCl_3 , MoCl_5 , $\text{DDQ/MeSO}_3\text{H}$, ...) ont été réalisées sans donner de résultats, car la molécule est sensible aux conditions acides. D'autres méthodes telles que la double C-H activation en présence de palladium ont été essayées mais les conditions réactionnelles demandent une température supérieure à la stabilité de la molécule rendant la réaction impossible.

Des monocristaux des structures **32** et **33** ont été obtenus par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de dichlorométhane. Les analyses par diffraction des rayons sur ces monocristaux ont permis de confirmer les structures proposées. Tout d'abord la structure du composé **32** (Figure 133).

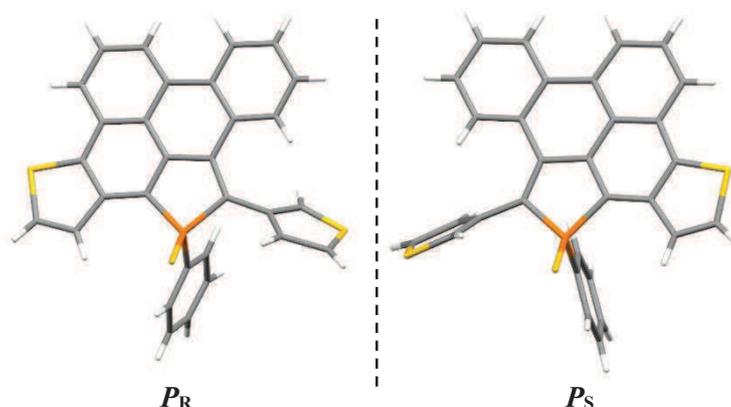


Figure 133: Deux énantiomères du composé **32** observés dans les monocristaux.

La structure du composé **32** étant dissymétrique, il existe un centre de chiralité sur l'atome de phosphore. L'analyse par diffraction des rayons X montre l'obtention des deux énantiomères du composé **32** (Figure 133) dans un mélange racémique.

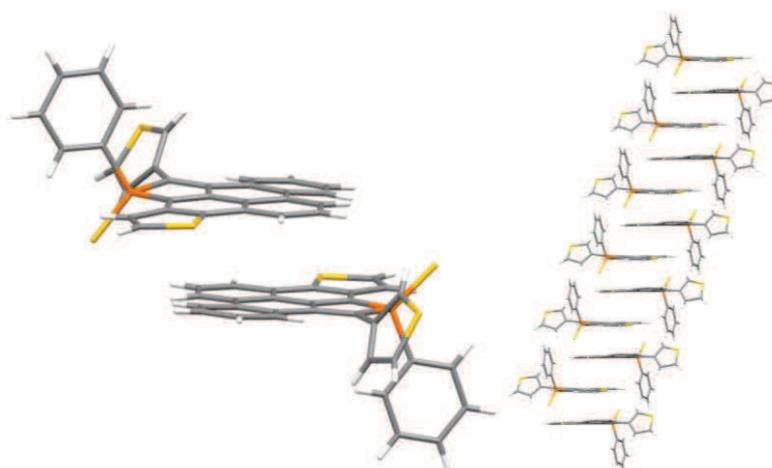


Figure 134: Empilement observé dans la structure à l'état cristallin du composé **32**.

Concernant l'empilement de la structure du composé **32**, nous observons la formation de dimères entre les deux énantiomères formés par l'interaction des systèmes π . Puis, de proche en proche, ces dimères s'empilent pour former des colonnes infinies.

Ensuite, concernant la structure du composé **33**, nous observons également les deux énantiomères possible, obtenus dans un mélange racémique (Figure 135).

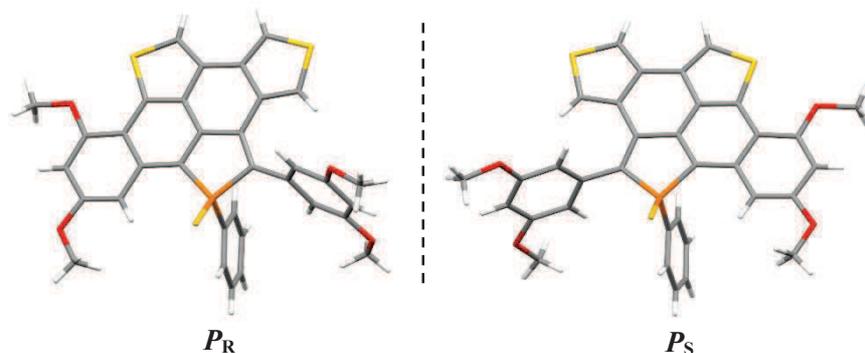


Figure 135: Deux énantiomères du composé **33** observés dans les monocristaux.

Concernant l'empilement, de la même façon que pour le composé **32**, il y a formation de dimères par empilement π entre les deux énantiomères (Figure 136).

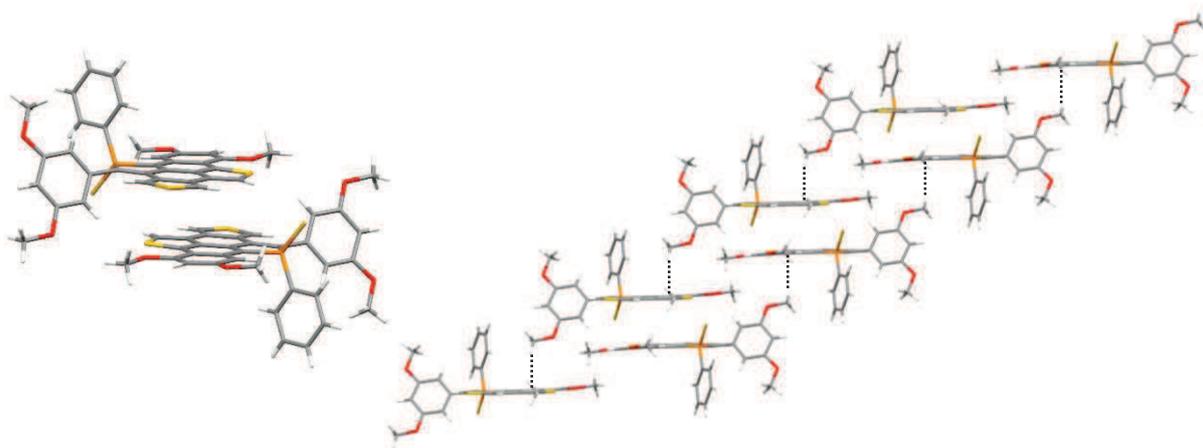


Figure 136: Empilement observé dans la structure à l'état cristallin du composé **33**.

Dans ce cas, la formation des dimères se fait toujours à partir d'un empilement des systèmes π des deux énantiomères. Cependant, la formation des colonnes infinies est différente car l'interaction entre deux dimères se fait entre les atomes d'hydrogènes de la fonction méthoxy des phényles en libre rotation et le système π du dimère suivant (Figure 136).

Pour conclure sur cette partie synthèse, il faut retenir que la rigidification d'un dérivé de pentaphénylphosphole requiert une ingénierie moléculaire avancée du précurseur qui prend en compte, à la fois un facteur électronique permettant d'orienter convenablement la densité

électronique, mais également un facteur structural afin de limiter les contraintes énergétiques de formation (tension de cycles, encombrement stérique...). Cependant, les structures obtenues sont des molécules très originales qui possèdent un système π plan ainsi qu'une partie plus flexible. De plus, ces molécules **32** et **33** (Figure 132) sont dissymétriques possèdent un centre de chiralité sur l'atome de phosphore qui pourrait être exploité dans des travaux futurs.

E. Résultats et discussions

Le spectre d'absorption du composé **27** superposé au spectre d'absorption du composé partiellement fusionné **32** est représenté sur la Figure 137.

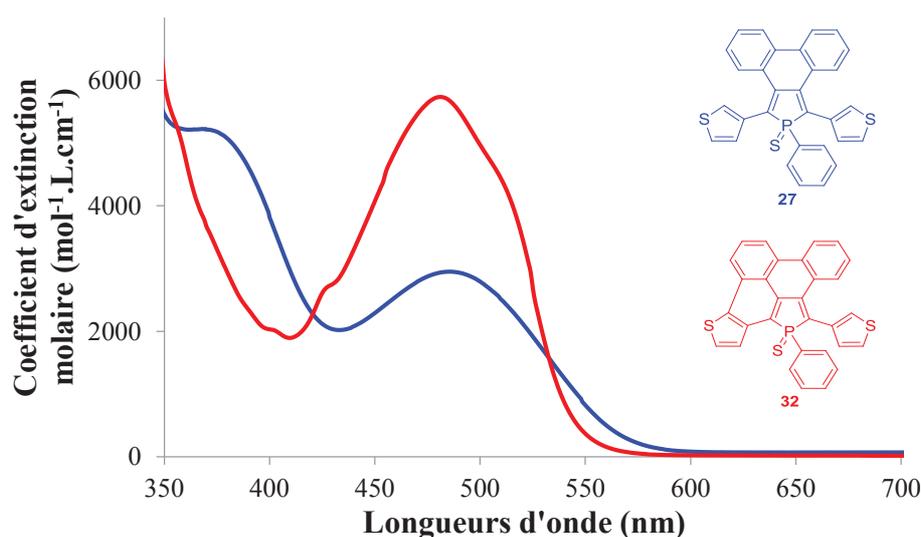


Figure 137: Spectres d'absorption des composés **27** et **32**.

Le spectre d'absorption du composé **27** présente une bande d'absorption dans l'UV ($\lambda_{\text{abs}}^1 = 375 \text{ nm}$; $\epsilon = 5100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) et une bande dans le visible ($\lambda_{\text{abs}}^2 = 489 \text{ nm}$; $\epsilon = 2900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). En comparant avec le spectre du composé **32** (Figure 137) il y a trois différences notables (i) la disparition de la première bande d'absorption à 375 nm, (ii) une augmentation de la valeur du coefficient d'extinction molaire (**32** : $\epsilon = 5700 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) et (iii) une structuration de la bande d'absorption, avec l'apparition d'épaulement. Ces remarques sont en accord avec une rigidification partielle de la molécule comme cela a été décrit lors de la description des spectres d'absorption des composés **13**, **14** et **15** (Figure 123). Les composés **27** et **32** ne sont pas émissifs.

Les données obtenues par analyse de ces composés en voltammétrie cyclique sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8: Electrochimie des composés 27 et 32.

Composés	E_{ox1}^a (V)	E_{ox2}^a (V)	E_{red1}^a (V)	E_{red2}^a (V)
27	+0.83	+1.08	-1.60 ^c	-2.05
32	+0.80	+0.97	-1.67 ^c	-2.21

^a valeurs des potentiels anodique (ox) et cathodique (red) obtenus dans le CH_2Cl_2 (10^{-3} mol.L⁻¹) par rapport au couple ferrocène (fc/fc^+). ^b $\Delta E = E_{ox1} - E_{red1}$. ^c vagues réversibles.

Les deux composés présentent la même tendance en électrochimie. Toutes les vagues d'oxydo-réduction observées sont mono-électroniques. Ils ont en commun (i) les valeurs sensiblement identiques à la fois en oxydation mais également en réduction, (ii) il est possible d'observer deux états d'oxydation ainsi que deux états de réduction de la molécule dans le dichlorométhane et (iii) le premier état de réduction est réversible, montrant que la molécule réduite est relativement stable dans les conditions de l'analyse.

Les spectres d'absorption des composés **31** et **33** sont représentés sur la Figure 138. Dans ce cas, la position des thiophènes est différente et l'impact sur les propriétés des molécules est modifié.

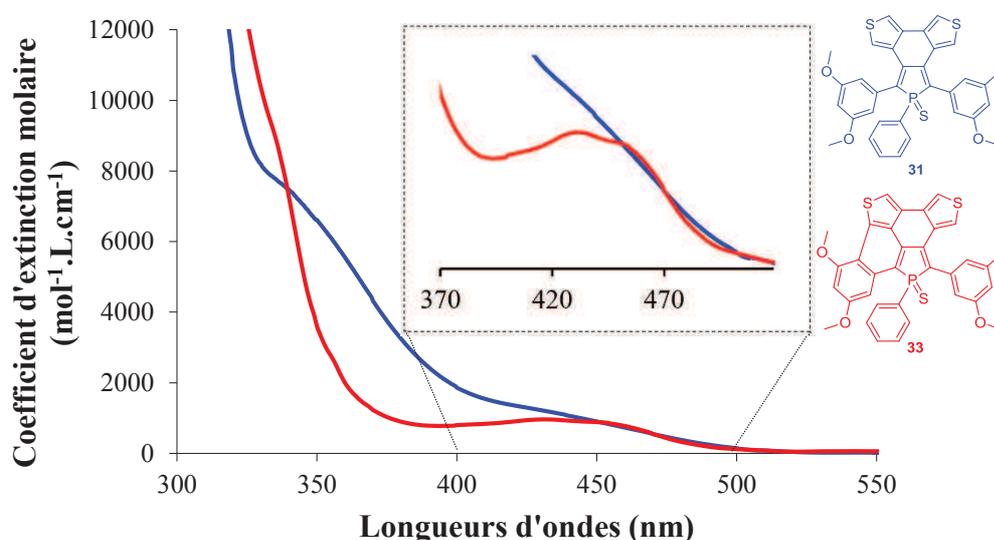


Figure 138: Comparaison des spectres d'absorption des composés 31, 33 et un agrandissement de la zone d'intérêt.

Comme pour les structures précédentes, le dérivé précurseur **31** présente deux bandes d'absorption, une première vers 340 nm puis une seconde vers 432 nm. Le coefficient d'extinction molaire est beaucoup plus faible que dans le cas précédent et se situe aux alentours de $8000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la première bande mais seulement $2000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la deuxième bande. Ce spectre d'absorption est en accord avec le spectre d'une molécule très

similaire décrit quelques années auparavant par Matano *et coll.*³¹ Les bandes d'absorption sont déplacées vers le bleu car le chemin de conjugaison implique les substituants en position 2 et 5 du cycle phosphole. Or il est connu que la conjugaison électronique est meilleure avec des thiophènes qu'avec des phényles. Cependant, en comparant le composé **31** au composé partiellement fusionné **33**, il y a disparition de la première bande à 340 nm pour laisser place à la deuxième bande qui devient plus structurée indiquant encore une fois une rigidification partielle de la molécule. Aucun effet hyperchromique n'est observé cette fois-ci.

Les analyses de voltammétrie cyclique des composés **31** et **33** sont présentées dans le Tableau 9.

Tableau 9: Données électrochimiques des composés 31 et 33.

Composés	E _{ox1} ^a (V)	E _{red1} ^a (V)	E _{red2} ^a (V)
31	+1,05	-1,79 ^b	-2,15
33	+0,90	-2,78	-

^a valeurs des potentiels anodique (ox) et cathodique (red) obtenus dans le CH₂Cl₂ (10⁻³ mol.L⁻¹) par rapport au couple ferrocène (fc/fc⁺).^b vagues réversibles.

Le composé **31** présente une vague d'oxydation non réversible à 1.05 V et une vague de réduction réversible centrée à -1.79 V. Une deuxième vague de réduction non réversible est observée à -2.15 V. En comparaison, le composé **33** partiellement fusionné présente un potentiel d'oxydation légèrement plus faible à 0.90 V, mais une forte augmentation du potentiel de réduction qui n'est plus réversible et qui se situe à -2.78 V. Cette forte augmentation du potentiel de réduction ($|\Delta E_{red1}| = 1.0$ V) implique une déstabilisation de l'orbitale la plus basse vacante (BV) et une réduction de l'affinité électronique de la molécule. Cette déstabilisation est très surprenante et devra être étudiée plus en détail grâce à des calculs théoriques qui permettront peut-être de mieux comprendre le comportement de ce type de structure moléculaire.

Toutes ces études concernant l'obtention d'une molécule plane montrent la difficulté synthétique de ce type de structures. Cependant, toutes ces observations sont des informations cruciales permettant d'améliorer la compréhension de ces systèmes. En effet, nous avons pu observer qu'une seule structure (composé **13**, Figure 121) a permis la synthèse d'un système polycyclique aromatique hydrocarboné. Le fait de faire varier les substituants change complètement la réactivité de la molécule. L'insertion de deux cycles thiophènes (Composés **27** et **31**) augmente tellement la tension de cycles au sein de la structure, que l'aromatisation de l'ensemble par photocyclisation n'est pas une force motrice suffisante pour permettre la rigidification de la structure. Ce résultat permet de démontrer qu'un facteur géométrique joue

un rôle crucial dans la réactivité de la molécule. Cependant, la chiralité des molécules dissymétriques **32** et **33** pourra être exploitée en perspective ces travaux.

III. Conclusion

La modulation facile des propriétés intrinsèques d'une molécule est une propriété extrêmement intéressante et recherchée pour permettre de satisfaire un cahier des charges défini pour chaque application industrielle. Le phosphole est un hétérocycle qui a peu été utilisé dans ce domaine alors que ces propriétés sont très prometteuses.

En effet, nous avons montré qu'une brique 2,2'-biphosphole permet de réaliser des oligomères π -conjugués qui présentent des propriétés facilement modulables, soit par chimie organique, soit par la chimie organométallique. La réactivité de cet hétérocycle phosphoré nous a permis de faire varier les paramètres (E_{res} , E_{sub} , E_{θ}) affectant directement l'écart HO-BV. De plus, la brique 2,2'-biphosphole apporte deux approches orthogonales permettant de faire varier la planéité (E_{θ}) des systèmes. Nous avons montré une modulation différente selon l'utilisation de la chimie de coordination (composés **7a-c**, **10a-c**, **12a-c**), ou une utilisation à la fois de la chimie de coordination et de la chimie covalente (composés **8a-c**, **11b**). Cette approche est unique pour la modulation des écarts HO-BV d'oligomères π -conjugués.

Dans un deuxième temps, l'insertion du phosphore à la périphérie d'une structure plane nous a permis de démontrer que la modification chimique (oxydation, chimie de coordination, alkylation...) de la paire libre a un impact important sur les propriétés des molécules. La synthèse de ces structures est très difficile, cependant, le phosphore ayant un tel impact sur les propriétés, il est possible, à partir d'une seule structure de satisfaire différents cahier des charges par modulation facile de la paire libre du phosphore. Ces molécules ont donc un réel intérêt dans le domaine des matériaux organiques pour l'opto-électroniques.

Références bibliographiques

- ¹ Roncali, J., *Macromol. Rapid Comm.* **28**, 1761–1775 (2007).
- ² Monkman, A. P., Pålsson, L. O., Higgins, R. W., Wang, C., Bryce, M. R., Batsanov, A. S., Howard, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6049–6055 (2002).
- ³ Yamamoto, T., Fukumoto, H., Koizumi, T., *J. Inorg. Organomet. Polymer. Mater.* **19**, 3–11 (2009).
- ⁴ (a) Fave, C., Cho, T. Y., Hissler, M., Chen, C. W., Luh, T. Y., Wu, C. C., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9254–9255 (2003). (b) Hissler, M., Lescop, C., Réau, R., *C. R. Chimie* **8**, 1186–1193 (2005). (c) Su, H. C., Fadhel, O., Yang, C. J., Cho, T. Y., Fave, C., Hissler, M., Wu, C. C., Réau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 983–995 (2006).
- ⁵ (a) Fadhel, O., Gras, M., Lemaitre, N., Deborde, V., Hissler, M., Geffroy, B., Réau, R., *Adv. Mater.* **21**, 1261–1265 (2009). (b) Fadhel, O., Szieberth, D., Deborde, V., Lescop, C., Nyulászi, L., Hissler, M., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **15**, 4914–4924 (2009). (c) Fadhel, O., Benkö, Z., Gras, M., Deborde, V., Joly, D., Lescop, C., Nyulaszi, L., Hissler, M., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **16**, 11340–11356 (2010).
- ⁶ Chen, H., Delaunay, W., Yu, L., Joly, D., Wang, Z., Li, J., Wang, Z., Lescop, C., Tondelier, D., Geffroy, B., Duan, Z., Hissler, M., Mathey, F., Réau, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 214–217 (2012).
- ⁷ (a) Bevierre, M. O., Mercier, F., Ricard, L., Mathey, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **29**, 655–657 (1990). (b) Laporte, F., Mercier, F., Ricard, L., Mathey, F., *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3306–3311 (1994). (c) Bevierre, M.-O., Mercier, F., Mathey, F., *New J. Chem.* **15**, 545 – 550 (1991).
- ⁸ (a) Gouygou, M., Tissot, O., Daran, J.-C., Balavoine, G. G., *Organomet.* **16**, 1008–1015 (1997). (b) Robé, E., Ortega, C., Mikina, M., Mikolajczyk, M., Daran, J. C., Gouygou, M., *Organomet.* **24**, 5549–5559 (2005).
- ⁹ MacDougall, J. J., Nelson, J. H., Mathey, F., *Inorg. Chem.* **21**, 2145–2153 (1982).
- ¹⁰ Eryazici, I., Moorefield, C. N., Newkome, G. R., *Chem. Rev.* **108**, 1834–1895 (2008).
- ¹¹ (a) Baldo, M. A., Adachi, C., Forrest, S. R., *Phys. Rev. B* **62**, 10967 (2000). (b) Iwasaki, Y., Osasa, T., Asahi, M., Matsumura, M., Sakaguchi, Y., Suzuki, T., *Phys. Rev. B* **74**, 195209 (2006).
- ¹² La luminance est définie comme l'intensité lumineuse par unité d'aire apparente d'une source dans une direction donnée. Elle est mesurée en cd/m² à l'aide d'un luminance-mètre placé perpendiculairement au dispositif.
- ¹³ Yamaguchi, S., Xu, C., Okamoto, *Pure App. Chem.* **78**, 721–730 (2006).
- ¹⁴ (a) Setayesh, S., Marsitzky, D., Müllen, K., *Macromol.* **33**, 2016–2020 (2000). (b) Jacob, J., Zhang, J., Grimdsdale, A. C., Müllen, K., Gaal, M., List, E. J., *Macromol.* **36**, 8240–8245 (2003). (c) Jacob, J., Sax, S., Piok, T., List, E. J., Grimdsdale, A. C., Müllen, K., *J. AM. CHEM. SOC.* **126**, 6987–6995 (2004).
- ¹⁵ (a) Patil, S. A., Scherf, U., Kadashchuk, A., *Adv. Func. Mater.* **13**, 609–614 (2003). (b) Wakim, S., Bouchard, J., Blouin, N., Michaud, A., Leclerc, M., *Org. Lett.* **6**, 3413–3416 (2004).
- ¹⁶ (a) Payne, M. M., Odom, S. A., Parkin, S. R., Anthony, J. E., *Org. Lett.* **6**, 3325–3328 (2004). (b) Payne, M. M., Parkin, S. R., Anthony, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8028–8029 (2005).
- ¹⁷ (a) Watson, M. D., Fechtenkötter, A., Müllen, K., *Chem. Rev.* **101**, 1267–1300 (2001). (b) Wu, J., Pisula, W., Müllen, K., *Chem. Rev.* **107**, 718–747 (2007).
- ¹⁸ (a) Novoselov, K. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6986–7002 (2011). (b) Geim, A. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6966–6985 (2011).

-
- ¹⁹ (a) Draper, S. M., Gregg, D. J., Madathil, R., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3486-3487 (2002). (b) Draper, S. M., Gregg, D. J., Schofield, E. R., Browne, W. R., Duati, M., Vos, J. G., Passaniti, P., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8694-8701 (2004).
- ²⁰ King, B. T., Kroulík, J., Robertson, C. R., Rempala, P., Hilton, C. L., Korinek, J. D., Gortari, L. M., *J. Org. Chem.* **72**, 2279-2288 (2007).
- ²¹ (a) Wu, D., Feng, X., Takase, M., Haberecht, M. C., Müllen, K., *Tetrahedron* **64**, 11379-11386 (2008). (b) Wu, D., Pisula, W., Haberecht, M. C., Feng, X., Müllen, K., *Org. Lett.* **11**, 5686-5689 (2009).
- ²² (a) Dou, C., Saito, S., Matsuo, K., Hisaki, I., Yamaguchi, S., *Angew. Chem.* **124**, 12372-12376 (2012). (b) Saito, S., Matsuo, K., Yamaguchi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9130-9133 (2012).
- ²³ Bouit, P. A., Escande, A., Szűcs, R., Szieberth, D., Lescop, C., Nyulászi, L., Hissler, M., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6524-6527 (2012).
- ²⁴ Fadhel, O., Szieberth, D., Deborde, V., Lescop, C., Nyulászi, L., Hissler, M., Reau, R., *Chem. Eur. J.* **15**, 4914-4924 (2009).
- ²⁵ Rieger, R., Müllen, K., *J. Phys. Org. Chem.* **23**, 315-325 (2010).
- ²⁶ (a) Hay, C., Hissler, M., Fischmeister, C., Rault-Berthelot, J., Toupet, L., Nyulászi, L., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **7**, 4222-4236 (2001). (b) Fave, C., Cho, T. Y., Hissler, M., Chen, C. W., Luh, T. Y., Wu, C. C., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9254-9255 (2003).
- ²⁷ Barbarella, G., Melucci, M., Sotgiu, G., *Adv. Mater.* **17**, 1581-1593 (2005).
- ²⁸ Fürstner, A., Mamane, V., *J. Org. Chem.* **67**, 6264-6267 (2002).
- ²⁹ Basu, C., Barthes, C., Sadhukhan, S. K., Girdhar, N. K., Gourdon, A., *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 136-140 (2007).
- ³⁰ Mio, M. J., Kopel, L. C., Braun, J. B., Gadzikwa, T. L., Hull, K. L., Brisbois, R. G., Markworth, C. J., Grieco, P. A., *Org. Lett.* **4**, 3199-3202 (2002).
- ³¹ Miyajima, T., Matano, Y., Imahori, H., *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 255-259 (2008).

Chapitre II

Partie expérimentale

2,2'-biphospholes

General informations:

All experiments were performed under a dry nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. Column chromatography was performed in air, unless stated in text. Solvents were freshly distilled under argon from sodium/benzophenone (tetrahydrofurane, diethylether) or from phosphorus pentoxide (pentane, dichloromethane). 1-phenyl-3,4-dimethylphosphole (**1a**),^g 1-cyano-3,4-dimethylphosphole,^g 1-thienyl-3,4-dimethylphosphole (**1b**)^h 1-(2,2'-bithienyl)-3,4-dimethylphosphole (**1c**)^h 5,5'-biphenyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetrphosphole,ⁱ 5,5'-bis(2,2'-bithienyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetrphosphole,^j 5,5'-biphenyl-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole (**2a**),^{i,k} 5,5'-biphenyl-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bithioxophosphole (**5a**),ⁱ 5,5'-bis(2,2'-bithienyl)-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole (**2c**),^j 5,5'-bis(2,2'-bithienyl)-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bithioxophosphole (**5c**),^j were prepared as described in the literature. Preparative separations were performed by gravity column chromatography on basic alumina (Aldrich, Type 5016A, 150 mesh, 58 Å) or silica gel (Merck Geduran 60, 0.063-0.200 mm) in 3.5-20 cm columns. ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR spectra were recorded on Bruker AM300. ¹H and ¹³C NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) relative to Si(CH₃)₄ as external standard. ³¹P NMR downfield chemical shifts were expressed with a positive sign, in ppm, relative to external 85 % H₃PO₄. Assignment of carbon atoms is based on DEPT-135 experiments. High-resolution mass spectra were obtained on a Varian MAT 311, Waters Q-TOF 2 or ZabSpec TOF Micromass instrument at CRMPO, University of Rennes 1. Elemental analyses were performed by the CRMPO, University of Rennes 1.

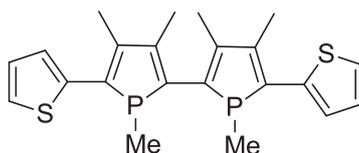
^g (a) S. Holand, F. Mathey, *Organometallics* **7**, 1796-1801 (1988); (b) A. Brèque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis*, **1981** 983-985 (1981).

^h N. H. Tran Huy, B. Donnadiou, F. Mathey, A. Muller, K. Colby, C. J. Bardeen, *Organometallics* **27**, 5521-5524 (2008).

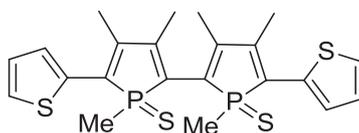
ⁱ F. Mathey, F. Mercier, F. Nief, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2077-2079 (1982).

^j M.-O. Bevierre, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 655-657 (1990).

^k M.-O. Bevierre, F. Mercier, F. Mathey, *New J. Chem.* **15**, 545-550 (1991).

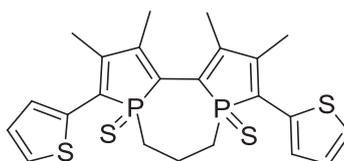


5,5'-Bithienyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (2b): *n*-Butyllithium (0.95 mL, 1.50 mmol) was added dropwise at room temperature to an Et₂O solution (2.0 mL) of thiophene (0.13 g, 1.50 mmol) and TMEDA (0.23 mL). After 3 h, the reaction mixture was added to a THF solution of 1-cyano-3,4-dimethylphosphole (0.40 g, 2.10 mmol) at -80 °C. The temperature was raised to 25 °C. After hydrolysis and extraction with ether, the crude product was chromatographed on silica gel with heptanes. 1-(2-thienyl)-3,4-dimethylphosphole was isolated as an orange compound. The 1-substituted phosphole was heated for five days at 170 °C. The precipitate was washed 4 times with dichloromethane (20 mL) to afford a dark-red compound (0.13 g, yield: 17 %). **¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.31 (d, *J*(H,H) = 5.4 Hz, 4H, CH_{thienyl}), 7.17 (d, *J*(H,H) = 2.4 Hz, 4H, CH_{thienyl}), 7.11 (dd, *J*(H,H) = 5.4 Hz, ³*J*(H,H) = 2.4 Hz, 4H, CH_{thienyl}), 2.18 (m, 12H, CH₃C_β), 1.91 (s, 12H, CH₃C_α). **³¹P-¹H NMR (CD₂Cl₂, 161.0 MHz):** δ = -3.19 (s). **HR-MS (ESI, CH₃OH/CH₂Cl₂, v/v, 70/30):** *m/z* 768.0649 [*M*]⁺; C₄₀H₃₆P₄S₄ calcd 768.06504. Anal. Calcd for C₄₀H₃₆P₄S₄ (768.87): C, 62.49; H, 4.72; S, 16.68. Found: C, 62.56; H, 4.72; S 16.64.



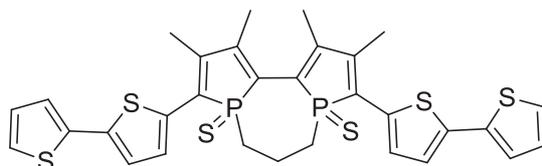
5,5'-Bithienyl-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bithioxophosphole (5b): 5,5'-Bithienyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.20 g, 0.25 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 3 h at 50 °C. Methyl iodide (0.07 mL, 1.25 mmol) was added at -80 °C and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. A short alumina column chromatography (THF) was performed under N₂. All the volatiles were removed under vacuo. The λ³,σ³-biphosphole derivative **2b** give usual ³¹P-¹H NMR spectrum (δ (CD₂Cl₂): **2b**, +7.8 ppm (large signal)).^{4,5} The resulting yellow solid was dissolved in dichloromethane (5.0 mL). An excess amount of elemental sulfur was added and the reaction mixture was stirred for 1 h at 40 °C. All volatile materials were removed under vacuo. The brown residue which contains a mixture of two diastereoisomers (³¹P-¹H NMR spectrum (δ (CD₂Cl₂): **5b**, +52.0 (s) and 53.8 (m, P1), 57.1

(m, P2)), was purified on silica gel chromatography (dichloromethane). The major diastereoisomer **5b** was obtained as a yellow solid (0.22 g, yield: 58 %). **¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.72 (d, $J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.36 (d, $J(\text{H,H})$ = 5.1 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.08 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, $J(\text{H,H})$ = 5.1 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 2.25 (d, $J(\text{P,H})$ = 1.8 Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{C}\beta$), 2.01 (pseudo-t, $J(\text{P,H})$ = 2.7 Hz, $J(\text{P,H})$ = 2.4 Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{C}\beta$), 1.91 ppm (d, $J(\text{P,H})$ = 12.6 Hz, 6H, CH_3P). **¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 152.2 (dd, $J(\text{P,C})$ = 7.8 Hz, $J(\text{P,C})$ = 24.6 Hz, $\text{C}\beta$), 143.4 (dd, $J(\text{P,C})$ = 2.1 Hz, $J(\text{P,C})$ = 25.4 Hz, $\text{C}\beta$), 134.2 (d, $J(\text{P,C})$ = 15.7 Hz, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 134.0 (d, $J(\text{P,C})$ = 81.7 Hz, $\text{C}\alpha$), 129.4 (dd, $J(\text{P,C})$ = 78.1 Hz, $J(\text{P,C})$ = 2.7 Hz, $\text{C}\alpha$), 128.3 (d, $J(\text{P,C})$ = 5.3 Hz, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 127.6 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 127.1 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 20.7 (d, $J(\text{P,C})$ = 49.6 Hz, CH_3P), 16.7 (d, $J(\text{P,C})$ = 12.6 Hz, $\text{CH}_3\text{C}\beta$), 15.6 ppm (d, $J(\text{P,C})$ = 12.8 Hz, $\text{CH}_3\text{C}\beta$). **³¹P-¹H NMR (121 MHz, CD₂Cl₂):** δ = + 53.2 ppm (s). **HR-MS (ESI, CH₃OH):** m/z 501.0134 [$M+\text{Na}$]⁺; C₂₂H₂₄P₂S₄Na calcd 501.01338. Anal. Calcd for C₂₂H₂₄P₂S₄ (478.64): C, 55.21; H, 5.05; S, 26.80. Found : C, 55.27; H, 5.44; S 26.44.

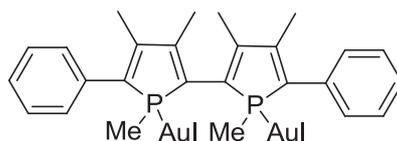


5,5'-Bithienyl-1,1'-(1,3-propyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bithioxophosphole (6b): 5,5'-Bithienyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.20 g, 0.25 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 3 h at 50 °C. 1,3-dibromopropane (0.06 mL, 0.62 mmol) was added at 25 °C and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. A short alumina column chromatography (THF) was performed under N₂. All the volatiles were removed under vacuo and the resulting yellow solid was dissolved in dichloromethane (5.0 mL). An excess amount of elemental sulfur was added and the reaction mixture was stirred for 1 h at 40 °C. All volatile materials were removed under vacuo, and the brown residue was purified on silica gel chromatography (dichloromethane). The product **6b** was obtained as a yellow solid (yield: 0.15 g, 61 %). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.57 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.9 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.34 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 5.1 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.05 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 3.9 Hz, $J(\text{H,H})$ = 5.1 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 2.77 (m, 2H, CH_2), 2.51-2.12 (m, 4H, P- CH_2), 2.25 (d, $J(\text{P,H})$ = 1.5 Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{C}\beta$), 2.01 (pseudo-t, $J(\text{P,H})$ = 2.6 Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{C}\beta$). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 150.9 (dd, $J(\text{C,P})$ = 23.1 Hz, $J(\text{C,P})$ = 9.4 Hz, $\text{C}\beta$), 144.8 (dd, $J(\text{C,P})$ = 22.7 Hz, $J(\text{C,P})$ = 2.6 Hz, $\text{C}\beta$), 134.4 (d, $J(\text{C,P})$ = 15.4 Hz, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 130.06 (dd, $J(\text{C,P})$ = 77.9 Hz,

$J(\text{C,P}) = 12.2 \text{ Hz}$, C_α), 128.6 (dd, $J(\text{C,P}) = 77.6 \text{ Hz}$, $J(\text{C,P}) = 2.6 \text{ Hz}$, C_α), 127.9 (d, $J(\text{C,P}) = 5.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 127.5 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 126.7 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 27.1 (dd, $J(\text{C,P}) = 44.9 \text{ Hz}$, $J(\text{C,P}) = 4.6 \text{ Hz}$, P- CH_2), 16.6 (t, $J(\text{C,P}) = 5.5 \text{ Hz}$, CH_2), 15.9 (s, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 15.7 ppm (s, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.0 MHz): $\delta = +51.9$ (s). HR-MS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, 9/1): m/z 513.0128 [$M+\text{Na}^+$] $^+$; $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{S}_4\text{Na}$ calcd 513.01338. Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{S}_4$ (490.64): C, 56.30; H, 4.93; S, 26.14. Found : C, 55.95; H, 4.92; S 25.81.

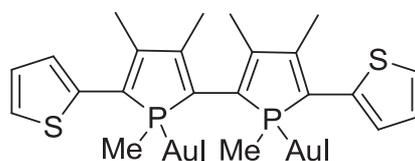


5,5'-Bis(2,2'-bithienyl)-1,1'-(1,3-propyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bithioxophosphole (6c): 5,5'-Bis(2,2'-bithienyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.22 g, 0.20 mmol) was added to a solution of Na (3.0 mg, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 5 h at 50 °C. 1,3-dibromopropane (0.05 mL, 0.48 mmol) in THF (5.0 mL) was added dropwise at 25 °C. Then the mixture was subjected to a short silica gel column chromatography (THF). An excess amount of elemental sulfur was added and the reaction mixture was stirred for 1 h at 40 °C. All volatile materials were removed under vacuum, and the brown residue was purified on silica gel chromatography (dichloromethane). The product was obtained as a red solid (0.12 g, yield: 48%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52$ (d, $J(\text{H,H}) = 3.6 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.16 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.10 (d, $J(\text{H,H}) = 3.9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 6.96 (dd, $J(\text{H,H}) = 5.1 \text{ Hz}$, $J(\text{H,H}) = 3.9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 2.78 (m, 2H, CH_2), 2.17-2.53 (m, 4H, P- CH_2), 2.28 (d, $J(\text{P,H}) = 1.2 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 2.00 (t, $J(\text{P,H}) = 2.6 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.3$ (dd, $J(\text{P,C}) = 34.1 \text{ Hz}$, $J(\text{P,C}) = 9.5 \text{ Hz}$, C_β), 144.3 (dd, $J(\text{P,C}) = 22.5 \text{ Hz}$, $J(\text{P,C}) = 2.6 \text{ Hz}$, C_β), 138.1 (s, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 136.7 (s, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 133.5 (d, $J(\text{P,C}) = 16.0 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 130.4 (d, $J(\text{P,C}) = 78.4 \text{ Hz}$, C_α), 130.6 (d, $J(\text{P,C}) = 78.1 \text{ Hz}$, C_α), 129.4 (d, $J(\text{P,C}) = 5.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 128.0 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 125.0 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 124.2 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 123.9 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 27.3 (dd, $J(\text{P,C}) = 44.8 \text{ Hz}$, $J(\text{P,C}) = 4.6 \text{ Hz}$, P- CH_2), 16.6 (m, CH_2), 16.0 (s, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 15.8 (d, $J(\text{P,C}) = 1.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.0 MHz): $\delta = +51.8$ ppm (s). HR-MS (ESI, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 1/9, v/v): m/z 676.9885 [$M+\text{Na}^+$] $^+$; $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_6\text{Na}$ calcd 676.98828. Anal. Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_6$ (654.89): C, 56.85; H, 4.31; S, 29.38. Found : C, 56.34; H, 4.31; S, 29.42.



5,5'-Biphenyl-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole digold diiodide (7a):

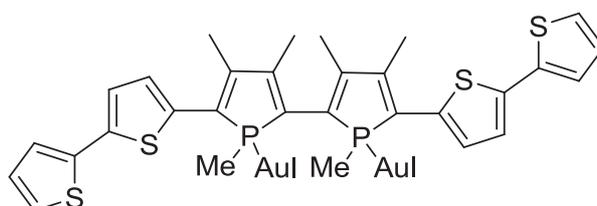
5,5'-Biphenyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.20 g, 0.30 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 1 h at room temperature. Methyl iodide (0.08 mL, 1.40 mmol) was added at -80 °C and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. A short alumina column chromatography (THF) was performed under N₂. All the volatiles were removed under vacuo and the resulting yellow solid was dissolved in dichloromethane (5.0 mL). AuCl(SC₄H₈) (0.30 g, 1.10 mmol) was added to the solution and the reaction was complete after stirring for 1 h at room temperature. After filtration and evaporation, the residue was chromatographed on silica gel (hexane/CH₂Cl₂; v/v; 1/3). The product **7a** was obtained as a yellow solid (0.19 g, yield: 30 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.58-7.26 (m, 10H, CH_{phenyl}), 2.22 (s, 6H, CH₃C_β), 2.05 (s, 6H, CH₃C_β), 1.70 ppm (d, J(P,H) = 12.0 Hz, 6H, CH₃P). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.9 (pseudo-t, ²J(P,C) + ³J(P,C) = 13Hz, C_β), 147.8 (pseudo-t, ²J(P,C) + ⁴JJ(P,C) = 8.5Hz, C_β), 132.5 (pseudo-t, J(P,C) = 13.2Hz, C_{phenyl}), 129.4 (s, CH_{phenyl}), 129.0 (s, CH_{phenyl}), 128.5 (s, CH_{phenyl}), 16.8 (s, CH₃C_β), 15.3 (s, CH₃C_β), 12.9 ppm (d, ¹J(C,P) = 33.0 Hz, CH₃P). C_α are not observed. ³¹P-{¹H} NMR (CDCl₃, 161.0 MHz): δ = + 38.1 ppm (s). HR-MS (ESI, CH₃OH/CHCl₃, 95/5, v/v): m/z 1072.8976 [M+Na]⁺; C₂₆H₂₈P₂Au₂I₂Na calcd 1072.89847. Anal. Calcd for C₂₆H₂₈P₂Au₂I₂ (1050.19): C, 29.74; H, 2.69. Found : C, 30.01; H, 2.92.



5,5'-Bithienyl-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole digold diiodide (7b):

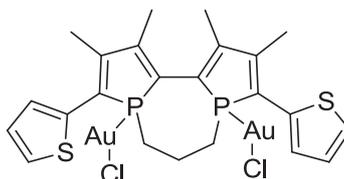
5,5'-Bithienyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.20 g, 0.25 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred during 3 h at 50 °C. Methyl iodide (0.07 mL, 1.25 mmol) was added at -80 °C and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. A short alumina column chromatography (THF) was performed under N₂. All the volatiles were removed under vacuo and the resulting yellow solid was dissolved in

dichloromethane (5.0 mL). AuCl(SC₄H₈) (0.30 g, 1.10 mmol) was added to the solution and the reaction was complete after stirring for 1 h at room temperature. After filtration and evaporation, the residue was chromatographed on silica gel (CH₂Cl₂). The product was obtained as a yellow solid (yield: 0.19 g, 34%). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 7.46 (d, ³J(H,H) = 3.3 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.41 (d, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.12 (dd, ³J(H,H) = 3.3 Hz, J(H,H) = 5.1 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 2.37 (d, J(P,H) = 1.8 Hz, 6H, CH₃C_β), 2.02 (s, 6H, CH₃C_β), 1.79 ppm (d, J(P,H) = 12.6 Hz, 6H, CH₃P). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 150.9 (m, C_β), 146.8 (m, C_β), 134.4 (m, C_{thienyl}), 131.2 (d, J(P,C) = 75.0 Hz, C_α), 129.0 (s, CH_{thienyl}), 127.9 (s, CH_{thienyl}), 127.4 (s, CH_{thienyl}), 17.0 (s, CH₃C_β), 15.8 (s, CH₃C_β), 12.0 ppm (d, ¹J(C,P) = 16.1 Hz, CH₃P). **³¹P-¹H NMR (CDCl₃, 161.0 MHz)**: δ = +37.7 ppm (s). **HR-MS (ESI, CH₂Cl₂/CH₃COCH₃, 9/1)**: m/z 934.9173 [M-I]⁺; C₂₂H₂₄IP₂S₂Au₂ calcd 934.91707. Anal. Calcd for C₂₂H₂₄Au₂I₂P₂S₂ (1062.25): C, 24.88; H, 2.28; S, 6.04. Found : C, 24.44; H, 2.63; S 5.93.



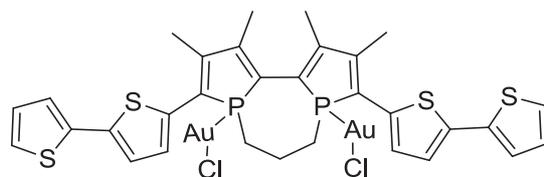
5,5'-Bis(2,2'-bithienyl)-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole digold diiodide (7c): 5,5'-Bis(2,2'-bithienyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.09 g, 0.08 mmol) was added to a solution of Na (0.01 g, 0.43 mmol) with naphthalene (0.04 g, 0.32 mmol) in THF (3.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred during 3 h at 50 °C. Methyl iodide (0.02 mL, 0.37 mmol) was added at -80 °C and the reaction was allowed to reach room temperature slowly. Then, the mixture was subjected to a short silica gel column chromatography (CH₂Cl₂) under N₂. AuCl(SC₄H₈) (0.10 g, 0.30 mmol) was added to the solution. The reaction was complete after stirring for 1h at room temperature. After filtration and evaporation, the residue was chromatographed on silica gel with heptane/CH₂Cl₂ (40/60, v/v) as eluent. Then the desired red solid **7c** was obtained and dried under vacuum (0.10 g, yield: 51%). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 7.43 (d, J(H,H) = 3.6 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.26 (m, 4H, CH_{thienyl}), 7.16 (d, J(H,H) = 3.6 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.05 (dd, J(H,H) = 3.6 Hz, J(H,H) = 5.1 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 2.41 (s, 6H, CH₃C_β), 2.02 (s, 6H, CH₃C_β), 1.84 (d, J(P,H) = 11.1 Hz, 6H, CH₃P). **¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂)**: δ = 153.4 (m, C_β), 142.6 (m, C_β), 139.1 (s, C_{thienyl}), 136.7 (s, C_{thienyl}), 133.3 (d, J(P,C) = 15.9 Hz, C_{thienyl}), 130.4 (d, J(P,C) = 74.8 Hz, C_α), 129.4 (d, J(P,C) = 5.8 Hz, CH_{thienyl}), 128.0 (s, CH_{thienyl}), 127.9 (dd, J(P,C) = 82.6 Hz, J(P,C) = 12.3 Hz, C_α),

125.1 (s, $CH_{thienyl}$), 124.3 (s, $CH_{thienyl}$), 124.1 (s, $CH_{thienyl}$), 17.1 (s, $CH_3C\beta$), 16.0 (s, $CH_3C\beta$), 12.3 ppm (d, $J(P,C) = 40.8$ Hz, CH_3P). $^{31}P\{-^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 161.0 MHz): $\delta = +36.5$ (s). HR-MS (ESI, CH_3OH/CH_2Cl_2 , 95/5, v/v): m/z 1098.8928 [$M-I$] $^+$; $C_{30}H_{28}P_2S_4Au_2I$ calcd 1098.89251. Anal. Calcd for $C_{30}H_{28}P_2S_4Au_2I_2$ (1226.52): C, 29.38; H, 2.30; S, 10.46. Found : C, 29.52; H, 2.67; S, 10.38.

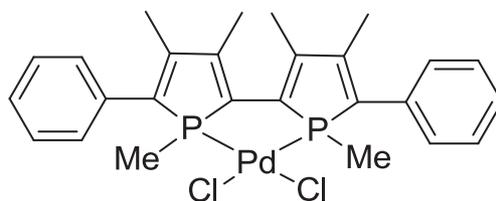


5,5'-Bithienyl-1,1'-(1,3-propyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole digold dichloride

(8b): 5,5'-Bithienyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetrphosphole (0.20 g, 0.25 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 3 h at 50 °C. 1,3-dibromopropane (0.06 mL, 0.62 mmol) was added at 25 °C and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. A short alumina column chromatography (THF) was performed under N_2 . All the volatiles were removed under vacuo and the resulting yellow solid was dissolved in dichloromethane (5.0 mL). $AuCl(SC_4H_8)$ (0.30 g, 1.10 mmol) was added to the solution and the reaction was complete after stirring for 1 h at room temperature. After filtration and evaporation, the residue was chromatographed on silica gel (CH_2Cl_2). The product **8b** was obtained as a yellow solid (yield: 0.27 g, 58%). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 7.36$ (d, $^3J(H,H) = 5.1$ Hz, 2H, $CH_{thienyl}$), 7.30 (d, $^3J(H,H) = 3.6$ Hz, 2H, $CH_{thienyl}$), 7.05 (dd, $^3J(H,H) = 3.6$ Hz, $J(H,H) = 5.1$ Hz, 2H, $CH_{thienyl}$), 2.59 (m, 2H, CH_2), 2.41-2.26 (m, 4H, P- CH_2), 2.31 (s, 6H, $CH_3C\beta$), 2.06 (pseudo-t, $J(P,H) = 2.2$ Hz, 6H, $CH_3C\beta$). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 152.5$ (dd, $J(C,P) = 17.7$ Hz, $J(C,P) = 9.0$ Hz, $C\beta$), 148.2 (dd, $J(C,P) = 17.3$ Hz, $J(C,P) = 2.3$ Hz, $C\beta$), 133.9 (d, $J(C,P) = 16.3$ Hz, $C_{thienyl}$), 128.4 (d, $J(C,P) = 7.4$ Hz, $CH_{thienyl}$), 128.2 (s, $CH_{thienyl}$), 128.0 (s, $CH_{thienyl}$), 127.5 (dd, $J(C,P) = 59.9$ Hz, $J(C,P) = 12.2$ Hz, $C\alpha$), 127.3 (dd, $J(C,P) = 59.7$ Hz, $J(C,P) = 14.2$ Hz, $C\alpha$), 25.2 (dd, $J(C,P) = 30.1$ Hz, $J(C,P) = 8.0$ Hz, P- CH_2), 21.7 (s, CH_2), 16.8 (d, $J(C,P) = 9.4$ Hz, $CH_3C\beta$), 16.2 ppm (d, $J(C,P) = 10.1$ Hz, $CH_3C\beta$). $^{31}P\{-^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 161.0 MHz): $\delta = +30.8$ ppm (s). HR-MS (ESI, CH_2Cl_2/CH_3OH , 95/5, v/v): m/z 912.9394 [$M+Na$] $^+$; $C_{23}H_{24}Cl_2P_2S_2Au_2Na$ calcd 912.93652. Anal. Calcd for $C_{23}H_{24}Au_2Cl_2P_2S_2$ (891.35): C, 30.99; H, 2.71; S, 7.19. Found : C, 30.88; H, 2.67; S 7.10.

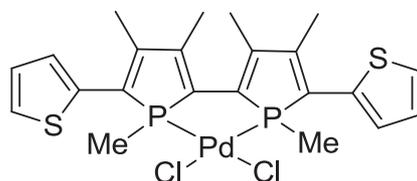


5,5'-Bis(2,2'-bithienyl)-1,1'-(1,3-propyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole digold dichloride (8c): 5,5'-Bis(2,2'-bithienyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.22 g, 0.20 mmol) was added to a solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred during 5 h at 50 °C. 1,3-dibromopropane (0.05 mL, 0.48 mmol) in THF (5.0 mL) was added dropwise at 25 °C. Then the mixture was subjected to a short silica gel column chromatography (THF). After evaporation, the yellow solid was dissolved in CH₂Cl₂ (5.0 ml) and AuCl(SC₄H₈) (0.23 g, 0.72 mmol) was added to the solution. The reaction was complete after stirring for 1 h at room temperature. After filtration and concentration, the residue was chromatographed on silica gel with (CH₂Cl₂), the product **8c** was obtained as a red solid (0.19 g, yield: 45 %). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.35-7.24 (m, 6H, CH_{thienyl}), 7.17 (d, J (H,H) = 3.9 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.06 (m, 2H, CH_{thienyl}), 2.71 (m, 2H, CH₂), 2.50-2.40 (m, 4H, P-CH₂), 2.42 (s, 6H, CH₃C _{β}), 2.20 (s, 6H, CH₃C _{β}). **¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 152.7 (dd, J (P,C) = 17.8 Hz, J (P,C) = 9.0 Hz, C _{β}), 147.6 (dd, J (P,C) = 17.1 Hz, J (P,C) = 2.3 Hz, C _{β}), 140.0 (s, C_{thienyl}), 136.1 (s, C_{thienyl}), 132.7 (d, J (P,C) = 17.0 Hz, C_{thienyl}), 129.2 (d, J (P,C) = 7.8 Hz, CH_{thienyl}), 128.1 (s, CH_{thienyl}), 125.5 (s, CH_{thienyl}), 124.7 (s, CH_{thienyl}), 124.4 (s, CH_{thienyl}), 25.5 (dd, J (P,C) = 30.5 Hz, J (P,C) = 6.5 Hz, P-CH₂), 21.7 (m, CH₂), 16.9 (dd, J (P,C) = 9.8 Hz, J (P,C) = 1.3 Hz, CH₃C _{β}), 16.4 (d, J (P,C) = 10.0 Hz, CH₃C _{β}). C _{α} are not observed. **³¹P-¹H NMR (CDCl₃, 161.0 MHz):** δ = +30.1 ppm (s). **HR-MS (ESI, CH₃CN/CH₂Cl₂, 5/95, v/v):** m/z 1076.9150 [$M+Na$]⁺; C₃₁H₂₈P₂S₄Au₂Cl₂Na calcd 1076.91551. Anal. Calcd for C₃₁H₂₈P₂S₄Au₂Cl₂ (1055.60): C, 35.27; H, 2.67; S, 12.15. Found : C, 35.22; H, 2.45; S, 12.33.



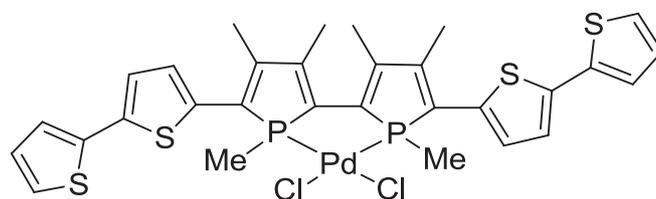
5,5'-Biphenyl-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole palladium dichloride (10a): 5,5'-Biphenyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.20 g, 0.30 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol)

in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 1 h at room temperature. Methyl iodide (0.08 mL, 1.40 mmol) was added at -80 °C and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. A short alumina column chromatography (THF) was performed under N₂. All the volatiles were removed under vacuo and the resulting yellow solid was dissolved in dichloromethane (5.0 mL). A solution of [PdCl₂(CH₃CN)₂] (0.14 g, 0.54 mmol) in CH₂Cl₂ (5.0 mL) was added dropwise. After stirring at room temperature for 1 h, the solvent was removed under vacuum to give an orange residue, washed with Et₂O and dissolved in dichloromethane. Finally, slow addition of pentane gave the complex as a red solid, which was filtered, washed with pentane, and dried under vacuum. Crystals were obtained by slow evaporation of CH₂Cl₂ solution (0.19 g, yield: 60 %). **¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.36-7.26 (m, 10H, CH_{phenyl}), 2.01 (s, 6H, CH₃C_β), 1.92 (s, 6H, CH₃C_β), 1.63 ppm (d, J(P,H) = 11.1 Hz, 6H, CH₃P). **¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 150.0 (m, C_β), 147.8 (pseudo-t, ²J(P,C) + ³J(P,C) = 33.2 Hz, C_β), 138.0 (d, J(P,C) = 49.8 Hz, C_α), 133.8 (pseudo-t, ²J(P,C) + ⁵J(P,C) = 10.7 Hz, C_{phenyl}), 130.9 (pseudo-t, J(P,C) = 4.4 Hz, CH_{phenyl}), 128.7 (s, CH_{phenyl}), 128.5 (s, CH_{phenyl}), 16.6 (pseudo-t, J(P,C) = 8.3 Hz, CH₃C_β), 16.0 (pseudo-t, J(P,C) = 10.3 Hz, CH₃C_β), 12.2 ppm (m, CH₃P). **³¹P-{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 161.0 MHz):** δ = +26.2 ppm (s). **HR-MS (ESI, CH₃OH/CH₂Cl₂, 80/20, v/v):** m/z 543.0399 [M-Cl]⁺; C₂₆H₂₈P₂ClPd calcd 543.03896. Anal. Calcd for C₂₆H₂₈P₂PdCl₂ (579.77): C, 53.86; H, 4.87. Found : C, 53.77; H, 4.83.



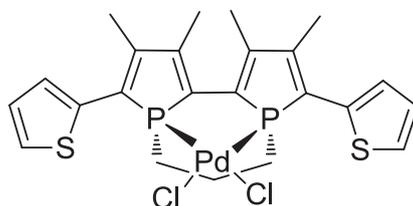
5,5'-Bithienyl-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole palladium dichloride (10b): 5,5'-Bithienyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.20 g, 0.25 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred during 3 h at 50 °C. Methyl iodide (0.07 mL, 1.25 mmol) was added at -80 °C and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. A short alumina column chromatography (THF) was performed under N₂. All the volatiles were removed under vacuo and the resulting yellow solid was dissolved in dichloromethane (5.0 mL). A solution of [PdCl₂(CH₃CN)₂] (0.13 g, 0.52 mmol) in CH₂Cl₂ (5.0 mL) was added dropwise at -78 °C. After 15 minutes the mixture was slowly warmed to room temperature, the solvent was removed under vacuo to give an orange residue. The residue was washed with Et₂O and dissolved in dichloromethane. Then slow addition of pentane gave the

complex **10b** as an orange solid, which was filtered, washed with pentane, and dried under vacuum. Crystals were obtained by slow evaporation of CH_2Cl_2 solution (yield: 0.18 g, 50 %). **^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2)**: $\delta = 7.78$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.38 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.07 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz, $J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 2.18 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 2.00 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 1.67 ppm (d, $J(\text{P,H}) = 11.0$ Hz, 6H, CH_3P). **^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2)**: $\delta = 149.9$ (m, C_β), 134.8 (d, $J(\text{P,C}) = 15.7$ Hz, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 132.7 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 131.7 (d, $J(\text{P,C}) = 49.8$ Hz, C_α), 129.8 (m, C_α), 128.0 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 127.7 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 16.8 (s, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 16.7 (s, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 12.9 ppm (d, $^1J(\text{C,P}) = 27.0$ Hz, CH_3P). **^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 161.0 MHz)**: $\delta = 28.3$ ppm (s). **HR-MS (ESI, CH_2Cl_2)**: m/z 556.9518 [$M\text{-Cl}$] $^+$; $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClP}_2\text{S}_2\text{Pd}$ calcd 556.95222. Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Pd}$ (591.83): C, 44.65; H, 4.09; S, 10.84. Found : C, 44.80; H, 4.11; S 10.55.

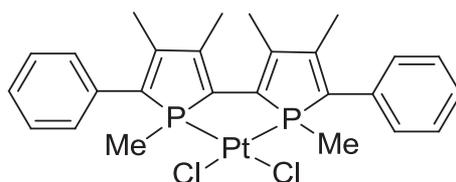


5,5'-Bis(2,2'-bithienyl)-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole palladium dichloride (10c): 5,5'-Bis(2,2'-bithienyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetrachlorophosphole (0.22 g, 0.20 mmol) was added to a solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred during 5 h at 50 °C. Methyl iodide (0.07 mL, 1.25 mmol) was added at -80 °C and the reaction was allowed to reach room temperature slowly. Then, the mixture was subjected to a short silica gel column chromatography (CH_2Cl_2) under N_2 . A solution of $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (0.10 g, 0.40 mmol) in CH_2Cl_2 (5.0 mL) was added dropwise at -78 °C. After 15 minutes the mixture was slowly warmed to room temperature, the solvent was removed under vacuo to give a purple residue. The residue was washed with Et_2O and dissolved in dichloromethane. Then slow addition of pentane gave the complex as a purple solid (0.18 g, yield: 58 %), which was filtered, washed with pentane, and dried, under vacuum. **^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2)**: $\delta = 7.86\text{-}7.90$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.12-7.22 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 6.94-6.98 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 2.25 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 2.00 (d, $J(\text{P,H}) = 1.5$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 1.694 (d, $J(\text{P,H}) = 11.4$ Hz, 6H, CH_3P). **^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2)**: $\delta = 149.7$ (m, C_β), 148.5 (m, C_β), 139.1 (s, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 136.7 (s, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 134.1 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 133.9 (d, $J(\text{P,C}) = 25.6$ Hz, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 128.3 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 125.1 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 124.2 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 124.1 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 16.6 (s, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 12.3 ppm (d, $J(\text{P,C}) = 27.0$ Hz, CH_3P). C_α not

observed. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 161.0 MHz): $\delta = +29.5$ ppm (s). HR-MS (ESI, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 20/80, v/v): m/z 776.8865 [$M+\text{Na}$] $^+$; $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_4\text{PdCl}_2\text{Na}$ calcd 776.88587. Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_4\text{PdCl}_2$ (756.08): C, 47.66; H, 3.73; S, 16.96. Found : C, 47.80; H, 3.94; S, 16.99.

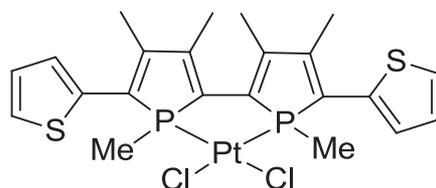


5,5'-Bithienyl-1,1'-(1,3-propyl)-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole palladium dichloride (11b): 5,5'-Bithienyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.20 g, 0.25 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 3 h at 50 °C. 1,3-dibromopropane (0.06 mL, 0.62 mmol) was added at 25 °C and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. Then the solution was concentrated and the residue was chromatographed on silica gel (hexane/ CH_2Cl_2 ; v/v; 3/1) to get the σ^3 -biphosphole (0.14 g, 0.33 mmol). The yellow solid was dissolved in $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (2/1; v/v; 15 mL) and $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (0.85 g, 0.33 mmol) was added. The resulting solution was stirred for 1 h at room temperature, filtered and then concentrated under vacuo to give a solid residue. This resulting solid was dissolved in a small amount of CH_2Cl_2 and precipitated with a large excess of pentane. After filtration, the dark red solid obtained was dried under vacuum (0.18 g, yield: 57 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 7.90$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.9$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.44 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.14 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 3.9$ Hz, $J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 2.56 (m, 2H, CH_2), 2.41-2.26 (m, 4H, P- CH_2), 2.38 (d, $J(\text{P,H}) = 2.1$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 2.36 ppm (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 151.7$ (d, $J(\text{C,P}) = 16.0$ Hz, C_β), 142.6 (m, C_β), 134.6 (d, $J(\text{C,P}) = 17.9$ Hz, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 133.4 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 128.0 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 127.9 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 127.5 (d, $J(\text{C,P}) = 53.7$ Hz, C_α), 29.4 (dd, $J(\text{C,P}) = 20.9$ Hz, $J(\text{C,P}) = 6.4$ Hz, P- CH_2), 25.7 (s, CH_2), 19.0 (d, $J(\text{C,P}) = 10.9$ Hz, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 17.2 ppm (d, $J(\text{C,P}) = 11.5$ Hz, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$). one C_α is not observed. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 161.0 MHz): $\delta = +75.2$ ppm (s). HR-MS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3$, 50/50, v/v): m/z 624.9104 [$M+\text{Na}$] $^+$; $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{PdNa}$ calcd 624.90987. Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Pd}$ (603.84): C, 45.75; H, 4.01; S, 10.62. Found : C, 45.69; H, 3.99; S 10.86.



5,5'-Biphenyl-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole platinum dichloride

(12a): 5,5'-Biphenyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole (0.20 g, 0.30 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 1 h at room temperature. Methyl iodide (0.08 mL, 1.40 mmol) was added at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. A short alumina column chromatography (THF) was performed under N_2 . All the volatiles were removed under vacuo and the resulting yellow solid was dissolved in dichloromethane (5.0 mL). A solution of $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (0.19 g, 0.54 mmol) in CH_2Cl_2 (5.0 mL) was added dropwise. After stirring at room temperature for 1 h, the solvent was removed under vacuum to give an orange residue, washed with Et_2O and dissolved in dichloromethane. Finally, slow addition of pentane gave the complex as an orange solid, which was filtered, washed with pentane, and dried under vacuum. Crystals were obtained by slow evaporation of CH_2Cl_2 solution (yield: 0.17 g, 46%). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.33\text{--}7.29$ (m, 10H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 1.98 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 1.94 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 1.61 ppm (d, $J(\text{P},\text{H}) = 11.1$ Hz, 6H, CH_3P). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 150.9$ (m, C_β), 148.1 (pseudo-t, $^2J(\text{P},\text{C}) + ^3J(\text{P},\text{C}) = 15.6$ Hz, C_β), 137.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 51.1$ Hz, C_α), 134.1 (pseudo-t, $^2J(\text{P},\text{C}) + ^5J(\text{P},\text{C}) = 10.6$ Hz, C_{phenyl}), 130.2 (s, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 128.9 (s, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 16.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11.7$ Hz, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 15.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11.4$ Hz, $\text{CH}_3\text{C}_\beta$), 12.3 ppm (d, $J(\text{P},\text{C}) = 36.0$ Hz, CH_3P). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 161.0 MHz): $\delta = +16.4$ ppm (pseudo-t, $^1J(\text{P},\text{Pt}) = 4402.2$ Hz, P1 et P2). **HR-MS (ESI, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 80/20, v/v):** m/z 631.0986 [$M\cdot\text{Cl}$] $^+$; $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{ClPt}$ calcd 631.09816. Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{PtCl}_2$ (579.77): C, 46.72; H, 4.22. Found : C, 46.33; H, 4.33.

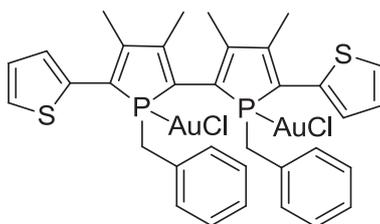


5,5'-Bithienyl-1,1'-dimethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole platinum dichloride

(12b): 5,5'-Bithienyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetraphosphole **2b** (0.20 g, 0.25 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10

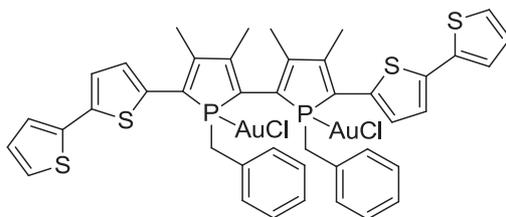
mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred during 3 h at 50 °C. Methyl iodide (0.07 mL, 1.25 mmol) was added at -80 °C and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. A short alumina column chromatography (THF) was performed under N₂. All the volatiles were removed under vacuo and the resulting yellow solid was dissolved in dichloromethane (5.0 mL). A solution of [PtCl₂(CH₃CN)₂] (0.18 g, 0.52 mmol) in CH₂Cl₂ (5.0 mL) was added dropwise at -78 °C. After 15 minutes the mixture was slowly warmed to room temperature, the solvent was removed under vacuo to give an orange residue. The residue was washed with Et₂O and dissolved in dichloromethane. Then slow addition of pentane gave the complex **12b** as an orange solid, which was filtered, washed with pentane, and dried under vacuum. Crystals were obtained by slow evaporation of CH₂Cl₂ solution (yield: 0.18 g, 50%).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.73 (d, ³J(H,H) = 3.6 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.38 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.07 (dd, ³J(H,H) = 3.9 Hz, J(H,H) = 4.8 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 2.21 (s, 6H, CH₃C_β), 1.97 (s, 6H, CH₃C_β), 1.64 ppm (d, J(P,H) = 12.0 Hz, 6H, CH₃P). **¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂)**: δ = 150.2 (m, C_β), 148.6 (pseudo-t, ²J(P,C) + ³J(P,C) = 13.8 Hz, C_β), 135.0 (d, J(P,C) = 15.4 Hz, C_α), 132.3 (s, CH_{thienyl}), 128.0 (s, CH_{thienyl}), 127.6 (s, CH_{thienyl}), 16.7 (pseudo-t, J(P,C) = 11.6 Hz, CH₃C_β), 12.9 ppm (d, J(P,C) = 35.6 Hz, CH₃P). **³¹P-¹H NMR (CD₂Cl₂, 161.0 MHz)**: δ = +17.3 ppm (pseudo-t, J(P,Pt) = 4435.9 Hz). **HR-MS (ESI, CH₃COCH₃)**: m/z 700.9697 [M+Na]⁺; C₂₃H₂₄Cl₂P₂S₂PtNa calcd 700.96963. Anal. Calcd for C₂₃H₂₄Cl₂P₂S₂Pt (682.52): C, 38.83; H, 3.55; S, 9.42. Found: C, 35.66; H, 3.56; S 7.81.



5,5'- Bithienyl -1,1'-dibenzyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole digold dichloride (9b): 5,5'-Bithienyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetrphosphole (0.20 g, 0.25 mmol) was added to a dark green solution of Na (0.02 g, 1.10 mmol) with naphthalene (0.14 g, 1.10 mmol) in THF (6.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred during 3 h at 50 °C. Benzyl bromide (0.15 mL, 1.25 mmol) was added at -80 °C and the mixture was allowed to reach room temperature slowly. A short alumina column chromatography (THF) was performed under N₂. All the volatiles were removed under vacuo and the resulting yellow solid was dissolved in dichloromethane (5.0 mL). AuCl(SC₄H₈) (0.30 g, 1.10 mmol) was added to the solution and the reaction was complete after stirring for 1 h at room temperature. After filtration and evaporation,

the residue was chromatographed on silica gel (CH_2Cl_2). The product was obtained as a red solid (yield: 0.29 g, 55%). **^1H NMR (300 MHz, CDCl_3):** δ = 7.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.39 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.09 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 4.0$ Hz, $J(\text{H,H}) = 4.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.03 – 6.93 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 6.62 (d, $J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 4.00 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 3.64 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 2.27 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}\beta$), 1.55 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}\beta$), 1.45 ppm (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}\beta$). **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 152.2 (m, $\text{C}\beta$), 147.8 (m, $\text{C}\beta$), 137.8 (s, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 134.7 (d, $^1J(\text{P,C}) = 16.4$ Hz, $\text{C}\alpha$), 130.7 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 128.9 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 128.4 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 128.3 (s, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 127.9 (s, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 127.2 (s, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 33.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 27.1$ Hz, CH_2benzyl), 17.6 (s, $\text{CH}_3\text{C}\beta$), 15.6 ppm (s, $\text{CH}_3\text{C}\beta$). **^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.0 MHz):** δ = +43.8 ppm (s). **HR-MS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3$, 9/1):** m/z 996.5173 [MCl] $^+$; $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{S}_2\text{Au}_2\text{Cl}_2$ calcd 996.51707. Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{S}_2\text{Au}_2\text{Cl}_2$ (1031.53): C, 39.59; H, 3.13; S, 6.22. Found : C, 39.14; H, 3.50; S 5.11.



5,5'-Bis(2,2'-bithienyl)-1,1'-dibenzyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole digold dichloride (9c): 5,5'-Bis(2,2'-bithienyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetrphosphole (0.09 g, 0.08 mmol) was added to a solution of Na (0.01 g, 0.43 mmol) with naphthalene (0.042 g, 0.32 mmol) in THF (3.0 mL) at room temperature. The mixture was stirred during 5 h at 50 °C. Benzyl bromide (0.044 mL, 0.37 mmol) was added at -80 °C and the reaction was allowed to reach room temperature slowly. Then, the mixture was subjected to a short silica gel column chromatography (CH_2Cl_2) under N_2 . $\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)$ (0.096 g, 0.3 mmol) was added to the solution. The reaction was complete after stirring for 1 h at room temperature. After filtration and evaporation, the residue was chromatographed on silica gel with CH_2Cl_2 as eluent. Then the desired red solid **9c** was obtained and dried under vacuum (120 mg, 58%). **^1H NMR (300 MHz, CDCl_3):** δ = 7.49 (d, $J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.30 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.17 (d, $J(\text{H,H}) = 4.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 7.07 (m, 8H, 2 x $\text{CH}_{\text{thienyl}}$ + 6 x $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 6.76 (d, $J(\text{H,H}) = 6.4$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 2.41 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}\beta$), 3.92 (m, 2H, CH_2benzyl), 3.76 (m, 2H, CH_2benzyl), 2.31 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}\beta$), 1.50 ppm (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}\beta$). **^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2):** δ = 152.5 (m, $\text{C}\beta$), 147.3 (m, $\text{C}\beta$), 139.9 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 136.3 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 133.5 (d, $J(\text{P,C}) = 20.2$ Hz, $\text{C}\alpha$), 130.6 (d, $J(\text{P,C}) = 4.9$ Hz, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 130.1 (s, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 129.4 (*pseudo-t*, $J(\text{P,C}) = 4.4$ Hz, $\text{C}\alpha$), 129.0 (*pseudo-t*,

$J(\text{C,H}) = 2.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$, 128.7 (s, $\text{C}_{\text{thienyl}}$), 128.4 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 128.2 (s, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$), 127.3 (s, C_{phenyl}), 125.5 (s, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 124.7 (s, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 124.6 (s, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 33.7 (d, $J(\text{P,C}) = 13.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2_{\text{benzyl}}$), 17.6 (m, $\text{CH}_3\text{C}\beta$), 15.9 ppm (*pseudo-t*, $J(\text{P,C}) = 5.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{C}\beta$). **$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 161.0 MHz): $\delta = +41.8$ (s). **HR-MS (ESI, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 95/5, v/v): m/z 1163.8928 [M^+Cl^-]; $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_4\text{Au}_2\text{Cl}_2$ calcd 1163.89251. Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_4\text{Au}_2\text{Cl}_2$ (1195.78): C, 42.19; H, 3.03; S, 10.73. Found : C, 41.36; H, 3.45; S, 10.43.****

X-ray Analysis 2,2'-biphosphole:

	5a. CH₂Cl₂	5b
Molecular formula	C ₅₃ H ₅₆ P ₄ S ₄ Cl ₂	C ₂₂ H ₂₄ P ₂ S ₄
Molecular weight	1016.00	478.59
<i>a</i> (Å)	29.730(3)	11.7720(4)
<i>b</i> (Å)	7.941(1)	11.6359(4)
<i>c</i> (Å)	22.377(2)	17.1416(5)
α (°)	90	90
β (°)	90.142(5)	96.730(2)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	5282.9(10)	2331.84(13)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.277	1.363
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c
Temperature (K)	120(2)	150(2)
Wavelength Mo-K α (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.60 * 0.2 * 0.05	0.50 * 0.35 * 0.18
μ (mm ⁻¹)	0.437	0.552
<i>F</i> (000)	2128	1000
θ limit (°)	3.22-27.50	2.47 – 27.44
Index ranges <i>hkl</i>	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 38, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	34914	8368
Independent reflections	6060	2595
Reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4090	2171
Data/restraints/parameters	6060/0/299	2595/0/129
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.916	1.077
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1= 0.0639 <i>wR</i> 2= 0.1663	<i>R</i> 1= 0.0445 <i>wR</i> 2= 0.1228
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1= 0.1033 <i>wR</i> 2= 0.1869	<i>R</i> 1= 0.0535 <i>wR</i> 2= 0.1286
Largest diff peak and hole (e Å ⁻³)	1.107 and -0.643	0.745 and -0.403

	5c	7c
Molecular formula	C ₃₀ H ₂₂ P ₂ S ₆	C ₃₁ H ₂₈ P ₂ S ₆
Molecular weight	642.82	654.83
<i>a</i> (Å)	15.6922(10)	9.675(2)
<i>b</i> (Å)	12.3669(7)	13.307(3)
<i>c</i> (Å)	32.1244(16)	23.946(6)
α (°)	90	90
β (°)	103.339(2)	90
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	6066.0(6)	3082.9(12)
<i>Z</i>	8	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.408	1.411
Crystal system	Monoclinic	Othorhombic
Space group	P21/c	P212121
Temperature (K)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo- <i>K</i> α (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.25 * 0.2 * 0.10	0.20 * 0.15 * 0.10
μ (mm ⁻¹)	0.577	0.569
<i>F</i> (000)	2672	1360
θ limit (°)	1.30 – 27.51	1.70 – 26.37
Index ranges <i>hkl</i>	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -40 ≤ <i>l</i> ≤ 38	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Reflections collected	50697	17735
Independant reflections	13820	6282
Reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	9652	5624
Data/restraints/parameters	13820/0/730	6282/0/357
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.041	1.042
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1= 0.0509 <i>wR</i> 2= 0.1319	<i>R</i> 1= 0.0428 <i>wR</i> 2= 0.1135
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1= 0.0854 <i>wR</i> 2= 0.1649	<i>R</i> 1= 0.0512 <i>wR</i> 2= 0.1282
Largest diff peak and hole (e Å ⁻³)	0.991 and -0.784	0.840 and -0.582

	6a	6b
Molecular formula	C ₅₂ H ₅₆ P ₄ I ₄ Au ₄	C ₂₂ H ₂₄ Au ₂ I ₂ P ₂ S ₄
Molecular weight	2100.31	1062.20
<i>a</i> (Å)	25.706(1)	19.5410(7)
<i>b</i> (Å)	15.378(2)	11.0881(4)
<i>c</i> (Å)	14.857(2)	16.3105(6)
α (°)	90	90
β (°)	108.54(3)	130.0190(10)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	5568.4(14)	2706.47(17)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	2.505	2.607
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c
Temperature (K)	120(2)	150(2)
Wavelength Mo-K α (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.40 * 0.22 * 0.16	0.33 * 0.27 * 0.22
μ (mm ⁻¹)	12.872	13.392
<i>F</i> (000)	3824	1928
θ limit (°)	3.52 – 32.00	2.57-27.48
Index ranges <i>hkl</i>	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 38, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	55876	10748
Independent reflections	9655	3085
Reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	7852	2701
Data/restraints/parameters	9655/0/293	3085/0/138
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.031	1.015
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1= 0.0308 <i>wR</i> 2= 0.0639	<i>R</i> 1= 0.0272 <i>wR</i> 2= 0.0634
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1= 0.0470 <i>wR</i> 2= 0.0706	<i>R</i> 1= 0.0342 <i>wR</i> 2= 0.0662
Largest diff peak and hole (e Å ⁻³)	3.986 and -2.624	1.442 and -1.441

	6c	8b
Molecular formula	C ₃₀ H ₂₈ P ₂ S ₄ Au ₂ I ₂	C ₂₃ H ₂₄ P ₂ S ₂ Cl ₂ Au ₂
Molecular weight	1226.44	891.32
<i>a</i> (Å)	17.750(2)	12.8021(8)
<i>b</i> (Å)	16.694(3)	12.3063(6)
<i>c</i> (Å)	17.835(2)	16.8113(11)
α (°)	90	90
β (°)	102.419(5)	107.752(2)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	5161.2(12)	2522.4(3)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.578	2.347
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/n	P21/n
Temperature (K)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo- <i>K</i> α (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.21 * 0.13 * 0.09	0.20 * 0.08 * 0.04
μ (mm ⁻¹)	7.112	12.134
<i>F</i> (000)	2264	1664
θ limit (°)	2.94-27.66	1.76 – 26.43
Index ranges <i>hkl</i>	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	22693	20298
Independent reflections	11796	5147
Reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4090	4267
Data/restraints/parameters	11796/0/384	5147/0/286
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.044	1.074
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1= 0.0595 <i>wR</i> 2= 0.1684	<i>R</i> 1= 0.0293 <i>wR</i> 2= 0.0732
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1= 0.0766 <i>wR</i> 2= 0.1847	<i>R</i> 1= 0.0413 <i>wR</i> 2= 0.0879
Largest diff peak and hole (e Å ⁻³)	3.650 and -2.093	1.498 and -1.006

	8c	10a. CH₂Cl₂
Molecular formula	C ₃₁ H ₂₈ P ₂ S ₄ Cl ₂ Au ₂	C ₂₇ H ₃₀ Pd ₁ Cl ₄ P ₂
Molecular weight	1055.55	664.65
<i>a</i> (Å)	16.3224(6)	14.2534(6)
<i>b</i> (Å)	12.1222(5)	10.2419(4)
<i>c</i> (Å)	17.8106(7)	20.5994(8)
α (°)	90	90
β (°)	108.980(2)	109.2520(10)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	3332.5(2)	2839.0(2)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	2.347	1.555
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/c	P21/c
Temperature (K)	150(2)	120(2)
Wavelength Mo- <i>K</i> α (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.18 * 0.08 * 0.06	0.35 * 0.18 * 0.15
μ (mm ⁻¹)	9.324	1.158
<i>F</i> (000)	2000	1344
θ limit (°)	1.32 – 26.39	1.51-27.48
Index ranges <i>hkl</i>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflections collected	25256	12727
Independent reflections	6808	6497
Reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5955	5236
Data/restraints/parameters	6808/0/365	6497/0/307
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.109	1.147
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1= 0.0331 <i>wR</i> 2= 0.0916	<i>R</i> 1= 0.0317 <i>wR</i> 2= 0.0885
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1= 0.0408 <i>wR</i> 2= 0.1084	<i>R</i> 1= 0.0478 <i>wR</i> 2= 0.1116
Largest diff peak and hole (e Å ⁻³)	4.591 and -1.537	1.520 and -1.107

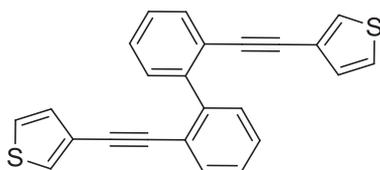
11b. CH₂Cl₂	
Molecular formula	C ₂₄ H ₂₆ Pd ₁ P ₂ S ₂ Cl ₄
Molecular weight	668.71
<i>a</i> (Å)	7.9580(8)
<i>b</i> (Å)	40.574(4)
<i>c</i> (Å)	8.8155(9)
α (°)	90
β (°)	107.633(3)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	2712.7(5)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.686
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/a
Temperature (K)	150(2)
Wavelength Mo- <i>K</i> α (Å)	0.71069
Crystal size (mm)	0.70 * 0.50 * 0.10
μ (mm ⁻¹)	1.364
<i>F</i> (000)	1384
θ limit (°)	1.00-26.39
Index ranges <i>hkl</i>	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -41 ≤ <i>k</i> ≤ 50, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Reflections collected	15115
Independent reflections	5528
Reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4762
Data/restraints/parameters	5528/0/298
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.202
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0830 <i>wR</i> 2 = 0.1946
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0955 <i>wR</i> 2 = 0.2080
Largest diff peak and hole (e Å ⁻³)	2.375 and -2.171

PAHs

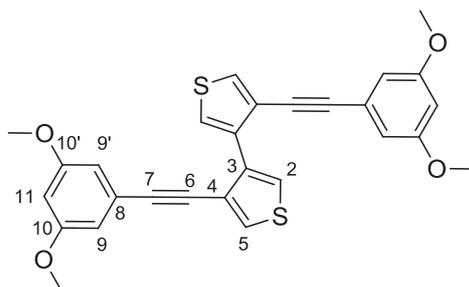
General informations:

All experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Commercially available reagents were used as received without further purification. Solvents were freshly purified using MBRAUN SPS-800 drying columns. Irradiation reactions were conducted using a Heraeus TQ 150 mercury vapor lamp. Separations were performed by gravity column chromatography on basic alumina (Aldrich, Type 5016A, 150 mesh, 58 Å) or silica gel (Merck Geduran 60, 0.063-0.200 mm). ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR spectra were recorded on a Bruker AM300, AM400, AM500. ¹H and ¹³C NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) relative to Me₄Si as external standard. Assignment of proton and carbon atoms is based on COSY, HMBC, HMQC and DEPT-135 experiments. High-resolution mass spectra were obtained on a Varian MAT311 or ZabSpec TOF Micromass instrument at CRMPO, University of Rennes 1. MALDI-MS spectra were obtained in Ditrinol matrix using a nitrogen laser accumulating 50 laser shots and a Bruker Microflex LT MALDI-TOF mass spectrometer. Elemental analyses were performed by the CRMPO, University of Rennes 1. 2,2'-diethynylbiphenyl A was synthesized according to published procedure.¹ UV-Visible spectra were recorded at room temperature on a VARIAN Cary 5000 spectrophotometer. The UV-Vis-NIR emission and excitation spectra measurements were recorded on a FL 920 Edimburgh Instrument equipped with a Hamamatsu R5509-73 photomultiplier for the NIR domain (300-1700 nm) and corrected for the response of the photomultiplier. Quantum yields were calculated relative to fluorescein ($\Phi = 0.90$ in NaOH 0.1N). The electrochemical studies were carried out under argon using an Eco Chemie Autolab PGSTAT 30 potentiostat for cyclic voltammetry with the three-electrode configuration: the working electrode was a platinum disk, the reference electrode was a saturated calomel electrode and the counter-electrode a platinum wire. All potential were internally referenced to the ferrocene/ ferrocenium couple. For the measurements, concentrations of 10⁻³ M of the electroactive species were used in freshly distilled and degassed dichloromethane and 0.2 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate.

¹ C. Basu, C. Barthes, S. K. Sadhukhan, N. K. Girdhar, A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 136–140 (2007).

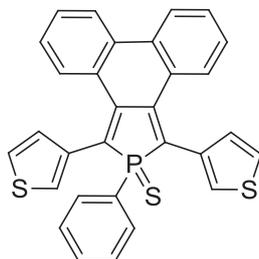


2,2'-bis(thiophen-3-ylethynyl)-1,1'-biphenyl (25) : A solution of 200 mg of 2,2'-diethynylbiphenyl (0.99 mmol, 1 eq.) and 0.28 mL of 3-bromothiophene (2.97 mmol, 3 eq.) in 10 mL of degassed THF/NEt₃ (1:1) was added by 69 mg of neat PdCl₂(PPh₃)₂ (0.10 mmol, 10 mol%) and 19 mg of neat CuI (0.10 mmol, 10 mol%). After 2 days of stirring at 100°C, the reaction was quenched with aqueous HCl. The crude product was extracted by Et₂O (4 x 20 mL), dried over MgSO₄ and evaporated. A further purification by flash chromatography on silica with heptan/EtOAc as eluent (95:5, R_f = 0.40) gave the title compound as a brown powder in a 81% yield (293 mg). **¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz):** δ = 6.93 (dd, 2H, 3J = 4.9 Hz, 4J = 1.2 Hz), 7.21 (dd, 2H, 3J = 4.9 Hz, 4J = 3.0 Hz), 7.25 (dd, 2H, 4J₁ = 3.0 Hz, 4J₂ = 1.2 Hz), 7.37-7.42 (m, 4H), 7.54 (m, 2H), 7.65 (m, 2H).

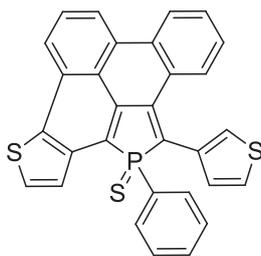


4,4'-bis((3,5-dimethoxyphenyl)ethynyl)-3,3'-bithiophene (29) : A solution of 750 mg of 4,4'-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-3,3'-bithiophene (2.09 mmol, 1 eq.) and 1-bromo-3,5-dimethoxybenzene (0.9 g, 4.40 mmol, 2.5 eq.) in 10 mL of degassed toluene/NEt₃ (1:1) was added neat Pd(PPh₃)₄ (0.30 mmol, 10 mol%). After 4 days of stirring at 100°C, all the volatiles were removed under vacuum. The crude product was extracted by Et₂O (4 x 20 mL) and evaporated. A further purification by flash chromatography on silica with heptan/EtOAc as eluent (95:5, R_f = 0.20) gave the title compound as a brown powder in a 40 % yield (407 mg). **¹H NMR (CDCl₃; 400 MHz):** δ = 7.82 (d, ⁴J(H,H) = 3.4 Hz, 2H, H₂ or H₅), 7.61 (d, ⁴J(H,H) = 3.4 Hz, 2H, H₂ or H₅), 6.61 (d, ⁴J(H,H) = 2.2 Hz, 4H, H_{9/9'}), 6.45 (t, ⁴J(H,H) = 2.2 Hz, 2H, H₁₁), 3.78 ppm (s, 12H, -OCH₃). **¹³C NMR (CD₂Cl₂; 100 MHz):** δ = 160.7 (s, C_{10/10'}), 136.2 (s, C₃), 129.5 (s, C₅), 124.4 (s, C₄), 123.7 (s, C₂), 122.2 (s, C₈), 109.1 (s, C_{9/9'}), 101.5 (s, C₁₁), 91.1 (s, C₇), 84.4 (s, C₆), 55.4 ppm (s, -OCH₃). **HR-MS (ESI, CH₃OH, m/z):** [M+Na]⁺ calcd for

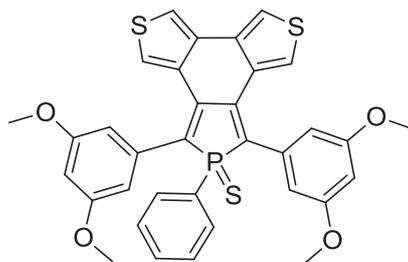
C₂₈H₂₂O₄S₂, 509.08572; found 509.0856. **Anal. Calcd. for C₂₈H₂₂O₄S₂** : C, 69.11, H, 4.56, S, 13.18; Found: C, 65.24, H, 4.26, S, 12.99.



2-phenyl-1,3-di(thiophen-3-yl)-2H-dibenzo[e,g]isophosphindole 2-sulfide (26) : A solution of BuLi in hexanes (2.5 M, 0,18 mL) was added dropwise at -78 °C to a THF solution (10 mL) of Cp₂ZrCl₂ (0.06 g, 0.22 mmol) and 2,2'-bis(thiophen-3-ylethynyl)-1,1'-biphenyl (0.1 g, 0.22 mmol). After stirring overnight, the solution turned deep red; and neat dibromophenylphosphine (0.1 g, 0.24 mmol) was added at -78 °C. The solution was stirred an additional 15 hours, turned orange, and filtered on basic alumina (THF). All volatile materials were removed under vacuum. For reason of stability, the compound was then directly oxidized with elemental sulfur in CH₂Cl₂ solution (6 mL) at room temperature for 5 hours. The crude yellow solid was purified by column chromatography on silica (CH₂Cl₂/*n*-C₇, 1/9) and the desired phosphole was obtained as an orange solid (39 mg, yield: 35%). **¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz)** : δ = 8.06 (d, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 2H, CH_{phenyl}), 7.92 (ddd, ³*J*(H,P) = 13.8 Hz, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.36 Hz, 2H, CH_{ortho}), 7.69 (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2H, CH_{phenyl}), 7.56 (m, 1H, CH_{para}), 7.49-7.41 (m, 6H, 2 CH_{phenyl}, 2 CH_{meta}, 2 CH_{thienyl}), 7.39 (ddd, ³*J*(H,P) = 4.9 Hz, ³*J*(H,H) = 4.9 Hz, ⁴*J*(H,H) = 0.9 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.11 (ddd, ³*J*(H,P) = 8.3 Hz, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.2 Hz, 2H, CH_{phenyl}), 7.03 ppm (d, ³*J*(H,H) = 4.9 Hz, 2H, CH_{thienyl}). **¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂)**: δ = 141.8 (d, ²*J*(C,P) = 26 Hz, C_β), 133.6 (s, C_{phenyl}), 133.5 (s, C_{thienyl}), 132.3 (d, ⁴*J*(C,P) = 3 Hz, C_{para}), 130.8 (d, ²*J*(C,P) = 12 Hz, C_{ortho}), 130.6 (s, CH_{phenyl}), 129.4 (d, ¹*J*(C,P) = 85 Hz, C_α), 129.0 (s, CH_{phenyl}), 128.9 (s, CH_{thienyl}), 128.8 (s, C_{phenyl}), 127.8 (s, CH_{phenyl}), 127.8 (s, CH_{thienyl}), 126.6 (d, ¹*J*(C,P) = 75 Hz, C_{ipso}), 126.4 (s, CH_{thienyl}), 124.3 (d, ³*J*(C,P) = 5 Hz, C_{meta}), 124.1 ppm (s, CH_{phenyl}). **³¹P-{¹H} NMR (CDCl₃, 162 MHz)** : δ = 56.35 ppm (s). **HR-MS (ESI, CH₂Cl₂/CH₃OH, 90/10, v/v, m/z)**: [M+Na]⁺: 529.0401 C₃₀H₁₉PS₃ calcd 529.04068. **Anal. Calcd for C₃₀H₁₉PS₃ (506.64)**: C, 71.12; H, 3.78; S, 18.99. Found: C, 75.32; H, 3.25; S, 17.95.

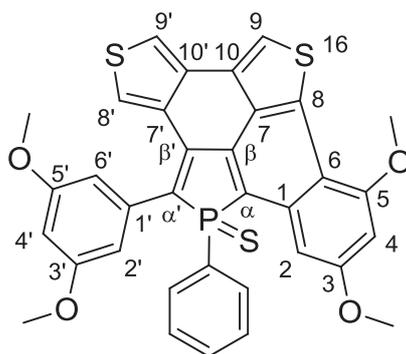


1-phenyl-2-(thiophen-3-yl)-1H-phenanthro[9',10',1':3,4,5]phosphindolo[6,7-b]thiophene 1-sulfide (27) : The product **26** (100 mg, 0.16 mmol, 1 eq.) was dissolved in 500 mL of toluene. The solution was sparged with argon for 15 min then 1 mL of propylene oxide (PPO) and I2 (86 mg, 2.1 eq.) were added. The solution was irradiated during 20 h with UV light using a Heraeus TQ 150 mercury vapor lamp. Then the solvent were evaporated and the crude was purified by chromatography on silica gel using dichloromethane:heptane (1:1, v/v) as eluent to afford **2** as an orange solid (50 mg, 50 %). **¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz)** : δ = 8.20 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 1H, CH_{phenyl}), 8.14 (d, $^3J(\text{H,P})$ = 7.4 Hz, 1H, CH_{phenyl}), 8.02 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 1H, CH_{phenyl}), 7.82 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 13.8 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2H, CH_{ortho}), 7.70 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 1H, CH_{phenyl}), 7.58 (d, $^3J(\text{H,P})$ = 5.4 Hz, 1H, CH_{thienyl}), 7.46 (m, 3H, CH_{para} et CH_{meta}), 7.30 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 4.9 Hz, 2H, 2 CH_{thienyl} et 2 CH_{phenyl}), 7.13 (m, 1H, CH_{phenyl}), 6.99 ppm (d, $^3J(\text{H,P})$ = 3.4 Hz, 1H, CH_{thienyl}). **³¹P-{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz)** : δ = 49.29 ppm (s). **HR-MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH, 9/1, m/z)**: [M+H]⁺ calcd for C₃₄H₂₅O₄PS₃, 505.02412; found 505.0240.



7,9-bis(3,5-dimethoxyphenyl)-8-phenyl-8H-isophosphindolo[4,5-c:6,7-c']dithiophene 8-sulfide (30) : A solution of BuLi in hexanes (2.5 M, 0,47 mL) was added dropwise at -78 °C to a THF solution (10 mL) of Cp₂ZrCl₂ (0.17 g, 0.58 mmol) and 4,4'-bis((3,5-dimethoxyphenyl)ethynyl)-3,3'-bithiophene **29** (0.26 g, 0.53 mmol). After stirring overnight, the solution turned deep red. Two equivalent of CuI (0.20 g, 1.06 mmol) was added at 0 °C for 20 min then neat dichlorophenylphosphine (0.09 g, 0.53 mmol) was added at -78 °C. The solution was stirred an additional 15 hours, turned light orange, and filtered on basic alumina (THF). All volatile materials were removed under vacuum. For reason of stability, the

compound was then directly oxidized with elemental sulfur in CH_2Cl_2 solution (6 mL) at room temperature for 5 hours. The crude yellow solid was purified by column chromatography on silica (n-C₇ and 5 % ethylacetate) and the desired phosphole was obtained as a yellow solid (150 mg, yield: 48 %). **¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz)** : δ = 3.54 (bs, 6H, H_{OMe}); 3.79 (bs, 6H, H_{OMe}); 5.90 (bs, 2H, CH_{phenyl}); 6.46 (s, 2H,), 6.79 (bs, 2H, CH_{phenyl}); 7.13 (s, 2H, CH_{thienyl}); 7.45 (m, 2H, H_{meta,phenyl}); 7.52 (s, 3H, CH_{thienyl}); 7.91 ppm (dd, ³J(H,H) = 13.68 Hz, ⁴J(H,H) = 7.78 Hz, 2H, H_{ortho,phenyl}). **¹³C NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz)**: δ = 55.9 (bs, O-CH₃); 101.2 (d, ⁵J(P,C) = 1.6 Hz, C₄); 106.3 (m, C₂); 118.1 (s, CH_{thienyl}); 126.6 (s, ¹J(P,C) = 76.3 Hz, C_{ipso}); 128.2 (s, CH_{thienyl}); 129.4 (d, ³J(P,C) = 12.7 Hz, C_{thienyl}); 130.7 (d, ³J(P,C) = 18.3 Hz, C_{meta}); 131.9 (d, ²J(P,C) = 11.1 Hz, C_{ortho}); 132.8 (d, J(P,C) = 2.4 Hz, C_{para}); 133.9 (s, C_{thienyl}), 134.4 (d, ¹J(P,C) = 78.7 Hz, C_α); 136.0 (d, ²J(P,C) = 9.5 Hz, C_{1,phenyl}); 138.6 (d, ²J(P,C) = 26.2 Hz, C_β); 162.17 (s, C_{3,phenyl}). **³¹P-¹H NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz)**: δ = 58.33 ppm (s). **HR-MS (ESI, CH₂Cl₂/CH₃OH, 90/10, v/v, m/z)**: [M+Na]⁺ : 649.0701; C₃₄H₂₇O₄PS₃ calcd 649.07068. **Anal. Calcd for C₃₄H₂₇O₄PS₃ (626.74)**: C, 53.86; H, 4.87; S, 15.35. Found: C, 60.88; H, 4.22; S, 13.57.



6-(3,5-dimethoxyphenyl)-9,11-dimethoxy-7-phenyl-7H-phospholo[4',3',2':4,10]-anthra-[9,1-bc:2,3-c']dithiophene 7-sulfide (31) : The product **30** (100 mg, 0.16 mmol, 1 eq.) was dissolved in 500 mL of toluene. The solution was sparged with argon for 15 min then 1 mL of propylene oxide (PPO) and I₂ (86 mg, 2.1 eq.) were added. The solution was irradiated during 20 h with UV light using a Heraeus TQ 150 mercury vapor lamp. Then the solvent were evaporated and the crude was purified by chromatography on silica gel using dichloromethane:heptane (1:1, v/v) as eluent to afford the desired compound as an orange solid (50 mg, 50 %). **¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂)**: δ = 3.74 (bs, 6H, OCH₃^{3'}); 3.84 (s, 3H, OCH₃); 4.16 (s, 3H, OCH₃); 6.54 (m, 1H, H_{4'}); 6.73 (d, ⁴J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, H₄); 7.21 (d, ⁴J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, H₂); 7.42 (ddd, ²J(H,H) = 7.9 Hz, ²J(H,H) = 8.0 Hz, J(P,H) = 3.1 Hz, 1H, H_{meta}); 7.51 (d, ⁴J(H,H) = 2.9 Hz, 1H, H_{8'}); 7.53 (m, 1H, H_{para}); 7.77 (d, ⁴J(H,H) = 2.9 Hz, 1H, H_{9'});

7.79 (s, 1H, H₉); 7.90 (ddd, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, $J(\text{P,H}) = 14.2$ Hz, 2H, H_{ortho}). **¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂):** $\delta = 55.3$ (bs, OCH₃'); 55.4 (s, OCH₃); 55.8 (s, OCH₃); 97.3 (d, $^3J(\text{P,C}) = 5$ Hz, C₂); 98.3 (s, C₄); 100.8 (d, $^5J(\text{C,H}) = 1.5$ Hz, C₄'); 106.9 (m, C₂'/C₆'); 117.2 (d, $^3J(\text{P,C}) = 9$ Hz, C₆); 118.8 (s, C₉'); 119.9 (s, C₉); 121.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 100$ Hz, C _{α}); 126.6 (s, C₈); 127.1 (s, C₈'); 128.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 105$ Hz, C _{α}); 128.7 (d, $^1J(\text{P,C}) = 79$ Hz, C_{ipso}); 128.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 12.5$ Hz, C_{ortho}); 128.9 (d, $^3J(\text{P,C}) = 14$ Hz, C₇); 130.9 (d, $^3J(\text{P,C}) = 11.2$ Hz, C_{meta}); 131.8 (d, $^3J(\text{P,C}) = 10$ Hz, C₇'); 132.1 (d, $^4J(\text{P,C}) = 2.5$ Hz, C_{para}); 133.8 (s, C₁₀'); 134.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 46$ Hz, C₁); 134.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 26$ Hz, C₁'); 135.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 22$ Hz, C _{β}); 137.5 (d, $^5J(\text{P,C}) = 2.1$ Hz, C₁₀); 138.1 (d, $^2J(\text{P,C}) = 24$ Hz, C _{β}); 156.9 (s, C₅); 159.4 (s, C₃); 161.2 ppm (s, C₃'/C₅'). **³¹P NMR (CDCl₃, 160 MHz):** $\delta = +53.9$ ppm (s). **HR-MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH, 9/1, *m/z*):** [M+H]⁺ calcd for C₃₄H₂₅O₄PS₃, 625.07309; found 625.0725.

X-ray Analysis PAHs:

	27	31
Molecular formula	C30 H17 P S3	C34 H25 O4 P S3
Molecular weight	504,62	624.69
<i>a</i> (Å)	10.331(5)	9.843(1)
<i>b</i> (Å)	14.739(5)	11.691(1)
<i>c</i> (Å)	15.394(5)	13.887(1)
α (°)	90.000(5)	101.061(2)
β (°)	100.158(5)	101.113(2)
γ (°)	90.000(5)	103.285(2)
<i>V</i> (Å ³)	2307.3(16)	1478.7(2)
<i>Z</i>	2	2
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.377	1.403
Crystal system	monoclinic	Triclinic
Space group	P21	P-1
Temperature (K)	293(2)	150(2)
Wavelength Mo- <i>K</i> α (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.35*0.25*0.12	0.40*0.21*0.13
μ (mm ⁻¹)	0.259	0.344
<i>F</i> (000)	957	648
θ limit (°)	1.34 - 27.56	1.54 - 27.46
	-12 \leq h \leq 12	-12 \leq h \leq 10
Index ranges <i>hkl</i>	-19 \leq k \leq 19	-13 \leq k \leq 15
	-20 \leq l \leq 19	-18 \leq l \leq 17
Reflections collected	27769	18967
Independent reflections	10368	6709
Reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	9616	5332
Data/restraints/parameters	10368/1/614	6709/0/380
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.021	1.099
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0656	R1 = 0.0406
	wR2 = 0.1839	wR2 = 0.1023
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0595	R1 = 0.0561
	wR2 = 0.1734	wR2 = 0.1206
Largest diff peak and hole (e Å ⁻³)	6.235 and 0.022	-

Chapitre III

« 1,1'-biphosphole » : une
structure moléculaire
tridimensionnelle ayant des
propriétés inusuelles

Table des matières

I.	Les 1,1'-biphospholes	144
A.	Introduction	144
B.	Projet	148
C.	Synthèse	149
D.	Caractérisation	150
1.	Propriétés optiques	151
2.	Propriétés électrochimiques	152
3.	Stabilité thermique.....	153
E.	Fabrication de dispositifs	153
1.	Cellules photovoltaïques organiques	153
II.	Réactivité des 1,1'-biphospholes.....	164
A.	Introduction	164
B.	Synthèse des phospholes 1-phénylacétylène	165
C.	Caractérisation des phospholes 1-phénylacétylène	169
1.	Propriétés optiques	169
2.	Propriétés électrochimiques	171
3.	Fabrication et caractérisation des dispositifs.....	173
D.	Synthèse d'une nouvelle structure tridimensionnelle	175
E.	Synthèse du phospholes 1-éthynylterpyridine	179
F.	Réactivité du phospholes 1-éthynylterpyridine	180
G.	Caractérisation du phospholes 1-éthynylterpyridine	182
1.	Propriétés optiques	182
2.	Propriétés électrochimiques	185
H.	Polymérisation du phospholes 1-éthynylterpyridine	186
III.	Conclusion	188

I. Les 1,1'-biphospholes

A. Introduction

La recherche de nouveaux semi-conducteurs organiques constitue un centre d'intérêt considérable dans le domaine de l'électronique flexible. Alors que ces dernières années les performances des dispositifs (OLEDs, OFETs, cellules solaires) sont en large progrès, un certain nombre de problèmes techniques et fondamentaux restent à résoudre. Des systèmes π -conjugués linéaires (oligomères/polymères) sont principalement utilisés pour la réalisation des dispositifs. Or, les structures de faibles dimensionnalités induisent un caractère anisotrope des propriétés optiques et du transport de charges.¹ Par exemple, Fichou *et coll.*² montrent que l'orientation des oligomères linéaires π -conjugués (oligothiophènes) a un impact significatif sur les spectres d'absorption des composés, sur la conductivité et par conséquent, sur la performance des dispositifs. Cela implique un contrôle nécessaire de l'orientation des systèmes π -conjugués pendant, ou après la fabrication des dispositifs. Cette contrainte représente un réel problème lorsqu'il s'agit de construire un dispositif *via* un processus en solution, comme par exemple, les techniques d'impressions. Dans les cellules solaires, le coefficient d'absorption molaire augmente fortement quand la molécule est orientée horizontalement sur un substrat (Figure 139), ce qui améliore également le photo-courant généré. Dans un transistor à effet de champ (OFETs), un meilleur transport de charge est observé quand les molécules sont orientées verticalement (Figure 139) entre les deux électrodes source et drain.³

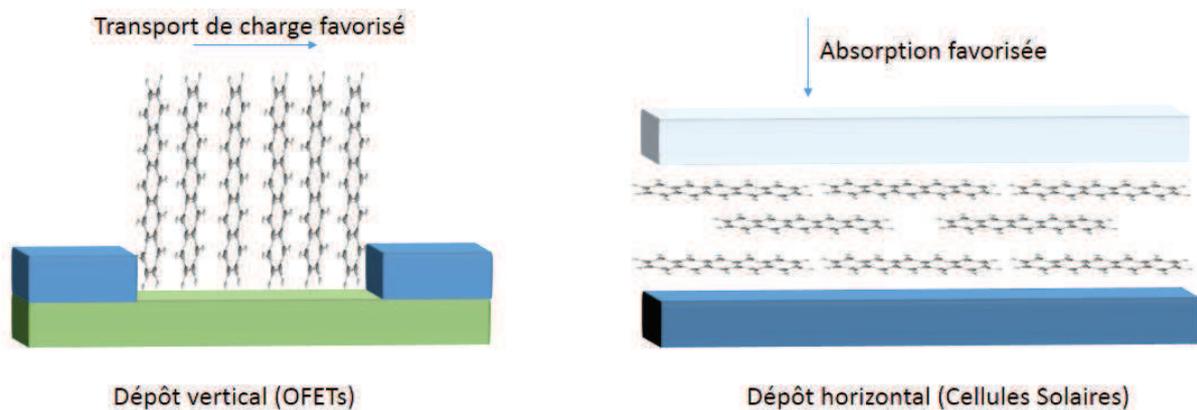


Figure 139: Schéma mettant en évidence le caractère anisotrope des systèmes π -conjugués linéaires.

Ainsi, un contrôle efficace de l'interaction/orientation intermoléculaires permet de contrôler les propriétés électriques des systèmes π -conjugués et permet de réaliser des dispositifs à hautes performances. Mais le contrôle de la morphologie d'un film complique la fabrication des dispositifs et rend l'industrialisation plus coûteuse. Cependant, il est possible

d'envisager de l'ingénierie moléculaire afin de répondre à ce problème. En effet, l'origine du problème venant principalement de la faible dimensionnalité des molécules, l'alternative serait de synthétiser des molécules avec une plus grande dimensionnalité (2D ou 3D). Cette stratégie permettrait d'obtenir de nouveaux semi-conducteurs organiques avec un transport de charges et des propriétés optiques isotropes.

En ce qui concerne les molécules à deux dimensions (2D), il peut s'agir de systèmes de type nanographènes ou systèmes polycycliques aromatiques hydrocarbonés (PAHs) qui ont déjà fait l'objet d'une courte introduction dans le chapitre précédent. Si ces molécules représentent une solution possible au problème de l'orientation moléculaire des systèmes π -conjugués, elles n'apportent pas de solutions générales aux problèmes d'anisotropie dans les semi-conducteurs organiques.¹

Le développement de semi-conducteurs organiques avec des propriétés électroniques isotropes implique la synthèse d'unités à trois dimensions (3D). Par exemple (Figure 140), en attachant plusieurs chaînes π -conjuguées autour d'un nœud central azote,⁴ phosphore,⁵ ou autre...

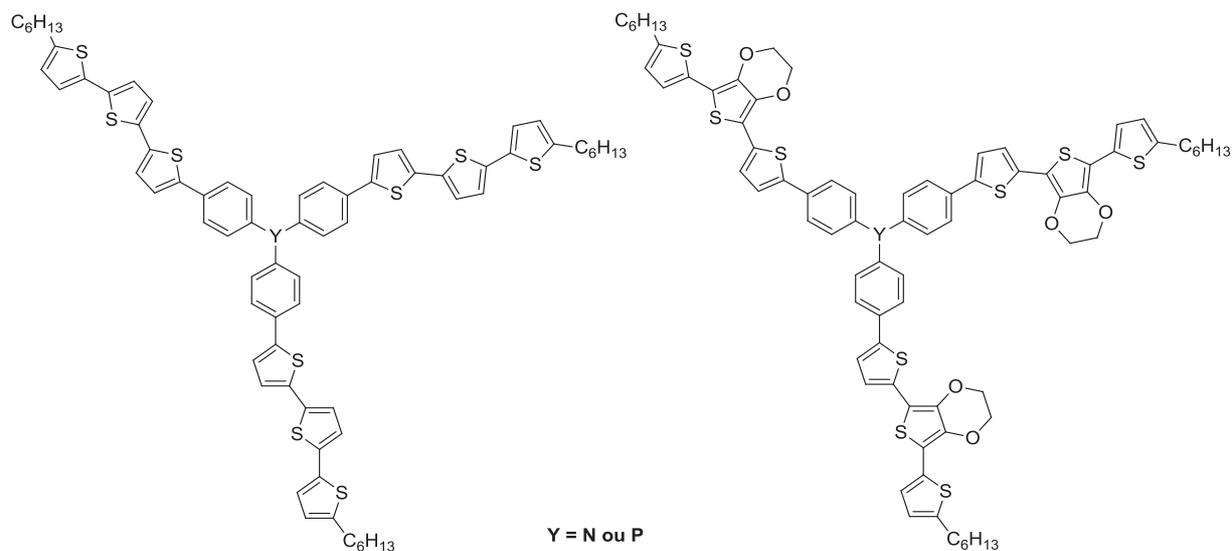


Figure 140: Deux exemples de dérivés triphénylamine par Roncali et coll.

Une telle structure permet de remplir l'espace en formant un réseau 3D dans lequel il y aurait toujours des contacts entre les différentes branches π -conjuguées. Parmi les semi-conducteurs organiques 3D, des oligothiophènes branchés ou des systèmes triphénylamine étendus ont donné des résultats intéressants.¹

Roncali *et coll.* ont montré que les dérivés triphénylamine (Figure 140) possèdent une bonne mobilité de charge ($1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) lorsqu'ils sont utilisés en tant que semi-

conducteur pour les OFETs. De plus, ils sont intéressants pour la fabrication de couches actives dans les cellules solaires organiques donnant des rendements de photo-conversion allant jusqu'à 1.9 %.⁶

D'autres types de systèmes ont également montré leur efficacité, comme par exemple, le système de Scherf *et coll.* (Figure 141), utilisé pour la fabrication de transistors organiques ($1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).⁷

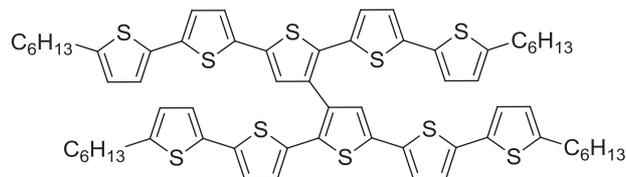


Figure 141: Exemple d'oligothiophènes à trois dimensions par Scherf *et coll.*

Il y a également les systèmes dendritiques à base d'unités thiophènes proposés par Bäuerle *et coll.*⁸ Ces composés ont permis la fabrication de cellules solaires organiques avec des rendements de photo-conversion supérieurs à 1 %.

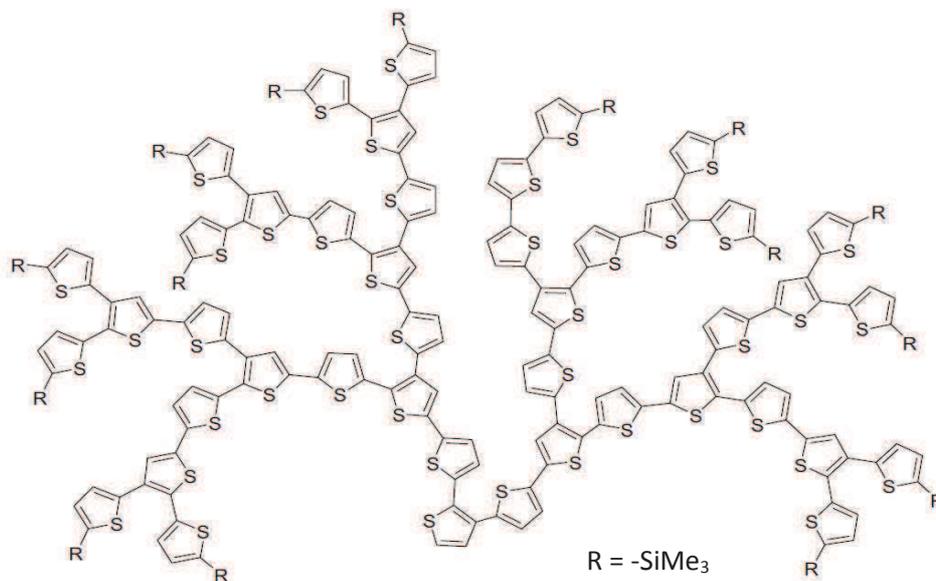


Figure 142: Systèmes polythiophènes de types dendrimères présentés par Bäuerle *et coll.*

Les rendements de photoconversion obtenus avec les systèmes moléculaires 3D restent, pour l'instant, inférieurs aux systèmes P3HT/PCBM qui atteignent des rendements de photoconversion d'environ 7 %.⁹ Cependant, leur développement est plus récent et l'optimisation de ces dispositifs reste à venir. La réalisation des premiers OFETs et des premières cellules solaires, permettent de valider le concept des semi-conducteurs organiques

à trois dimensions. En effet, la majorité des études concernant les accepteurs pour les cellules solaires utilisent une molécule à trois dimensions, le fullerène C_{60} .

Dans ce contexte, la chimie des organophosphorés pourrait être intéressante. En effet, le cycle phosphole permet la construction de briques telles les 1,1'-biphospholes. Dans ces systèmes, les deux systèmes π -conjugués linéaires sont liés par une liaison σ P-P (Figure 143). Ces structures ont été décrites par Hissler/Réau *et coll.* en 2004 et ont montré que ce type de dérivés possède une structure tridimensionnelle (Figure 143).¹⁰

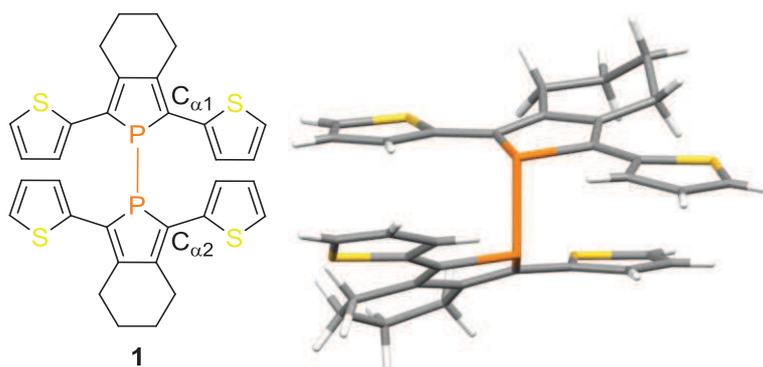


Figure 143: (gauche) Schéma du 1,1'-biphosphole. (droite) Structure obtenue par diffraction des rayons X sur un mono-cristal.

La Figure 143 (droite) montre que le 1,1'-biphosphole possède des atomes de phosphore de géométrie pyramidale. Cette géométrie induit une superposition des deux systèmes π linéaires (thiophène-phosphole-thiophène) avec un angle de torsion ($C_{\alpha 1}$ -P-P- $C_{\alpha 2}$) de 78° . Cette molécule possède bien une structure tridimensionnelle en accord avec le concept des semi-conducteurs organiques 3D.

Afin de mieux comprendre la structure électronique de cet assemblage, des calculs théoriques ont permis de constater que le diagramme d'orbitales moléculaires présente de simples combinaisons liantes et anti-liantes entre deux unités 2,5-dithiénylphospholes (Figure 144).

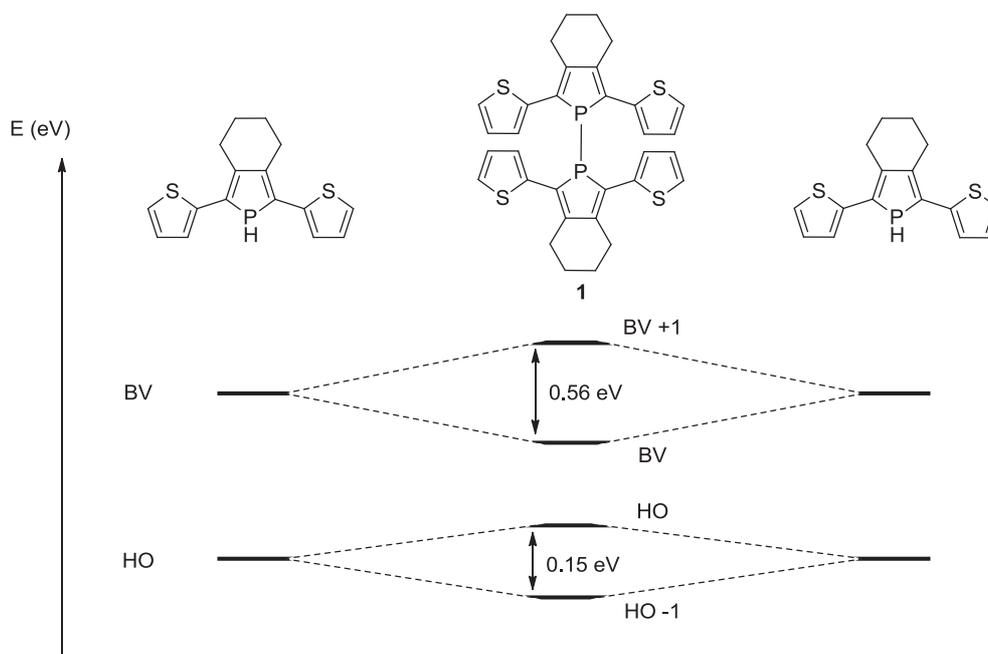


Figure 144: Diagramme d'orbitales moléculaires du 1,1'-biphosphole.

Les calculs de la densité électronique montrent la présence d'une conjugaison entre les deux sous-systèmes π -conjugués, à travers cette liaison σ_{P-P} entraînant un éclatement des orbitales frontières. Cette interaction entre les systèmes est due aux propriétés d'hyperconjugaison σ - π du cycle phosphole qui sont connues et ont été détaillées dans le Chapitre I. Cette conjugaison prend effet car la liaison σ_{P-P} est une liaison covalente faible ($\sim 61 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ceci a pour conséquence la déstabilisation de l'orbital liante σ_{P-P} et la stabilisation de l'orbitale anti-liante σ^*_{P-P} . Ces deux orbitales se retrouvent donc à une énergie proche des orbitales π et π^* du système diénique du cycle phosphole et peuvent présenter un recouvrement orbitalaire.¹¹ Cette conjugaison entraîne une diminution de l'écart HO-BV, ce qui est une caractéristique intéressante pour le domaine du photovoltaïque pour absorber une plus grande partie du spectre solaire.

L'utilisation de la chimie du phosphore pour réaliser des molécules tridimensionnelles à faible écart HO-BV semble donc être une stratégie intéressante pour l'obtention de nouveaux candidats semi-conducteurs organiques pour des applications potentielles dans l'électronique flexible.

B. Projet

Nous avons ciblé les structures **1** et **3** (Figure 145) dans un premier temps afin de voir l'effet de l'allongement du système π -conjugué sur les propriétés physico-chimiques.

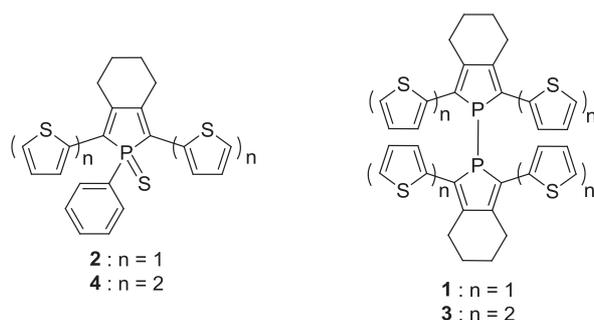


Figure 145: Molécules cibles : un système linéaire **2** et d'une structure tridimensionnelle **3**.

Dans un deuxième temps, nous comparerons les propriétés des systèmes **1** et **3** aux propriétés des systèmes linéaires **2** et **4** pour évaluer l'effet de la structure sur les propriétés, et étudier le comportement de ces composés comme matériaux dans la couche active d'un dispositif photovoltaïque.

C. Synthèse

La synthèse des molécules est basée sur la réaction de Fagan-Nugent pour la formation du phosphole de la même façon que Hissler/Réau *et coll.* l'ont publié en 2004.¹⁰ La première étape consiste à introduire les groupements thiophènes et 2,2'-bithiophène via un couplage de Sonogashira sur le 1,7-octadiyne (Figure 146).

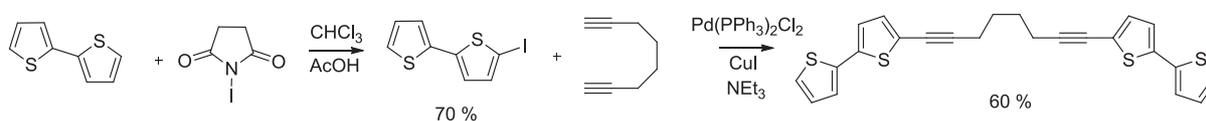


Figure 146: Synthèse des précurseurs à partir des produits commerciaux.

Pour réaliser le couplage C-C, un atome d'iode est introduit en position 5 sur l'unité 2,2'-bithiophène (Figure 146) en présence de N-iodosuccinimide. Un couplage de Sonogashira entre le 5-iodo-2,2'-bithiophène et la 1,7-octadiyne permet d'obtenir le précurseur souhaité. Ensuite une réaction de Fagan-Nugent réalisée avec ce composé permet de former les phospholes correspondant (Figure 147).¹⁰

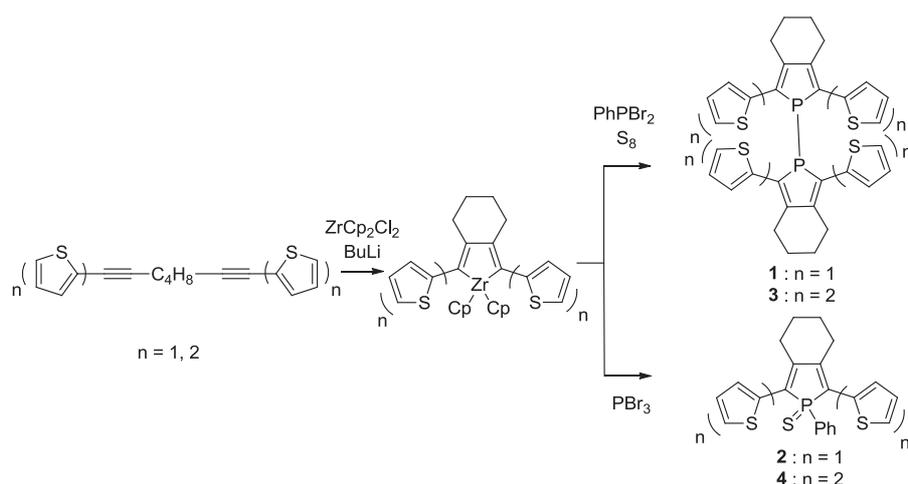


Figure 147: Synthèse des 1,1'-biphospholes cibles.

Pour la synthèse du composé **2** (Figure 147) l'ajout de dibromophénylphosphine sur l'intermédiaire zirconacyclopentadiène permet la formation du σ^3, λ^3 -phosphole (^{31}P , $\delta = + 10$ ppm). Cet intermédiaire est rapidement oxydé en présence de fleur de soufre pour obtenir le composé **2** stable aux conditions atmosphériques (^{31}P , $\delta = + 51$ ppm, 35 %). Pour la synthèse du composé **3** (Figure 147), l'ajout d'un excès de tribromophosphine sur l'intermédiaire zirconacyclopentadiène est indispensable au bon fonctionnement de la synthèse. Cependant, aucun mécanisme expliquant la formation de la liaison phosphore n'a encore été démontré. Il est notable que cette réaction se déroule à température ambiante pendant plusieurs jours (3 – 5 jours après ajout de la phosphine) et que le seul intermédiaire observable est le 1-bromophosphole correspondant (^{31}P , $\delta = + 56$ ppm).¹² La disparition de cet intermédiaire s'accompagne de la formation du 1,1'-biphosphole souhaité (**3**, ^{31}P , $\delta = + 1$ ppm, 35 %). Après purification, ces dérivés ont été caractérisés par spectroscopie RMN multi-noyaux (1H , ^{31}P , ^{13}C), spectrométrie de masse à haute résolution et analyses élémentaires.

D. Caractérisation

Afin d'établir des relations structure-propriétés et d'évaluer le potentiel des chromophores organophosphorés en tant que donneur d'électrons dans des cellules solaires, l'étude des propriétés optiques et électrochimiques a été réalisée sur les composés **1-4** (Figure 147).

1. Propriétés optiques

Les propriétés d'absorption UV-visible des composés **3** et **4** ont été étudiées dans le dichlorométhane et sont présentées dans le Tableau 10. Les données des composés **1-2** sont issues de la littérature.^{10a,13}

Tableau 10: Propriétés optiques des composés 1-4.

	λ_{\max}^a (nm)	λ_{seuil}^a (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)	ΔE_{opt}^b
1	363	560	12900	2.2
2	432	496	9500	2.5
3	465	690	22000	1.8
4	493	575	25800	2.2

^a mesures réalisées dans le dichlorométhane (10⁻⁵ M). ^b Estimation de l'écart HO-BV à partir du seuil d'absorption : ΔE_{opt} (eV) = 1242.37 / λ_{seuil} .

Le composé **4** présente une bande d'absorption large centrée à 493 nm qui est attribuée à la transition π - π^* du système π -conjugué (Tableau 10). Le composé **3** présente un maximum d'absorption à 465 nm (**3/4**, $\Delta\lambda_{\max} = 28$ nm) et un λ_{seuil} déplacé vers le rouge comparé au thioxophosphole **4** (**3/4**, $\Delta\lambda_{\text{seuil}} = 115$ nm). L'architecture tridimensionnelle du composé **3** induit un élargissement de la bande d'absorption du à la présence de plusieurs transitions, comme observé dans la littérature pour le composé **1**.¹⁰ Le déplacement bathochrome du seuil d'absorption reflète une diminution de l'écart HO-BV. En effet, la formation de l'architecture 1,1'-biphosphole induit un éclatement des orbitales frontières qui réduit l'écart HO-BV du composé (*vide supra*). Par conséquent, quatre transitions sont désormais possibles : HO-1→BV, HO-1→BV+1, HO→BV et HO→BV+1 (Figure 148).

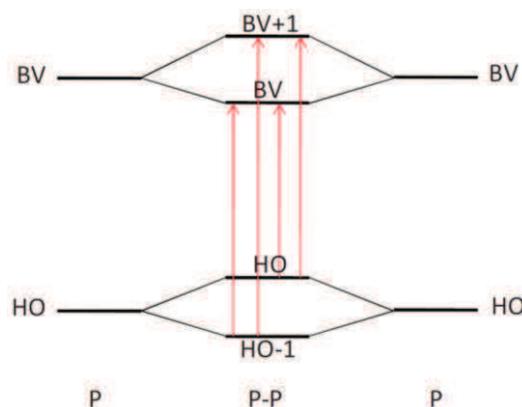


Figure 148 : Schéma des orbitales frontières des 1,1-biphospholes et les transitions possibles.

La comparaison des spectres d'absorption des composés **1** et **3** montrent que l'allongement du système π par ajout de groupements thiophènes permet un déplacement bathochrome du maximum d'absorption et du seuil d'absorption (Figure 149).

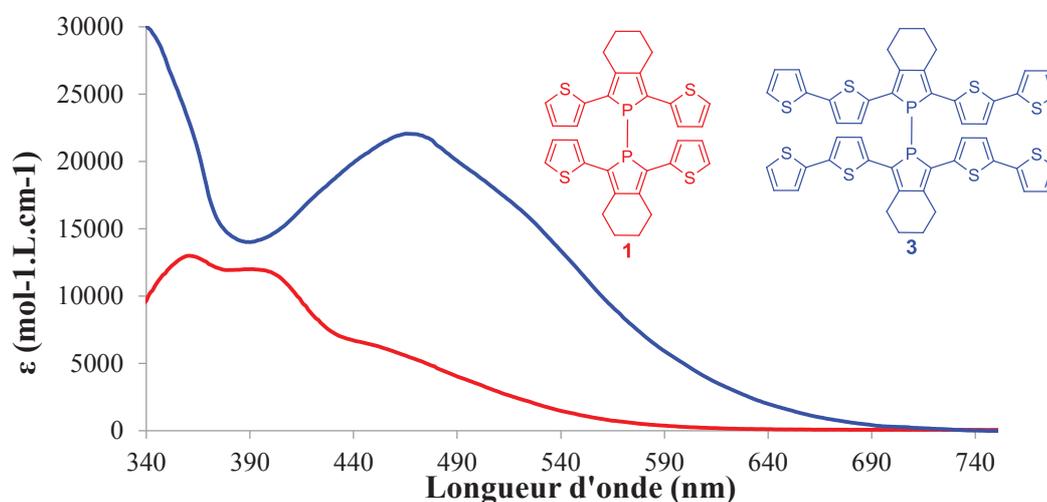


Figure 149: Spectre d'absorption UV-visible des composés **1** et **3**.

2. Propriétés électrochimiques

Les propriétés rédox des composés **3** et **4** ont été mesurées par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane (Tableau 11).

Tableau 11: Données rédox des composés 1-4.

	$E_{pa}^{[a]}$ (V)	$E_{seuil}^{ox [b]}$ (V)	$E_{pc}^{[a]}$ (V)	$E_{seuil}^{red [b]}$ (V)	HO ^[c] (eV)	BV ^[c] (eV)	$\Delta E_{elec}^{[d]}$ (eV)
1	+0.30	+0.60	-2.07	-1.45	4.9	2.9	2.0
2	+0.75	+1.02	-1.95	-1.38	5.4	3.0	2.4
3	+0.20 ^e	+0.56	-1.45	-0.73	5.0	3.7	1.7
4	+0.47 ^e	+0.79	-1.84 ^e	-1.31	5.2	3.1	2.1

^a Tous les potentiels ont été obtenus par voltammétrie cyclique, 0.2 M Bu_4NPF_6 dans CH_2Cl_2 , électrode de platine diamètre 1 mm, vitesse de balayage: 200 $mV.s^{-1}$, calculé par rapport au couple Fc^+/Fc . ^b Les seuils sont obtenus à partir des données mesurées par rapport à une électrode ECS. ^c Estimée à partir des seuils d'oxydo-réduction : E_{HO} (eV) = E_{seuil}^a (vs ECS) + 4.39 (eV) et E_{BV} (eV) = E_{seuil}^c (vs ECS) + 4.39 (eV).¹⁴ ^d $\Delta E_{elec} = |HO - BV|$.^e vagues réversibles.

Le composé **4** présente une oxydation à $E_{pa} = +0.47$ V vs Fe et une réduction à $E_{pc} = -1.84$ V vs Fe (Tableau 11). Le 1,1'-biphosphole **3** est plus facile à oxyder ($E_{pa} = +0.20$ V vs Fe) et à réduire ($E_{pc} = -1.45$ V vs Fe). Ces données montrent que le composé **3** présente une orbitale

BV stabilisée et une orbitale HO déstabilisée comparé au composé **4**, ce qui conduit à un écart HO-BV plus faible. Cette tendance est exactement la même que les composés **1** et **2** décrits dans la littérature.¹⁰

Les propriétés rédox sont donc en accord avec les propriétés optiques et indiquent la contribution importante de la conjugaison σ - π sur les propriétés rédox et sur l'énergie des niveaux HO et BV des molécules.

3. Stabilité thermique

Afin de s'assurer de la stabilité de nos composés **3** et **4** pour la fabrication de dispositifs, nous avons réalisé des études de stabilités thermiques à l'aide des analyses thermogravimétriques (ATG) et des analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC). Les dérivés **3** et **4** ont montré une température de décomposition (T_{d10}) de 340 °C et 316 °C respectivement. Ces températures indiquent une bonne stabilité thermique, ce qui est un paramètre clé pour la fabrication de dispositifs.

E. Fabrication de dispositifs

1. Cellules photovoltaïques organiques

a) Principe de fonctionnement

L'effet photovoltaïque se traduit par la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Ce processus se divise en quatre étapes principales qui sont détaillés dans la Figure 150. Le schéma représente une cellule solaire double couche avec un matériau accepteur et un matériau donneur insérés entre deux électrodes (cathode et anode).

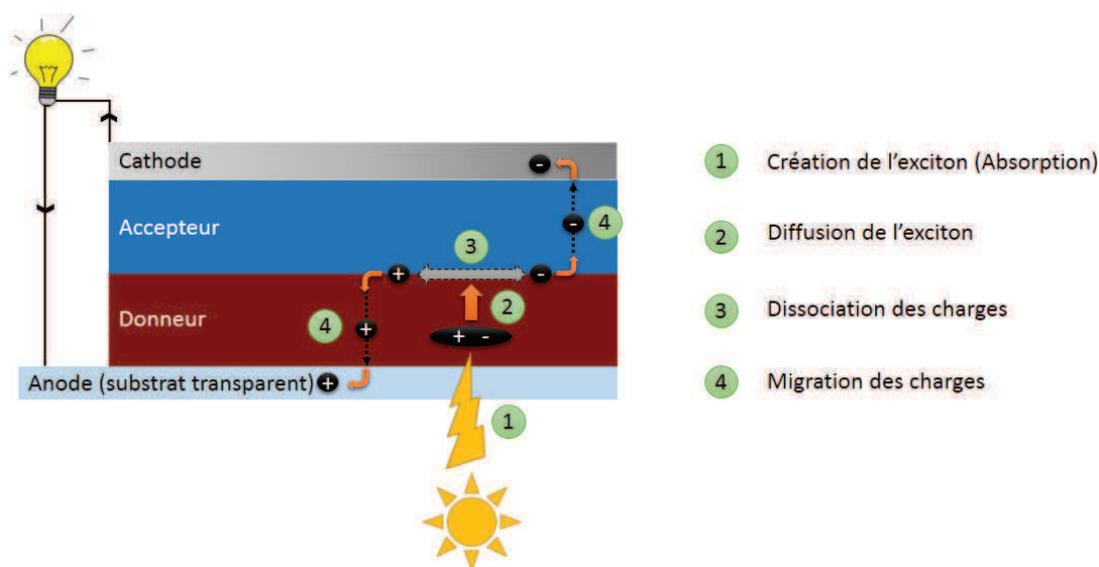


Figure 150: Schéma de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

(1) Absorption de lumière et création des excitons :

Les photons incidents sont absorbés par les matériaux de la couche active. Pour avoir une efficacité maximum, il faut que le matériau actif ait un spectre d'absorption qui couvre au mieux le spectre d'irradiation solaire (Figure 151).

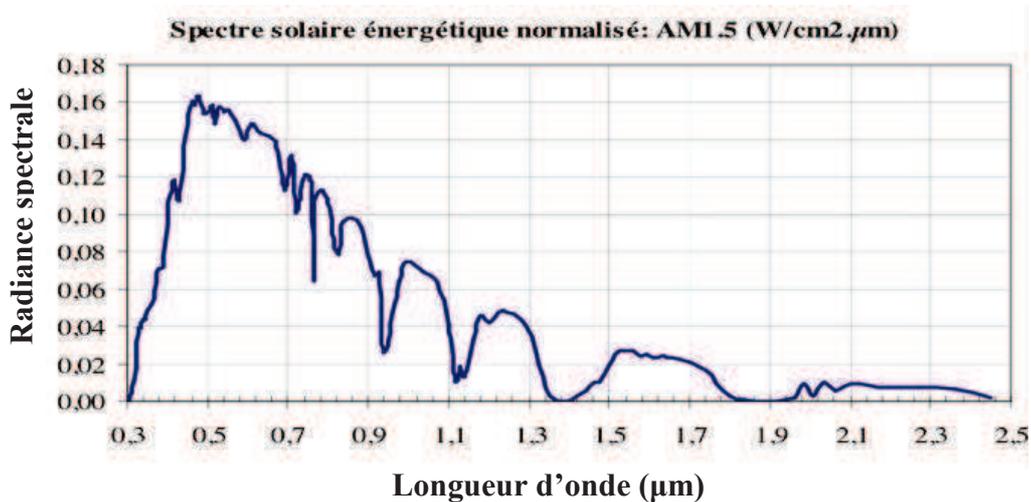


Figure 151: Spectre solaire à la surface de la Terre.¹⁵

L'absorption de photons par le matériau génère la formation d'un exciton (paire électron-trou) qui peut diffuser dans le matériau.

(2) Diffusion de l'exciton :

La durée de vie d'un exciton est limitée et varie d'un matériau à l'autre. Sa longueur de diffusion varie de 5 à 20 nm en fonction de la nature du matériau et de la présence ou non de pièges dans le matériau. L'exciton étant une espèce neutre, la diffusion est indépendante du champ électrique et est donc aléatoire au sein du matériau. Lors de la diffusion, l'exciton doit pouvoir atteindre l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur pour pouvoir observer la dissociation des charges. S'il n'a pu atteindre l'interface, ou être dissocié, l'exciton va relaxer de manière radiative ou non.

(3) Dissociation des charges :

La dissociation des excitons en charges libres nécessite un champ électrique fort. Un tel champ peut être obtenu en appliquant une tension externe ou grâce à la différence de potentiel rencontrée à l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. En effet, ces deux matériaux possèdent des niveaux énergétiques différents, induisant un champ électrique local. Si l'exciton atteint cette interface, sa dissociation peut alors être observée (Figure 152). Cependant, pour favoriser la dissociation, il faut que l'accepteur possède une BV plus basse en énergie que le donneur.

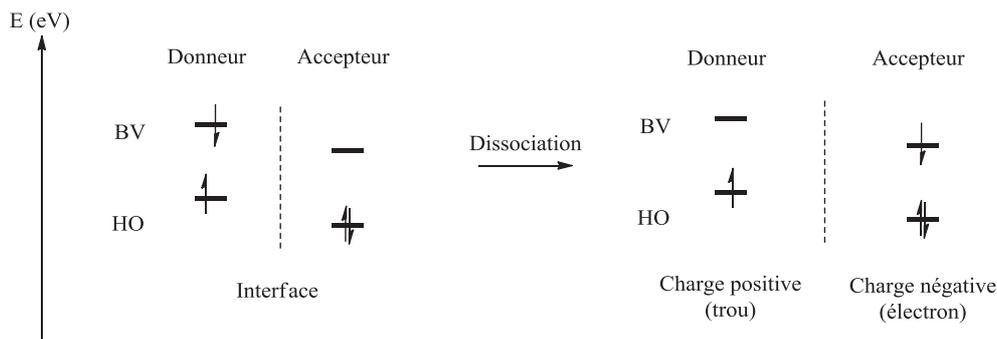


Figure 152: Schéma d'explication de la dissociation des charges.

(4) Migration des charges et collecte aux électrodes :

Les charges libres créées migrent à travers les matériaux actifs. Lors du transport, les charges peuvent se recombiner. Les charges ayant atteint les électrodes y sont collectées, générant ainsi un courant électrique. La mobilité des porteurs de charge doit être importante pour avoir une bonne efficacité de cellule. Dans le cas des polymères conjugués, la mobilité des porteurs de charge est assez faible ce qui nécessite d'utiliser des dispositifs de faible épaisseur. L'efficacité de la collecte de charges dépend, entre autre, de la nature de l'électrode utilisée (adéquation entre la fonction de travail des électrodes et les niveaux énergétiques du semi-conducteur).

b) *Caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque*

Pour caractériser un dispositif photovoltaïque, il faut faire varier la tension aux électrodes de la cellule et enregistrer la réponse en courant dans l'obscurité puis sous éclairement. La lampe (AM1.5) utilisée fournit une puissance de 100 mW.cm^2 et permet une simulation du spectre solaire (Figure 151).

Pour chaque dispositif photovoltaïque, les courbes d'évolution du courant délivré par la cellule en fonction de la tension appliquée sont mesurées dans l'obscurité et sous éclairement.

Dans l'obscurité, la cellule se comporte comme une diode. Initialement, il n'y a pas de courant et à partir d'une certaine tension appliquée, le courant augmente sensiblement.

Quand la cellule est éclairée, des photons sont absorbés par le matériau actif, il y a création de porteurs de charges et le processus de conversion photovoltaïque permet d'observer la création d'un courant électrique (Figure 153).

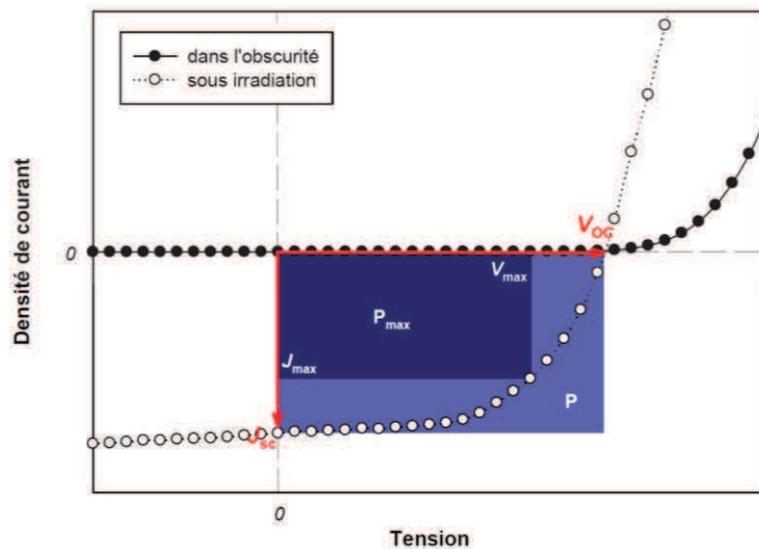


Figure 153: Courbes $J = f(V)$ dans l'obscurité et sous éclairage.

A partir des courbes représentées sur la Figure 153, il est possible d'extraire différents paramètres :

- J_{sc} : densité de courant de court-circuit à tension nulle en mA/cm^2 (dépend de l'efficacité d'absorption, de la génération des charges et du transport).
- V_{oc} : tension de circuit ouvert à courant nul en volt (dépend des niveaux énergétiques du donneur et de l'accepteur).¹⁶
- V_{max} et J_{max} : la tension (V) et le courant (mA/cm^2) correspondant à la puissance maximum fournie par la cellule en mW/cm^2 : $P_{max} = V_{max} \times J_{max}$.
- **FF** : le facteur de forme, détermine la qualité de la caractéristique $J = f(V)$, correspond au rapport des aires P_{max} sur P (dépend des contacts inter-couches et de la morphologie des films).

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

- η : rendement de conversion photovoltaïque externe, défini par le rapport de la puissance maximale délivrée sur la puissance lumineuse incidente (P_i).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_i} = \frac{V_{oc} \times J_{sc}}{P_i} \times FF$$

c) *Etat de l'art rapide*

Le domaine du photovoltaïque organique est de nos jours un domaine qui connaît une très forte activité de recherche avec plusieurs acteurs industriels majeurs (Heliatek, BASF, Solvay,

Mitsubishi Chemical, ...). Depuis 10 ans, la recherche s'est focalisée sur la course au rendement de photo-conversion. Par exemple, en décembre 2011 la société Allemande Heliatek® détenait le record de 9,8 % de photo-conversion alors qu'en juin 2012 le japonais Mitsubishi Chemical bat se record en passant le cap des 11 % de rendement de photo-conversion. Puis en janvier 2013, Heliatek® repasse devant avec un rendement de 12 % de photoconversion.¹⁷

Il existe un grand nombre de paramètres à faire varier pour améliorer les performances des dispositifs. Il est donc très difficile de comparer les résultats obtenus car très peu de personnes utilisent exactement les mêmes paramètres.

La structure de la cellule joue notamment un rôle très important. Actuellement, une des structures privilégiées en laboratoire est une structure dite à hétérojonction donneur/accepteur à réseau interpénétré (en anglais « Bulk heterojunction », Figure 154).^{18,19}

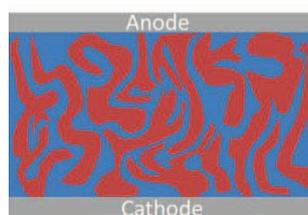


Figure 154: Schéma une cellule photovoltaïque à hétérojonction à réseau interpénétré.

Cette structure consiste à déposer une solution homogène du donneur et de l'accepteur pour former la couche active. Elle a pour avantage d'augmenter la surface de contact entre le donneur et l'accepteur. De plus, cette méthode permet le dépôt facile de la couche active par des méthodes simples comme par exemple, les technologies d'impression.

Un autre paramètre très important est le choix des molécules constituant la couche active de la cellule. En effet, les niveaux énergétiques du donneur et de l'accepteur doivent coïncider de façon à ce que la BV du donneur soit supérieure à la BV de l'accepteur, afin d'observer la séparation des charges, dans le cas où le donneur est l'absorbant. De plus, le donneur, qui joue le rôle d'absorbant de lumière doit couvrir un maximum du spectre solaire, afin de récupérer un maximum de photons. Afin d'obtenir les meilleures performances, il y a donc toute une ingénierie moléculaire du donneur et de l'accepteur.

Parmi les donneurs, il existe une très grande variété de molécules allant de la molécule à faible poids moléculaire jusqu'aux polymères π -conjugués. Par exemple, Roncali *et coll.* s'intéressent aux molécules très simples nécessitant peu d'étapes de synthèses dans le but de réduire un maximum le coût de fabrication des dispositifs. Ils utilisent des molécules

dissymétriques constituées d'un fragment donneur et un fragment accepteur pour observer des transferts de charges intramoléculaires, réduisant l'écart HO-BV des systèmes (Figure 155).²⁰

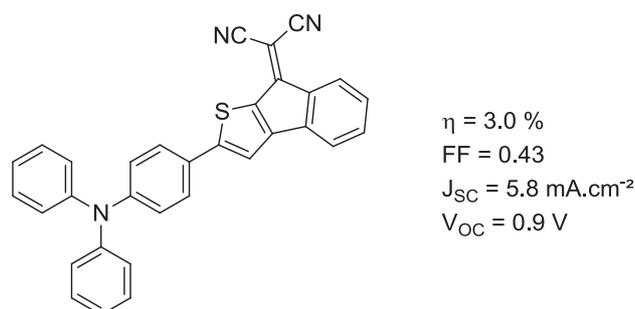


Figure 155: Exemple de donneur par Roncali et coll.

Bäuerle *et coll.* s'intéressent à des systèmes de type oligomères π -conjugués à base de thiophènes qui présentent donc un poids moléculaires plus important que les systèmes précédents et un chemin de conjugaison plus étendu (Figure 156).²¹ Ce composé est notamment utilisé par Heliatek® pour la fabrication de cellules photovoltaïques performantes.

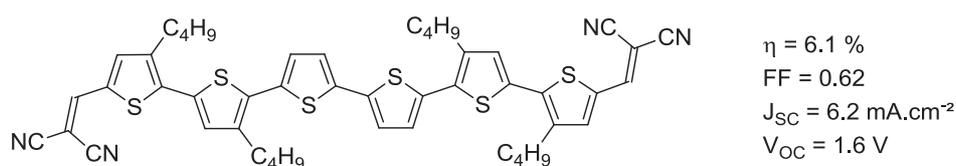


Figure 156: Exemple de donneur par Bäuerle et coll.

Enfin, il existe également un grand nombre de polymères π -conjugués qui jouent le rôle de donneur et le plus connu d'entre eux est le poly(3-hexyl)thiophène (**P3HT**, Figure 157) qui permet la fabrication de dispositifs photovoltaïques performants.²² Parmi les polymères, il existe également les polymères à faible gap (en anglais, « low band gap polymers ») qui sont constitués d'une unité monomère donneur et une unité accepteur permettant de réduire leurs band gap.²³

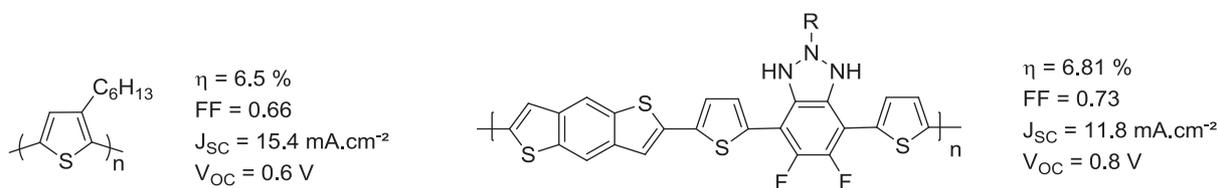


Figure 157: Exemple du P3HT (gauche). Les polymères à faible gap (droite)

Ces exemples reflètent la grande diversité des structures moléculaires pouvant être utilisées comme donneur dans une cellule photovoltaïque.

L'accepteur le plus utilisé reste le fullerène (C_{60}) et son dérivé plus soluble, le [6,6]-phényl- C_{61} -butanoate de méthyle (**PCBM**, Figure 158).

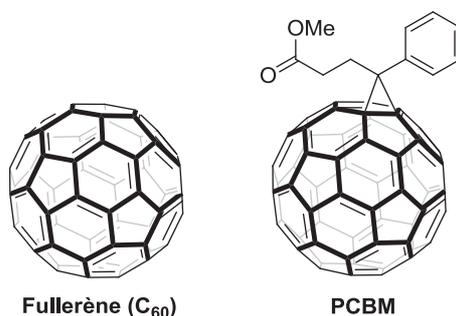


Figure 158: Structure du fullerène C_{60} (gauche) et du PCBM (droite).

Le **PCBM** peut accepter jusqu'à six électrons et possède une bonne mobilité des charges ($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).²⁴

D'autres dérivés sont développés dans le but de remplacer les dérivés du fullerène dans le but d'améliorer la solubilité des systèmes. Par exemple, les dérivés des pérylènes ou les dérivés des pentacènes (Figure 159).²¹

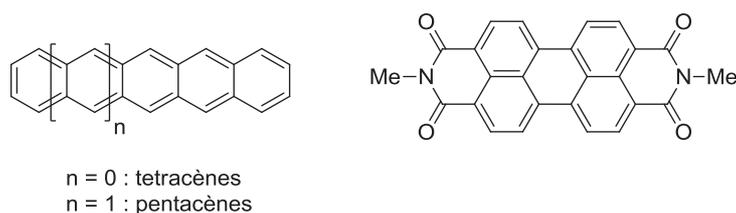


Figure 159: Dérivés des pentacènes (gauche) et des perylènes (droite) utilisés comme matériaux accepteurs.

d) Réalisation des dispositifs

Les valeurs énergétiques estimées des orbitales frontières des composés **3** et **4** (Tableau 11) remplissent les conditions pour être utilisé comme matériaux donneur, vis-à-vis de l'accepteur PCBM (Figure 160). En effet, l'orbitale BV de ces composés **3** et **4** est plus haute en énergie et peut permettre la dissociation des charges (Figure 160).

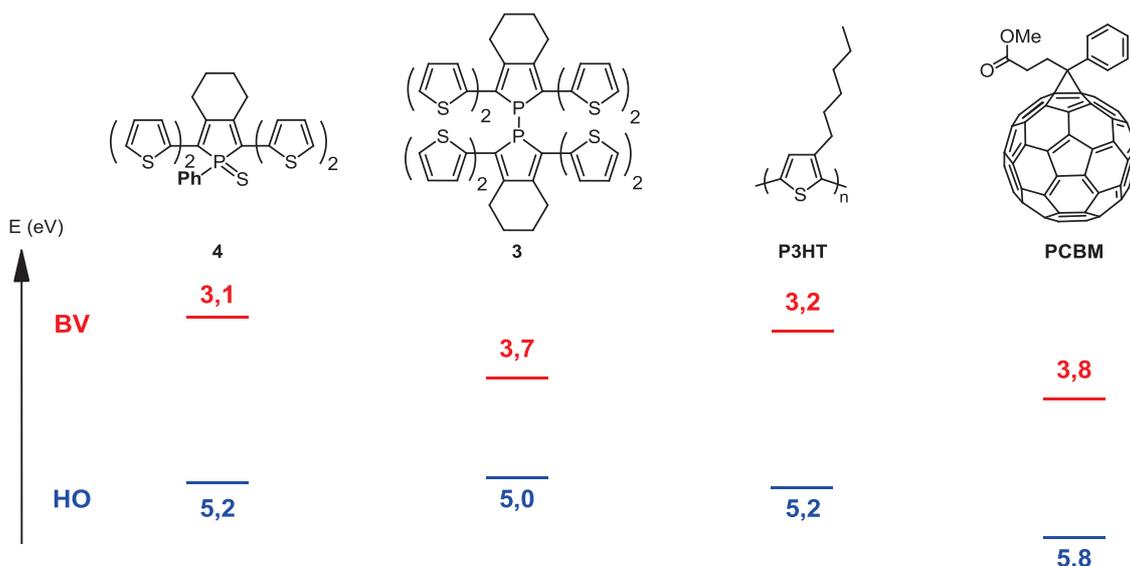


Figure 160: Schéma représentant les niveaux énergétiques des orbitales frontières des composés 3, 4, P3HT et PCBM.

Les cellules solaires ont été réalisées en collaboration avec l'école Polytechnique au laboratoire PICM (Physiques des Interfaces et des Couches Minces). Le dépôt se fait sur des lames de verre recouvertes d'une couche d'ITO (« Indium-Tin Oxyde », Anode transparente), achetées chez les groupes industriels Solems[®] ou PGO[®]. La structure de la cellule est détaillée dans la Figure 161. La structure multi-couches choisie est : ITO (PGO ou Solems)/PEDOT:PSS (~70 nm)/Couche active (CA, 100 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm).

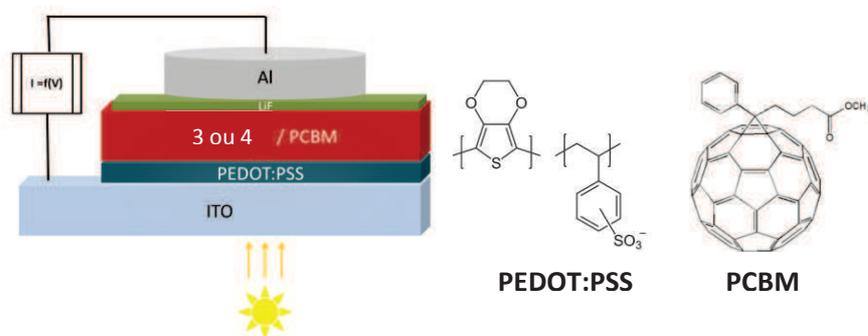


Figure 161: Structure utilisé pour la fabrication des cellules solaires.

La couche PEDOT:PSS est une couche déposée entre l'ITO et la couche active évitant la fuite d'électrons venant directement de la couche active qui créerait un court-circuit dans la structure. Cette couche favorise également l'extraction des trous.²⁵

La couche active est constituée d'un mélange des composés 3 ou 4 qui joueront le rôle du donneur d'électrons et du PCBM qui jouera le rôle de l'accepteur d'électrons (Figure 161) formant une structure à hétérojonction à réseau interpénétré.

La couche LiF permet d'améliorer l'extraction d'électrons au niveau de l'électrode en aluminium.²⁶

La méthode de dépôt des couches PEDOT:PSS et la couche active est un dépôt à la tournette (ou spin-coating). La couche LiF et la cathode d'aluminium sont déposées par la méthode d'évaporation sous-vide. Le principe est expliqué par le schéma de la Figure 162.

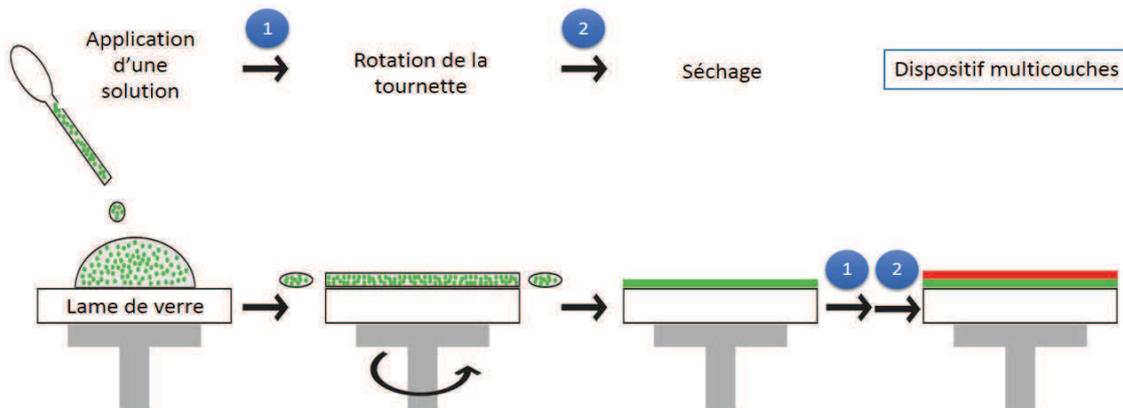


Figure 162: Schéma du dépôt à la tournette (spin-coating).

Les composés sont déposés sur la lame de verre/ITO *via* une solution (dichlorobenzène/chloroforme, 1/1) de donneur (**3** ou **4**) et de l'accepteur (**PCBM**, Figure 161) avec une concentration de 15 g/L, connue pour la fabrication de films homogènes avec **PCBM**. La couche PEDOT:PSS est déposée à la tournette en deux étapes de rotation : 3000 tr/min pendant 30 secondes, puis 3500 tr/min pendant 30 secondes. Cette première couche est ensuite séchée à 108 °C pendant 2 minutes. La couche active est également déposée en deux étapes de rotation : 500 tr/min pendant 30 secondes, puis 1000 tr/min pendant 45 secondes. Cette seconde couche est ensuite séchée à 100 °C pendant 1 minute. Ces conditions sont les conditions standards pour la fabrication de film homogènes de l'épaisseur souhaitée.

e) Résultats et discussions

Sept dispositifs ont été réalisés et les résultats sont présentés dans le Tableau 12. Tous les dispositifs ont été réalisés selon la structure : Verre/ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/CA (100 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (Tableau 12). Les dispositifs **A-F** possèdent des couches actives constituées du composé **3** ou **4** en tant que donneur avec **PCBM** en tant qu'accepteur. Les dispositifs **G, H** sont des mélanges ternaires de **3** ou **4** avec **P3HT** en tant que donneur et **PCBM** en tant qu'accepteur.

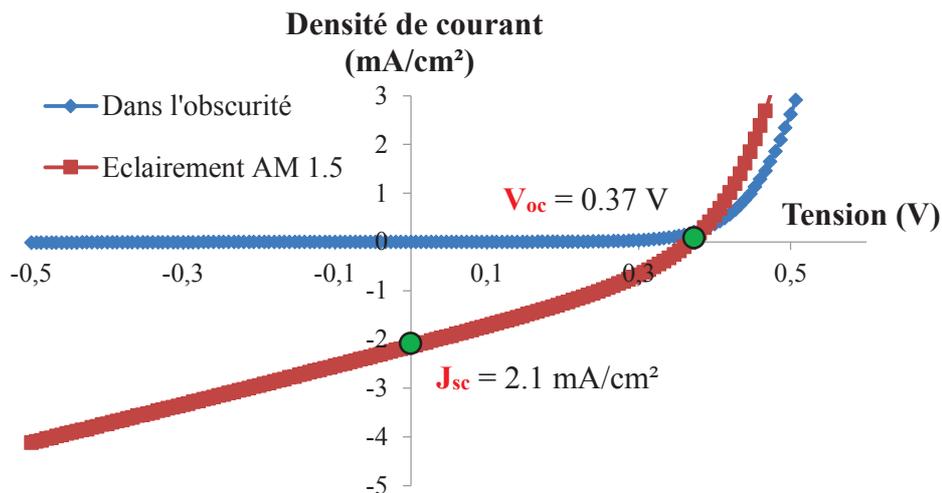
Tableau 12: Dispositifs réalisés avec les composés 3 et 4.

Dispositifs	Couche active (CA)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	P_{max} (mW.cm ⁻²)	FF	η (%)
A	4 : PCBM (1:1)	-	-	-	-	-
B	4 : PCBM (1:2)	0.76	0.35	0.05	0.25	< 0.1
C	3 : PCBM (1:1)	2.14	0.37	0.26	0.33	0.3
D	3 : PCBM (1:2)	1.45	0.40	0.18	0.31	0.2
E	3 : PCBM (1:3)	1.37	0.39	0.16	0.30	0.2
F	3 : PCBM (1:4)	1.42	0.45	0.19	0.30	0.2
G	4/P3HT : PCBM (1:1:1)	7.39	0.61	1.79	0.39	1.8
H	3/P3HT : PCBM (1:1:1)	1.82	0.49	0.28	0.31	0.3

Dans l'obscurité, les cellules ont un comportement de type diode. A une tension inférieure à ~0.3 V (Tableau 12, Figure 163) aucun courant ne circule dans le dispositif. A partir de cette tension, le courant augmente sensiblement.

Sous éclairage, aucun effet photovoltaïque n'est observé avec le dispositif **A** (Tableau 12) qui est constitué d'un mélange équimassique de **4** et **PCBM**. L'augmentation du ratio **PCBM/4** permet d'observer un photo-courant (Cellule **B**, Tableau 12) mais avec un faible rendement de photo-conversion (< 0.1 %). De plus, le dispositif **G** (Tableau 12) constitué d'un mélange équimassique de **4**, **P3HT** et **PCBM** présente des caractéristiques bien supérieures à celles observées sans **P3HT** (**A** et **B**, Tableau 12). Ces données semblent indiquer que le composé **4** ne favorise pas le transport de trous. Il faudra certainement améliorer la morphologie des films en modifiant la structure du composé **4** par augmentation de la taille du système π conjugué et/ou en insérant des substituants tel que des chaînes alkyles.

Lorsqu'un mélange équimassique de **3** et **PCBM** est utilisé pour générer la couche active, la cellule **C** présente des caractéristiques supérieures aux dispositifs **A** et **B**. Le rendement de photo-conversion atteint une valeur de 0.3 %. Les courbes $J = f(V)$ du dispositif **C** sont présentées dans la Figure 163.

Figure 163: Courbes $J = f(V)$ du dispositif C.

Par contre, il est très surprenant de voir que l'augmentation de la quantité de **PCBM** et de l'ajout de **P3HT** (Cellule **H**, Tableau 12) dans la couche active ne modifie pas les caractéristiques de la cellule. Il semble que le composé **3** limite le transport de charges (trous et électrons). En effet, en comparant l'orbitale BV du composé **3** avec celle du **PCBM**, il semble qu'elles soient très proches, indiquant que les électrons peuvent passer d'un site à l'autre très rapidement. Le composé **3** serait donc un piège d'électrons dans la structure des dispositifs, ce qui limiterait la migration des charges jusqu'aux électrodes.

En conclusion, le composé **4** présente toutes les caractéristiques pour être utilisé comme donneur d'électrons vis-à-vis du **PCBM** mais une fois inséré sans **P3HT** dans la couche active, il ne permet pas de générer un effet photovoltaïque contrairement au composé tridimensionnel **3**. Ces premiers résultats montrent que le concept de la molécule tridimensionnelle appliqué à des molécules organophosphorées peut permettre de développer de nouvelles molécules actives dans le domaine du photovoltaïque. La molécule **3** représente une nouvelle classe de composés tridimensionnels présentant un faible écart HO-BV. Evidemment, les quelques dispositifs réalisés n'ont pas suivi un long processus d'optimisation et reposent sur les premiers essais dans des conditions standards de fabrication. Afin de continuer dans ce domaine, il faudrait envisager de l'ingénierie moléculaire autour du cœur 1,1'-biphosphole comme par exemple : il faudrait remonter l'orbitale BV du composé **3** pour éviter la retro-donation du PCBM vers le donneur. Il est également envisageable d'allonger le système π -conjugué afin de réduire encore l'écart HO-BV des composés et déplacer le maximum d'absorption vers les hautes longueurs d'ondes pour récolter une plus grande partie du spectre solaire.

Pour conclure cette partie, l'unité phosphole s'est montrée efficace pour la conception de molécules possédant une structure tridimensionnelle avec des propriétés physico-chimiques tout à fait intéressantes. Mais ces molécules possèdent également une réactivité spécifique due à la présence du phosphore et de la liaison P-P. A partir de maintenant, ce manuscrit s'intéressera à la réactivité de ces molécules.

II. Réactivité des 1,1'-biphospholes

A. Introduction

A ce jour, il existe différentes voies de synthèse permettant la fonctionnalisation du phosphore. Parmi les plus couramment utilisées, on retrouve les réactions passant par un intermédiaire phospholure²⁷ (Figure 164, (i)), formé par la coupure au lithium d'une liaison phényl-P ou d'une liaison P-P qui peut réagir avec un électrophile. Il est aussi possible de mettre en réaction un intermédiaire 1-chlorophosphole avec un organomagnésien²⁸ (Figure 164, (ii)), ou un 1-cyanophosphole avec un nucléophile²⁹ (Figure 164, (iii)). Dans ces derniers cas, un effet d'« umpolung » est à noter ; le phosphore de nature nucléophile possède alors un caractère électrophile marqué. Cependant, ces réactions possèdent certains points négatifs, tel que l'utilisation de réactifs sensibles et/ou toxiques et présentent des rendements modérés.

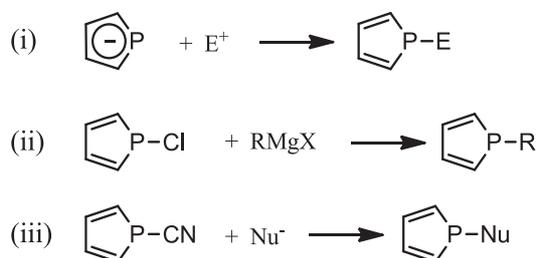


Figure 164 : Différentes voies de synthèse permettant la fonctionnalisation des phospholes.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à introduire des fonctions en attachant un groupement alcyne sur l'atome de phosphore. Mathey *et coll.* ont décrit une méthode de synthèse utilisant 1-cyanophosphole comme intermédiaire (iii, Figure 164). Suivant ce mode opératoire, nous avons synthétisé différents 1-cyanophospholes (Figure 165) pouvant servir d'intermédiaires pour le développement de nouveaux systèmes π -conjugués. Malheureusement les rendements des réactions sont très faibles (environ 20 %).

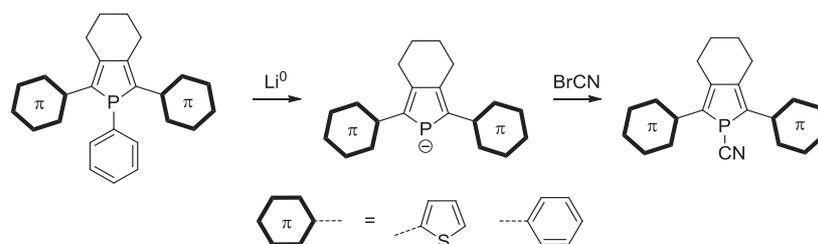


Figure 165: Synthèse de l'intermédiaire P-CN permettant la fonctionnalisation de l'atome de phosphore.

Afin de palier à ces problèmes, nous avons récemment mis au point une nouvelle voie de synthèse mettant en jeu le 1,1'-biphosphole. Ce composé se comporte comme un électrophile et peut réagir avec un acétylénure pour former la molécule cible (Figure 166). La réaction, qui fonctionne bien et rapidement à température ambiante, représente une voie d'accès pratique vers de nouveaux systèmes π -conjugués fonctionnalisés.

Tout d'abord, la réaction a été optimisée avec la synthèse d'une série de composés possédant un groupement phénylacétylène directement lié sur l'atome de phosphore (Figure 166).

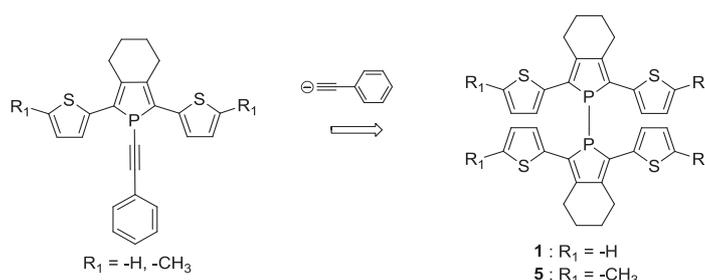


Figure 166 : Rétro-synthèse de la réaction d'un acétylénure sur un 1,1'-biphosphole.

B. Synthèse des phospholes 1-phénylacétylène

La première étape est d'obtenir les dérivés 1,1'-biphosphole **1** et **5** (Figure 167).

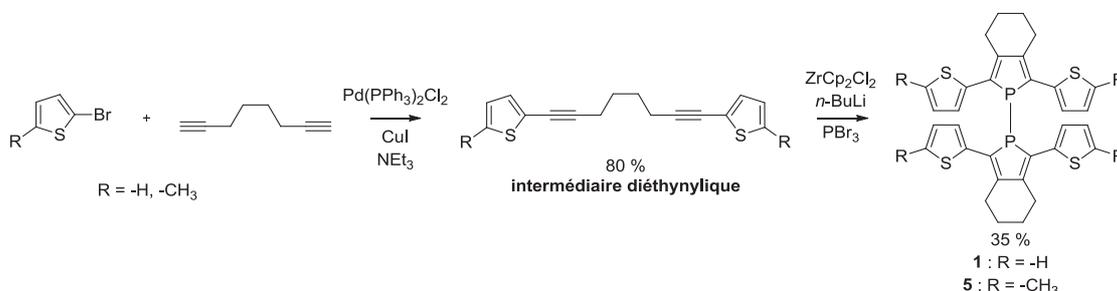


Figure 167 : Synthèse du 1,1'-biphosphole **4**.

Un couplage de Sonogashira entre le 2-bromo-5-méthylthiophène ou le 2-bromothiophène et le 1,7-octadiyne en présence d'un précurseur de Pd^0 permet d'obtenir les

diynes fonctionnalisées qui seront utilisées lors d'une réaction de Fagan-Nugent afin d'obtenir les 1,1'-biphospholes **1** et **5** (Figure 167).¹⁰

La faiblesse de la liaison P-P permet d'avoir une orbitale σ^* basse en énergie. Cette caractéristique propre aux 1,1'-biphospholes, rend ces dérivés réactifs vis-à-vis d'espèces nucléophiles, telles que les acétylénures. En effet, la réaction du phénylacétylène sur les 1,1'-biphosphole **1** ou **5** (Figure 166) permet d'obtenir les composés **6**, **7** puis les composés **8** et **9** après oxydation avec de la fleur de soufre (Figure 168).

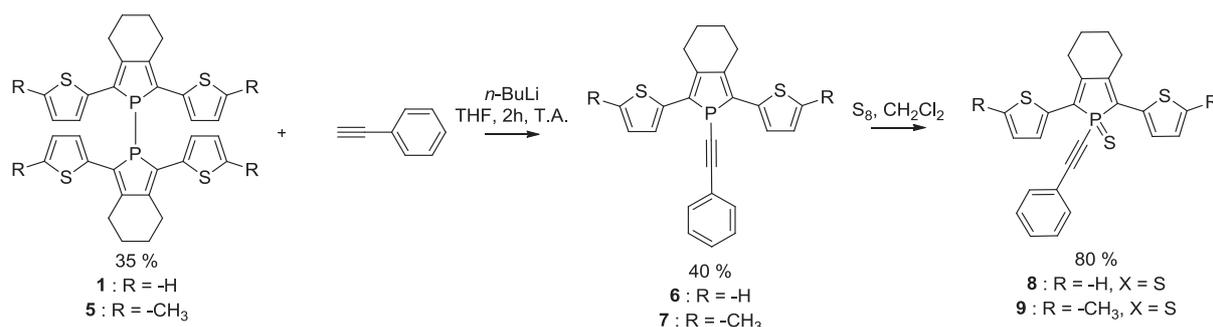


Figure 168 : Synthèse des composés **6**, **7** et **8**.

Dans un premier temps, le phénylacétylène est mis en présence de *n*-butyllithium à basse température (-78 °C) afin de former l'acétylénure correspondant. Puis dans un deuxième temps, après retour à température ambiante, le dérivé 1,1'-biphosphole (³¹P, $\delta = 0$ ppm) en solution dans le THF est ajouté au milieu réactionnel. En quelques heures, à température ambiante, le suivi de la réaction par RMN du phosphore indique la formation d'un nouveau produit (³¹P, $\delta = -24$ ppm). Le composé **6** (Figure 168) est isolé par chromatographie sur silice (heptane, R_f = 0,3) avec un rendement de 40 %. Le mécanisme de cette réaction n'est pas connu. Cependant, lors du suivi par RMN ³¹P de certaines réactions, un signal d'un produit intermédiaire (³¹P, $\delta = +80$ ppm) est observable. Ce signal indique la formation *in situ* de l'anion phospholure (Figure 169). A partir de cette observation, il est possible de proposer un mécanisme de type substitution nucléophile (Figure 169).

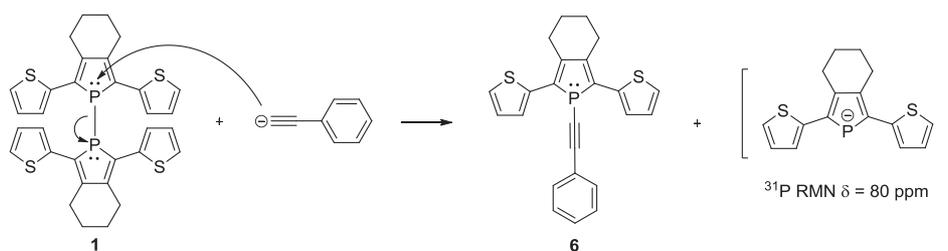


Figure 169 : Proposition de mécanisme pour la formation du composé **5**.

Il faut noter que ce mécanisme prédit la perte de la moitié du poids moléculaire du produit de départ. Aucun produit secondaire n'a pu être isolé après purification sur colonne de silice. Nous supposons que le produit secondaire phospholure est oxydé sur colonne donnant le produit représenté sur la Figure 170 qui reste accroché sur alumine lors de la purification de **6**.

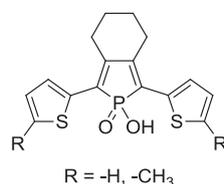


Figure 170: Produit secondaire non-isolé.

Le rendement modéré (40 %) de cette réaction est en accord avec un mécanisme de type substitution nucléophile. Le composé **6** est ensuite oxydé en présence de fleur de soufre pour stabiliser la molécule vis-à-vis de l'oxydation donnant le composé **8** (Figure 168).

Le composé **7** n'a pas été isolé, le cycle phosphole a été oxydé par de la fleur de soufre pour former le composé **9**.

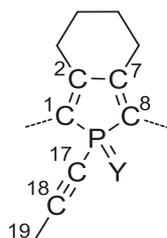
La cristallisation des composés **6** et **9** par diffusion de vapeur de pentane dans une solution de dichlorométhane a permis l'obtention de monocristaux pour l'analyse de la structure par diffraction des rayons X.



Figure 171: Structures par diffraction des rayons X des composés **6** (gauche) et **9** (droite).

L'analyse de la structure des composés obtenus par diffraction des rayons X confirme les structures proposées et les longueurs de liaisons et les angles de torsions mesurés sont en accord avec les structures de phospholes standards déjà décrites dans la littérature.³⁰

Tableau 13: Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) des structures cristallines des composés 6 et 9.



	6 (Y = paire libre)	9 (Y = S)
P-C(1)	1,814(5)	1,806(3)
P-C(8)	1,818(6)	1,803(3)
P-C(17)	1,764(5)	1,753(3)
P-Y	-	1,9467(11)
C(1)- C(2)	1,367(7)	1,363(4)
C(2)- C(7)	1,466(7)	1,477(4)
C(7)- C(8)	1,362(6)	1,368(4)
C(17)-C(18)	1,204(7)	1,201(4)
C(1)-P-C(8)	91,2(2)	94,08(12)
C(17)-P-C(1)	103,6(2)	104,68(12)
C(17)-P-C(8)	103,5(2)	103,22(12)
C(1)-P-Y	-	119,74(9)
C(8)-P-Y	-	117,91(9)
C(17)-P-Y	-	114,23(10)
C(17)-C(18)-P	171,6(5)	174,0(2)
C(17)-C(18)-C(19)	178,3(6)	177,5(3)

Le Tableau 13 montre que le phosphore conserve sa géométrie tétraédrique malgré l'insertion d'une triple liaison sur l'atome de phosphore. La présence de la triple liaison est confirmée car la longueur C(5)-C(6) (**6** : C(5)-C(6) = 1,204 Å; **8** : C(5)-C(6) = 1,200 Å, Tableau 13) est similaire à celle observée pour une liaison triple C≡C classique (1.18 Å). De plus, les angles (**6** : P-C(5)-C(6) = 171,56 ° ; C(5)-C(6)-C(7) = 178,29 ° ; **8** P-C(5)-C(6) = 173,99 ° ; C(5)-C(6)-C(7) = 177,55 °) confirment la linéarité imposée par la triple liaison, malgré une légère distorsion.

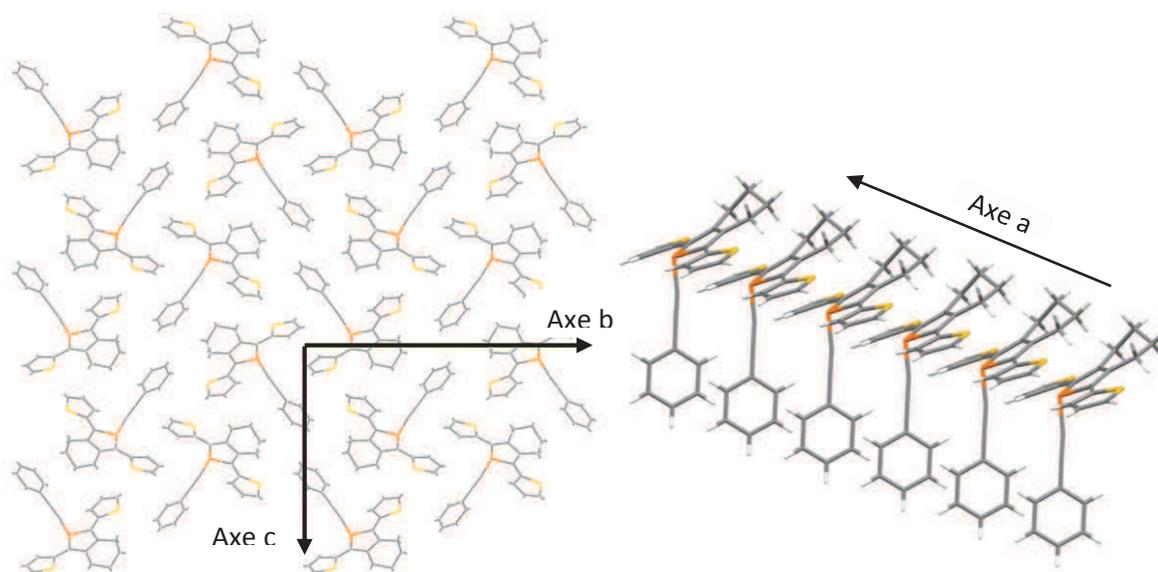


Figure 172: Vue du réseau cristallographique du composé **6** suivant l'axe a (droite). Empilement (gauche).

Le réseau cristallographique présente un empilement des systèmes π thiophène-phosphole-thiophène des molécules **6** (distance 3.3 Å) suivant l'axe a formant des colonnes (Figure 172). Aucune interaction significative du type liaison H ou empilement π n'est observée entre les molécules de ces différentes colonnes. Pour le composé **9**, il y a uniquement formation de dimères (2.8 Å) dans la maille cristallographique mais aucun empilement n'est observé (Figure 173).

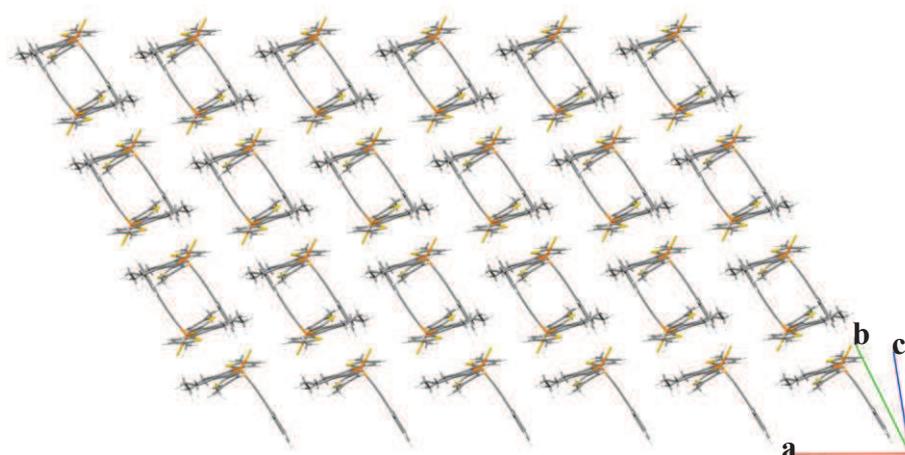


Figure 173: Réseau cristallographique du composé **9**.

C. Caractérisation des phospholes 1-phénylacétylène

1. Propriétés optiques

Les propriétés d'absorption des composés **6**, **7** et **8** ont été mesurées dans le dichlorométhane ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et sont représentées Figure 174.

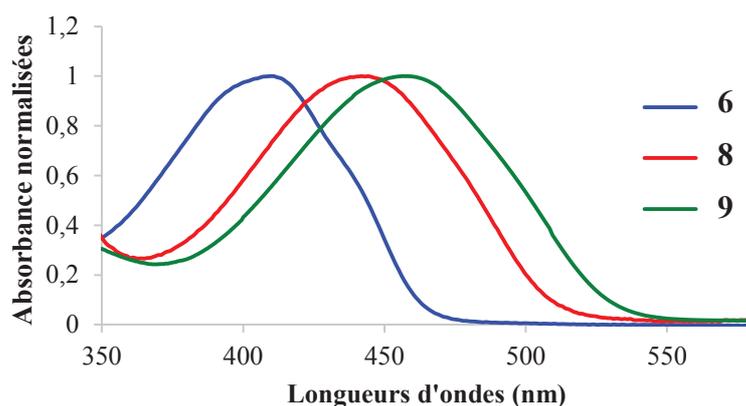


Figure 174: Propriétés d'absorption des composés 6, 8 et 9.

Le composé **6** présente une bande d'absorption centrée à 411 nm attribuée à la transition π - π^* . L'oxydation de l'atome de phosphore par du soufre entraîne un déplacement bathochrome du maximum d'absorption (**8**, $\lambda_{\text{max}} = 438$ nm, $\Delta\lambda_{\text{max}} = 27$ nm) et du seuil d'absorption (**8** : $\lambda_{\text{seuil}} = 522$ nm, $\Delta\lambda_{\text{seuil}}(\mathbf{6}/\mathbf{8}) = 52$ nm). Le déplacement bathochrome du maximum d'absorption et du seuil d'absorption entre un dérivé σ^3, λ^3 -phosphole et un thioxophosphole est attendu et a déjà été décrit dans la littérature.^{30,31} Enfin, l'introduction des groupements méthyles sur les thiophènes entraînent un déplacement bathochrome du maximum d'absorption et du seuil d'absorption par rapport au composé **8** (**9** : $\lambda_{\text{max}} = 460$ nm, $\lambda_{\text{seuil}} = 545$ nm). Ce déplacement, dû à l'effet inductif donneur des groupements méthyles, est également attendu et décrit dans la littérature.³²

L'effet de ces modifications chimiques sur la structure de base est également observé avec les propriétés d'émission des composés **6**, **8** et **9**. Afin de mieux comprendre les propriétés optiques de ces nouveaux composés, nous les comparerons à leurs homologues déjà publiés **6'**, **8'** et **9'** (Figure 175) qui ne possèdent pas de triple liaison C \equiv C sur l'atome de phosphore mais un groupement phényle.

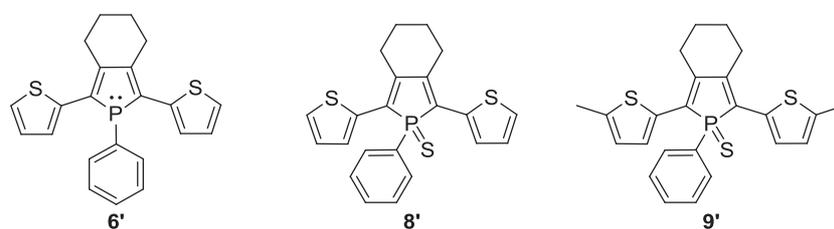


Figure 175: Composés déjà publiés 6', 8' et 9'.

Les données d'absorption et d'émission mesurées pour les composés **6**, **8** et **9** sont répertoriées dans le Tableau 14, ainsi que toutes les valeurs issues de la littérature pour les composés **6'**, **8'** et **9'**.^{30,32b}

Tableau 14: Propriétés optiques des composés 6-9 et 6'-9'.

Composés	λ_{\max} (nm) ^a	Log ϵ^a	λ_{seuil} (nm) ^a	λ_{em} (nm) ^a	Déplacement de Stockes (cm ⁻¹) ^b	Φ_{PL} (%) ^c
6	411	4,10	470	502	4411	41
6'	412	3,93	468	501	4312	5
8	438	3,77	522	573	5379	2
8'	432	3,98	496	548	4900	4
9	460	4,20	545	602	5128	-
9'	447	4,47	517	575	4980	1

^a valeurs mesurées dans le dichlorométhane (C = 10⁻⁵ mol.L⁻¹). ^b Déplacement de Stockes (cm⁻¹) = $\left(\frac{1}{\lambda_{\max}} - \frac{1}{\lambda_{\text{em}}}\right) \times 10^7$. ^c valeurs calculées à partir d'une solution référence, la fluorescéine (dans une solution aqueuse 0.1 mol.L⁻¹ en NaOH et 10⁻⁷ mol.L⁻¹ en fluorescéine).

Dans le cas des σ^3, λ^3 -phospholes, la nature du substituant sur l'atome de phosphore a peu d'impact sur les propriétés optiques (Tableau 14, composés **6** et **6'**). Seul le rendement quantique de luminescence du composé **6** est plus élevé que celui du composé **6'** (**6** : $\Phi_{\text{PL}} = 41\%$; **6'** : $\Phi_{\text{PL}} = 5\%$, Tableau 14). Ceci indique que le substituant sur l'atome de phosphore joue un rôle dans les processus de désactivation de l'état excité. Le phényle, par des mouvements de rotation, peut contribuer de manière significative à diminuer le rendement quantique de fluorescence. L'oxydation du phosphore par du soufre entraîne des déplacements bathochromes des maxima d'absorption et d'émission qui sont plus importants dans la série où le phosphore est lié à une liaison triple. Notamment, les déplacements de Stockes (**8/8'** : 5379/4900 cm⁻¹ ; **9/9'** : 5128/4980 cm⁻¹) sont plus importants. Ceci indique une réorganisation plus importante de la structure de la molécule entre l'état fondamental et l'état excité, induisant des rendements quantiques de fluorescences plus faibles pour les composés ayant une liaison triple sur l'atome de phosphore.

2. Propriétés électrochimiques

La voltammétrie cyclique des composés **6**, **8** et **9** a été étudiées dans le dichlorométhane (C = 10⁻³ mol.L⁻¹) avec 0.2 mol.L⁻¹ de Bu₄NPF₆ avec une vitesse de balayage de 200 mV.s⁻¹. Les données sont présentées dans le Tableau 15 ainsi que les données issues de la littérature pour les composés **6'**, **8'** et **9'**.

Tableau 15: Voltammétrie cyclique des composés **6**, **8** et **9** et des composés **6'**, **8'** et **9'**.

Composés	E_{pa} (V) ^a	E_{pc} (V) ^a
6	+0,53	-2,45
6'	+0,40	< -2,1
8	+0,75	-1,91 ^b
8'	+0,68	-1,95
9	+0,59 ^b	-1,98 ^b
9'	+0,54 ^b	-2,02 ^b

^a Les potentiels anodiques et cathodiques sont mesurés dans une solution 0,2 M de Bu₄NPF₆ dans CH₂Cl₂, calculé par rapport au couple Fc⁺/Fc. Une électrode platine de diamètre 1 mm, vitesse de balayage 200 mV.s⁻¹. ^b vagues réversibles.

Les mesures de voltammétrie cycliques sont en accord avec les propriétés d'absorption des composés. Premièrement, il n'y a pas de différences significatives entre les composés (**6**, **8**, **9**) avec une triple liaison C≡C et les composés (**6'**, **8'**, **9'**) sans triple liaisons. L'oxydation du phosphore par de la fleur de soufre rend la molécule plus difficilement oxydable et plus facilement réductible (**6/8** : $E_{pa} = +0.53/+0.75$ V, $E_{pc} = -2.45/-1.91$ V, Tableau 15). L'introduction des groupements méthyles sur le thiophène favorise l'oxydation électrochimique mais affecte très peu les potentiels de réduction comparé au composé **8** (**8/9** : $E_{pa} = +0.75/+0.59$ V, $E_{pc} = -1.91/-1.98$ V, Tableau 15). De manière générale, les composés présentant une liaison triple ou un phényle sur l'atome de phosphore ont le même comportement électrochimique.

Il est remarquable que le composé **9** possède deux vagues réversibles, à la fois en oxydation et en réduction. Cette propriété est intéressante pour la fabrication de dispositifs car cela signifie que ce composé peut conduire des charges (positive ou négative) sans modifications chimiques irréversibles de la structure.

Les composés **6'**, **8'** et **9'** déjà publiés ont permis la fabrication de dispositifs OLEDs possédant ayant des propriétés satisfaisantes, telles qu'une stabilité vis-à-vis de l'augmentation de la densité de courant, des rendement quantiques externe modérés mais reproductible. De plus, le dopage du composé **9'** dans une matrice bleue (DPVBi) a permis la fabrication d'une diode blanche.^{32b} Ceci nous a conduit à utiliser les nouveaux composés **6**, **8** et **9** comme émetteurs dans des dispositifs OLEDs.

3. Fabrication et caractérisation des dispositifs

Les dispositifs ont été réalisés selon une structure multicouche identique avec différents taux de dopage, afin de tirer des conclusions sur les performances des composés. La structure principale des dispositifs fabriqués est : CuPc (10 nm) / α NPB (50 nm) / CA / DPVBi (35 nm) / BCP (10 nm) / Alq₃ (50 nm) / LiF (1,2 μ m) / Al (100 nm). (CA : Couche Active). La couche active est constituée de la matrice DPVBi dopée par nos composés. Les taux de dopage vont de 0.4 % à 100 % (Tableau 16).

Tableau 16: Données obtenues avec les dispositifs des composés 6, 8 et 9.

Composé	Dopage	Tension de seuil (V)	EQE (%)	Efficacité lumineuse (lm.W ⁻¹)	Rendement lumineux (Cd.A ⁻¹)	Chromaticité	
						X	Y
6	1.5%	4.9	2.6	1.9	6.9	0.27	0.49
	2.1%	4.9	3.4	2.8	9.3	0.26	0.51
	3.9%	3.9	2.8	2.9	7.1	0.21	0.48
	4.8%	4.9	3.1	2.7	8.4	0.27	0.52
	10.4%	3.7	2.1	2.1	5.1	0.23	0.50
	100%	7.4	0.2	0.5	0.1	0.41	0.46
8	1.7%	5.1	1.9	1.7	5.2	0.40	0.47
	2.6%	4.8	1.7	1.5	4.4	0.41	0.48
	5.7%	4.8	1.8	1.6	4.8	0.40	0.48
	9.4%	4.8	1.6	1.3	4.3	0.42	0.48
	20%	5.1	1.1	0.9	3.0	0.43	0.49
	100%	5.4	0.4	0.3	0.9	0.40	0.42
9	0.4%	5.4	2.2	1.6	5.0	0.39	0.41
	1.5%	5.1	2.2	1.5	5.1	0.44	0.46
	5%	4.8	1.7	1.3	4.0	0.45	0.45
	100%	5.2	0.2	0.2	0.6	0.45	0.46

Les dispositifs dont les couches actives sont constituées uniquement de dérivés phospholes (Tableau 16), présentent de faibles performances avec un rendement quantique externe de l'ordre de 0,3 %. Ensuite, le spectre d'émission de ces dispositifs nous permet de vérifier si les propriétés optiques à l'état solide de nos matériaux diffèrent des propriétés optiques en solution. Uniquement le composé 6 présente une variation du maximum d'émission à l'état solide passant de $\lambda_{em} = 501$ nm (dans le CH₂Cl₂, Tableau 14) à $\lambda_{em} = 564$ nm (dans le dispositif, Figure 176).

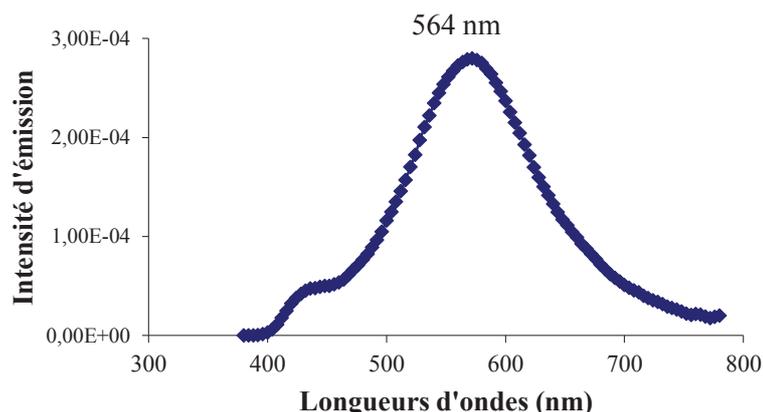


Figure 176: Radiance spectrale du dispositif dopé à 100 % en composé 6.

Cet effet bathochrome de la bande d'émission du composé est attribué à la formation d'agrégats à l'état solide. En effet, nous avons vu précédemment sur la structure cristallographique du composé que les molécules ont tendance à s'empiler pour former des colonnes. Ceci n'est pas le cas pour les composés **8** et **9**, donc les valeurs des maxima d'émission à l'état solide et en solution sont similaires (**8** : λ_{em} (solution/solide) = 573/580 nm, **9** : λ_{em} (solution/solide) = 602/576 nm, Tableau 14). Cependant, dès que le composé **6** est dilué dans la matrice DPVBi, l'émission du dispositif présente le même maximum d'émission qu'en solution (λ_{em} = 512 nm, Figure 177). Il n'y a donc plus d'agrégation qui modifie l'émission du composé **6**.

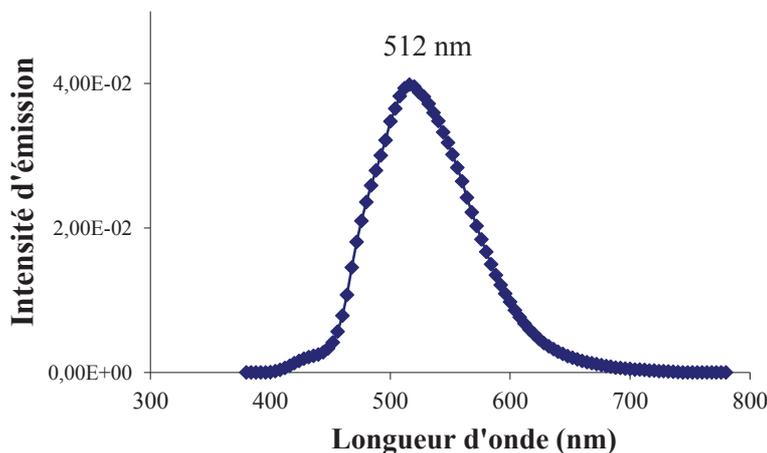


Figure 177: Radiance spectrale du dispositif dopé à 1,5 % de composé 6.

Les spectres d'émission des diodes (Figure 176), présentent une bande d'émission plus faible centrée à 430 nm correspondant à l'émission spécifique du DPVBi. Ceci indiquant que la recombinaison des charges se fait à l'interface des deux couches (DPVBi/CA) pour les diodes ayant une CA comportant uniquement des dérivés phospholes, ou que le transfert d'énergie

entre le DPVBi et les composés organophosphorés n'est pas total dans les autres structures de diodes.

Globalement, la dilution des dérivés phospholes (**6**, **8** et **9**) dans la matrice DPVBi permet d'améliorer les performances des dispositifs avec des rendements quantiques externes allant jusqu'à 3,4 %. Le meilleur taux de dopage se situe pour tous les composés vers 2 % (Tableau 16). Concernant les données *I-V-L* de ces diodes, il n'y a pas de différences flagrantes entre les différents composés et les données d'une diode contenant le composé **9** sont représentées sur la Figure 178 comme exemple décrivant la série complète.

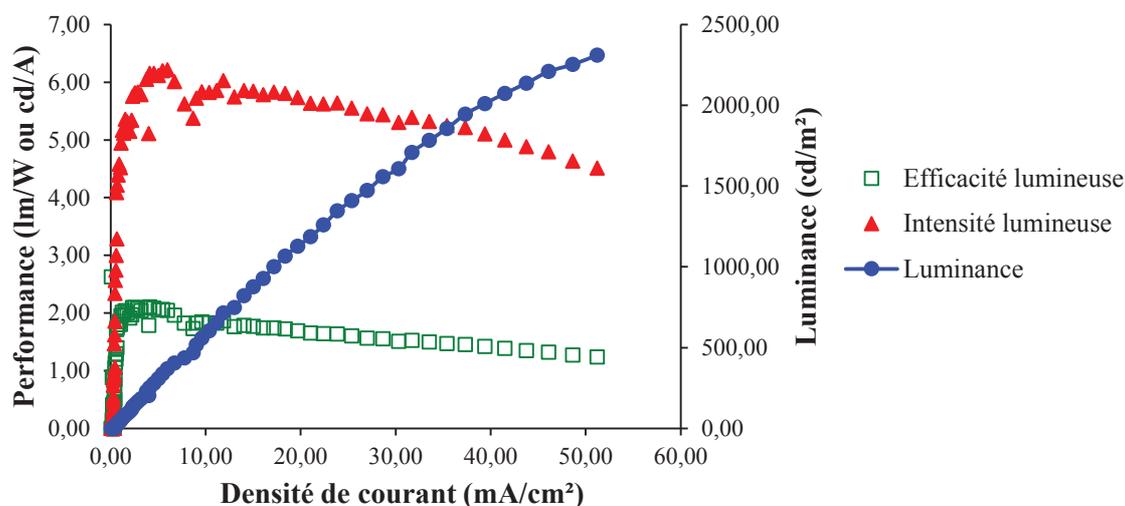


Figure 178: Courbes *I-V-L* du dispositif dopé à 1,5 % de composé **9**.

Les courbes *I-V-L* montrent que les diodes présentent une décroissance des performances avec une densité de courant dépassant les 30 mA/cm². Cependant, pour une densité de courant inférieure, l'augmentation de luminance est linéaire, et l'efficacité /intensité lumineuse est stable.

Au sein d'un dispositif, la série de composés **6**, **8**, **9** possède les mêmes caractéristiques que les composés sans triple liaison **6'**, **8'**, **9'**. Nous avons donc une nouvelle série de dérivés à base de phospholes qui présentent les propriétés adéquates pour être inséré en tant que matériau émetteur pour les OLEDs.

D. Synthèse d'une nouvelle structure tridimensionnelle

Nous avons montré que les 1,1'-biphospholes présentent une tridimensionnalité intéressante pour des applications en optoélectronique organique. Ensuite, nous avons découvert un caractère électrophile à cette structure, qui permet une fonctionnalisation facile de l'atome de phosphore. Maintenant, nous allons utiliser cette réactivité intéressante afin de

complexifier nos structures pour développer de nouvelles molécules tridimensionnelles qui pourraient posséder des propriétés intéressantes pour des applications dans l'électronique flexible. Les résultats précédents sont encourageant et ont permis d'imaginer un nombre de nouvelles structures réalisables à partir de la réactivité des 1,1'-biphospholes. Notamment, qu'en est-il de la réactivité des 1,1'-biphospholes vis-à-vis d'une molécule possédant plusieurs sites acétyléniques ? Afin d'étudier cette réactivité, nous avons envisagé l'insertion de systèmes π -conjugués à base de phosphole sur 2 ou 3 sites acétyléniques reliés entre eux par une brique moléculaire π -conjuguée (Figure 179).

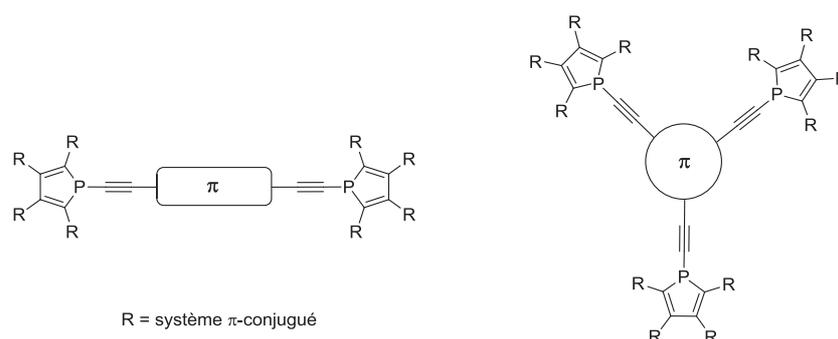


Figure 179: Exemples de 2 ou 3 systèmes organophosphorés espacés par une brique π -conjuguée.

Ces systèmes pourraient permettre d'étudier les transferts de charges possible entre les différents systèmes π -conjugués orthogonaux. Ces structures possèdent des systèmes π -conjugués étendus ainsi qu'une structure tridimensionnelle. A partir de ce concept, nous avons envisagé deux structures cibles représentés sur la Figure 180.

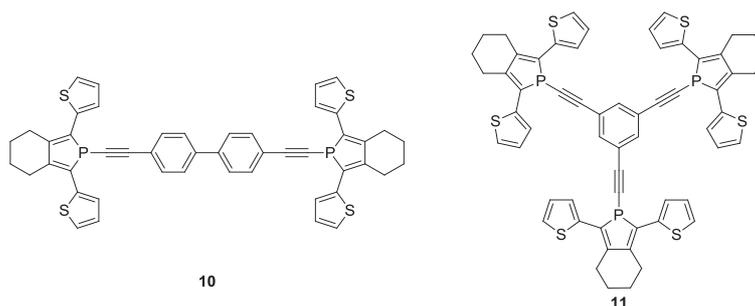


Figure 180: Structures cibles possédant 2 (10) ou 3 (11) oligomères organophosphorés π -conjugués espacés par une brique π -conjuguée.

Par manque de temps, la molécule **11** (Figure 180) n'ayant pas été achevée, elle ne sera plus décrite par la suite et nous focaliserons cette partie sur la molécule **10** (Figure 180).

La stratégie de synthèse se base toujours sur la réactivité des 1,1'-biphosphole. Cependant, plusieurs conditions réactionnelles ont été envisagées pour aboutir à la molécule souhaitées (**10**, Figure 180). En effet, comme décrit précédemment, la réaction ne fonctionne

qu'avec un excès de composé acétylénique dans le milieu réactionnel. Ceci pose problème lorsqu'il s'agit de faire réagir sur deux centres acétyléniques. Dans un premier temps, il a été envisagé de réaliser la déprotonation des deux sites acétyléniques *in situ* en présence de 2 équivalents de *n*-BuLi (Figure 181).

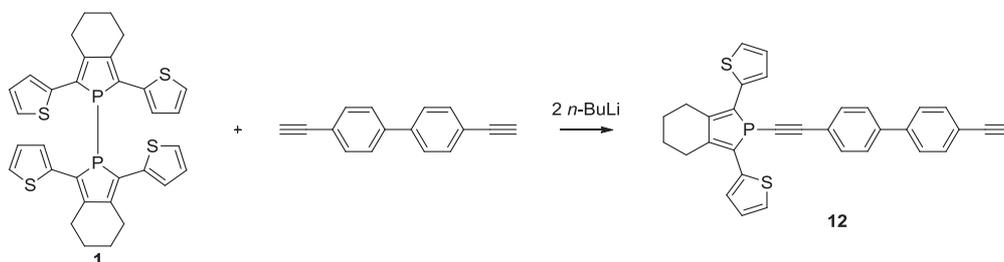


Figure 181: Synthèse du composé intermédiaire **12**.

Cependant, cette méthode ne mène qu'à la formation de l'espèce **12** (Figure 181) où un seul des sites acétylénique a réagi (^{31}P $\delta = -25$ ppm). Ensuite, une fois le composé **12** isolé, il est possible de le faire réagir une nouvelle fois avec un nouvel équivalent de *n*-BuLi et du 1,1-biphosphole **1**. Cependant, un produit secondaire est formé majoritairement, le dérivé phospholène **13** (Figure 182).

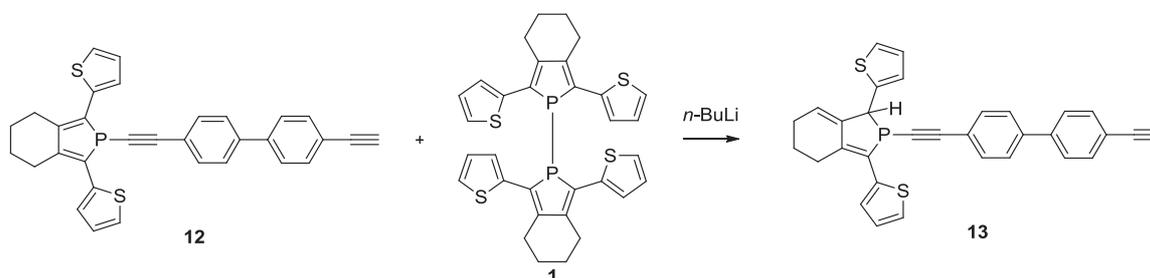


Figure 182: Réactivité du produit **11**. Formation d'un produit secondaire: le phospholène **13**.

La formation des phospholènes a déjà été décrite dans la littérature.³³ Ils se forment au cours d'un processus d'isomérisation [1,3] impliquant un atome d'hydrogène. Mathey *et coll.* ont montré que cette isomérisation était possible *via* un mécanisme acido-basique.³⁴ Par exemple, la déprotonation du 3,4-diméthylphosphole boré par une base forte, $^t\text{BuLi}$, mène à un anion allylique dont la protonation par l'eau lourde conduit au 2-phospholène correspondant (Figure 183).

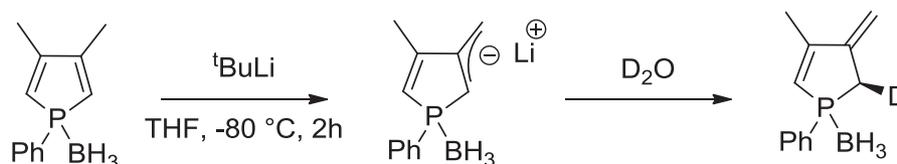


Figure 183: Isomérisation [1,3] d'un phosphole pour former le 2-phospholène.

Nous pouvons donc penser que, dans notre cas, le $^n\text{BuLi}$ induit cette isomérisation. Le phospholène **13** (Figure 182) a été caractérisé par RMN ^{31}P avec un signal caractéristique qui est très déblindé (^{31}P RMN $\delta = +59$ ppm).

Afin d'éviter la formation de ce produit secondaire, il a fallu changer les substituants des positions 3 et 4 du phosphole, par des groupements qui ne sont pas réactif vis-à-vis d'une base forte. Ceci demande donc la synthèse d'un autre 1,1'-biphosphole de départ substitué aux positions 3,4 sur le cycle phosphole. Précédemment au laboratoire, il a été montré qu'il est possible de synthétiser des 1,1'-biphosphole possédant les groupements thiophènes aux positions 3 et 4.³⁵ Le précurseur **14** (Figure 184) a donc été synthétisé en suivant la procédure décrite dans la littérature. Finalement, ce composé (**14**, Figure 184) a permis de synthétiser le composé **15** (Figure 184) désiré en deux étapes avec un rendement faible de 8 %. Les conditions réactionnelles nécessitent d'être optimisées pour augmenter le rendement.

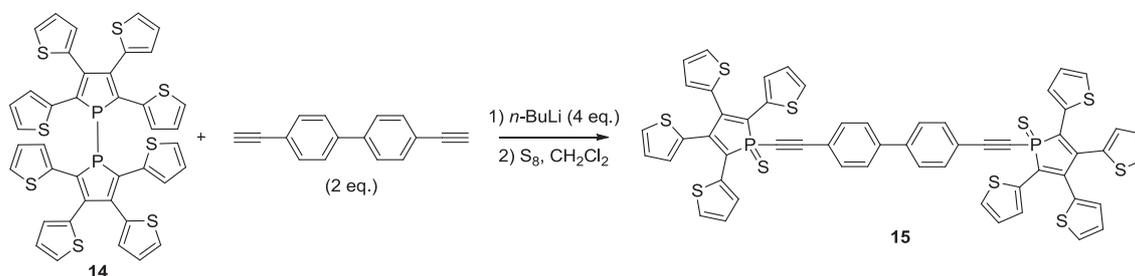


Figure 184: Synthèse du composé **15**.

Le composé **15** a été caractérisé par spectroscopie RMN multi-noyaux (^1H , ^{13}C , ^{31}P), par spectrométrie de masse à haute résolution et par microanalyse. Par manque de temps, ce composé n'a pas encore été caractérisé par les analyses physico-chimiques. La structure tridimensionnelle du composé **15** possède également un système π -conjugué étendu et se révèle être un bon candidat pour une possible utilisation comme matériau actif dans des dispositifs optoélectroniques.

E. Synthèse du phospholes 1-éthynylterpyridine

Nous avons diversifié les fonctionnalités de nos molécules organophosphorées en introduisant une terpyridine *via* une liaison triple sur l'atome de phosphore (**17**, Figure 185). En effet, les groupements terpyridines sont connus pour leurs propriétés de coordination avec un large choix de métaux de transitions pouvant apporter de nouvelles propriétés à la molécule telles que le magnétisme, l'émission spécifique de lumière...

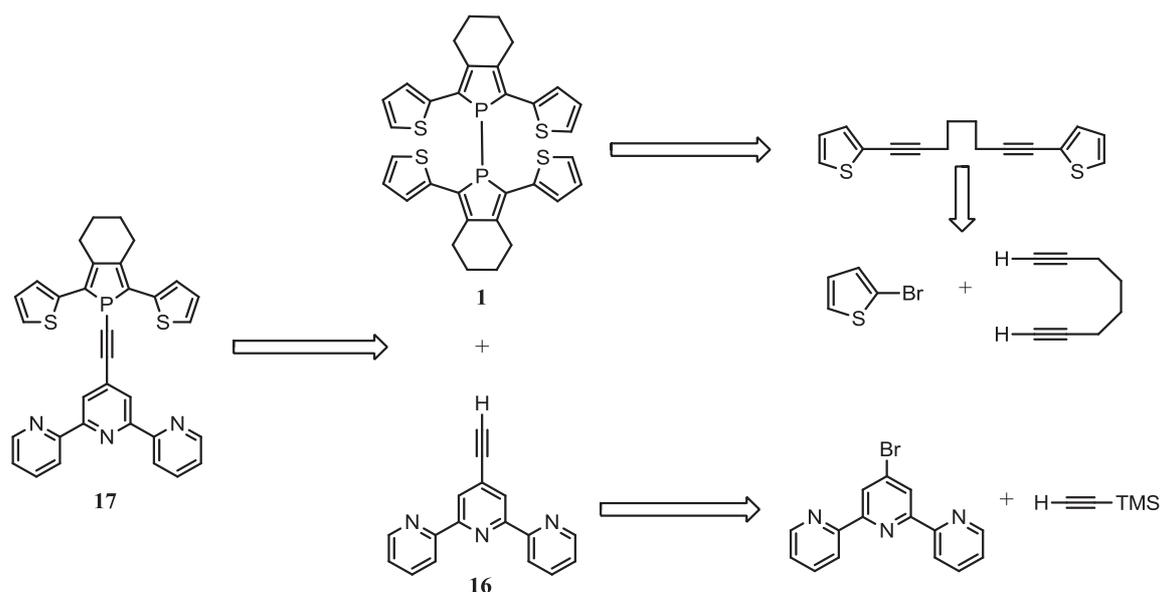


Figure 185: Schéma retro-synthétique pour la formation du composé 17.

Le composé **17** a été préparé en suivant le schéma retro-synthétique décrit dans la Figure 185. Le 4'-éthynyl-2,2':6',2''-terpyridine **16** obtenu par un couplage de Sonogashira entre la 4'-bromo-2,2':6',2''-terpyridine et le triméthylsilylacétylène peut réagir avec le 1,1'-biphosphole **1** pour former la molécule cible **17** (Figure 186).

Un couplage de Sonogashira est réalisé entre les produits commerciaux 4'-bromo-2,2':6',2''-terpyridine et le triméthylsilylacétylène avec du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dans un mélange THF/ $(i\text{Pr})_2\text{NH}$ à 70°C pendant 2 jours (Figure 186).³⁶ Puis l'intermédiaire possédant une fonction acétylénique protégée est purifié sur colonne d'alumine neutre standardisée avant de réaliser sa déprotection en présence d'un excès de K_2CO_3 dans un mélange THF/MeOH. Une simple filtration au dichlorométhane sur de l'alumine neutre standardisée nous permet d'obtenir le produit **16** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement global de 79% (Figure 186). La structure du composé est confirmée par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Erreur ! Signet non défini.

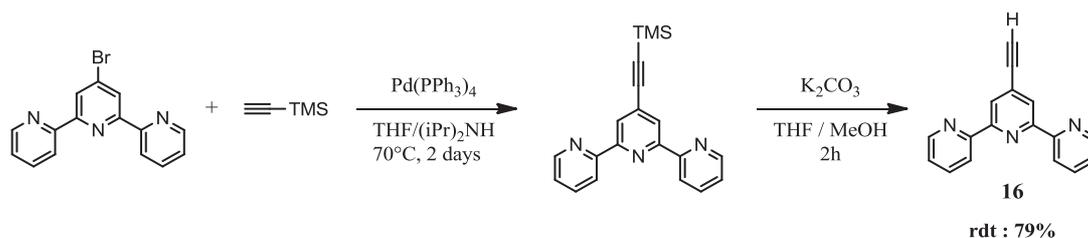


Figure 186: Synthèse du composé 16.

Le composé **17** a été préparé par la réaction d'un excès d'acétylène dérivé du 4'-éthynyl-2,2':6',2''-terpyridine **16** sur le 1,1'-biphosphole **1** à température ambiante dans le THF (Figure 187). L'acétylène est formé *in situ* par l'ajout du ⁿBuLi sur le composé **16** dans le THF (Figure 187).

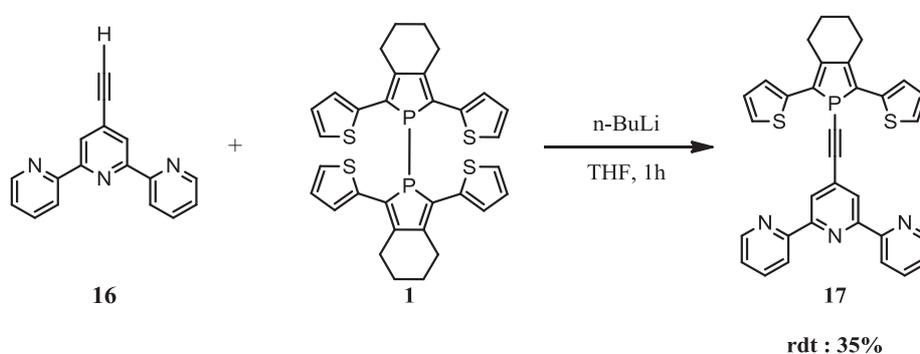


Figure 187: Synthèse du composé 17.

L'avancement réactionnel est suivi par spectroscopie RMN ³¹P nous permettant d'observer la formation du produit désiré ($\delta = -27$ ppm) et d'un produit secondaire : le phospholure avec un signal caractéristique à $\delta = +80$ ppm. Une fois la réaction terminée, le mélange réactionnel est filtré sur alumine basique au THF. Plusieurs signaux sont observables en spectroscopie RMN ³¹P après évaporation du solvant. Le produit voulu est isolé au moyen d'une colonne chromatographique sur alumine neutre standardisée (éluant heptane / DCM 6:4 ; $rf = 0.2$) suivie de lavages au pentane distillé avec un rendement de 35%. Il se présente sous la forme d'une poudre orange dont la structure a été confirmée par spectroscopie RMN ³¹P ($\delta = -27$ ppm), ¹H et ¹³C, ainsi que par spectrométrie de masse à haute résolution et par microanalyse.

F. Réactivité du phospholes 1-éthynylterpyridine

L'étude a débuté par la coordination de la terpyridine par un atome de Zn(II) car (i) la chimie de coordination est bien maîtrisée³⁷ et (ii) cet atome de configuration d^{10} ne présente pas de stabilisation par effet de champ de ligand contrairement à d'autres métaux tels que le Ru(II)

ou l'Os(II) (configuration électronique d^6). De plus le Zn(II) est difficilement oxydable avec un potentiel de troisième ionisation très élevé ($E = 40.0 \text{ eV}$).³⁸ La synthèse du composé **18** repose sur la chimie de coordination de la terpyridine vis-à-vis du Zn(II) qui est déjà largement connue et maîtrisée. En mettant un équivalent du composé **17** en présence d'un équivalent de chlorure de zinc dans le THF, le produit **18** est obtenu après évaporation du solvant et lavage au pentane fraîchement distillé avec un rendement isolé de 90% (Figure 188).

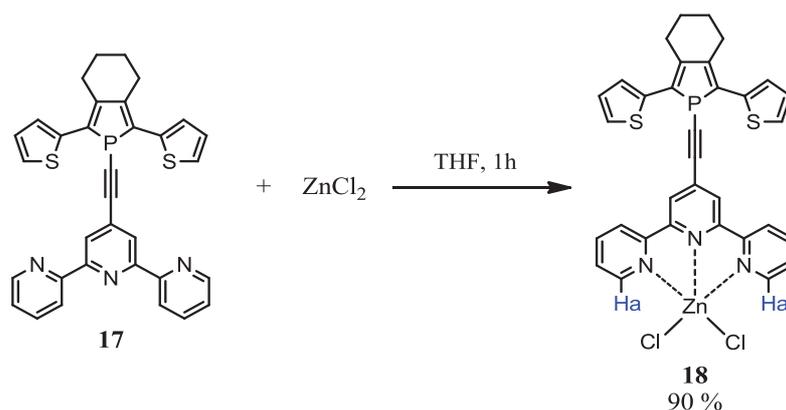


Figure 188: Synthèse du composé **18**.

Il est intéressant d'observer que la coordination du zinc est sélective envers le site terpyridine et qu'aucune interaction avec le doublet libre du phosphore n'est observée. Ceci est attesté par la spectroscopie RMN ^{31}P , avec un déplacement chimique (^{31}P : $\delta = -27 \text{ ppm}$) qui ne varie pas. Le spectre RMN ^1H , en revanche, présente d'importantes différences au niveau des signaux des protons de l'unité terpyridine. Notamment les protons **Ha** (Figure 188) subissant un déblindage du déplacement chimique de $\Delta\delta = 0.4 \text{ ppm}$. Ce déblindage des signaux par rapport aux signaux du ligand accompagnant la formation du complexe est caractéristique de la présence du Zn(II).³⁹ Finalement, la formation du composé **18** est aussi confirmée par spectrométrie de masse à haute résolution et microanalyse dont les valeurs obtenues sont en accord avec la théorie.

La présence de la paire libre sur l'atome de phosphore permet d'envisager différentes réactivités tel que l'oxydation et la coordination à un centre métallique. Ces modifications chimiques permettent d'étudier les changements des propriétés physico-chimiques apportées par l'introduction d'un atome d'oxygène ou d'un métal sur le phosphore.

En mettant en présence le composé **17** avec un équivalent de $\text{AuCl}(\text{THT})$ ou un excès de NaIO_4 , les composés **19** et **20** sont obtenus après évaporation des produits volatiles et lavage au pentane fraîchement distillé avec des rendements isolés de 86% et 94% (Figure 189). La spectroscopie RMN ^{31}P des composés **19** et **20** indique un déplacement chimique

respectivement à $\delta = 0$ et $+14$ ppm pour ces deux nouvelles molécules. Le déblindage du signal de $\Delta\delta = 27$ ppm pour le complexe d'or **19** et $\Delta\delta = 40$ ppm pour le composé **20** est caractéristique et atteste bien l'obtention des composés. De plus la spectroscopie RMN ^1H indique que les modifications chimiques ont eu lieu sur l'atome de phosphore et non sur la terpyridine car les signaux protons de la terpyridine sont très peu affectés. La formation de **19** et **20** a été confirmée par spectroscopie RMN ^{13}C , spectrométrie de masse à haute résolution et microanalyse dont les valeurs obtenues sont en accord avec celles calculées.

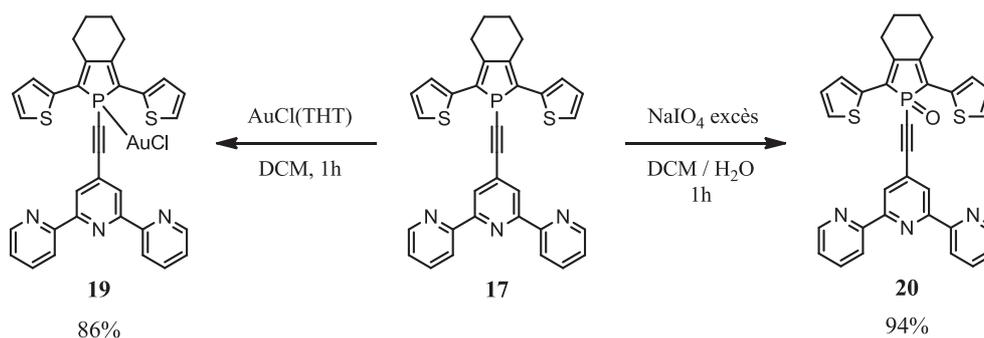


Figure 189: Synthèse des composés **19** et **20**.

Cette structure est intéressante car elle permet de faire des modifications sélectives, soit sur l'atome de phosphore (**19** et **20**), soit sur le terpyridine (**18**).

G. Caractérisation du phospholes 1-éthynylterpyridine

1. Propriétés optiques

Les maxima d'absorption (λ_{max}), seuils d'absorption (λ_{seuil}) et maxima d'émission (λ_{em}) sont reportés dans le Tableau 17. Ces mesures ont été réalisées en solution dans le dichlorométhane à des concentrations identiques $C = 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$ pour le spectre d'absorption UV-visible et à une concentration $C = 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ pour le spectre d'émission. Le calcul du rendement quantique a été effectué à partir de mesures faites dans le dichlorométhane ($c = 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-5} M) par rapport à la sulfate de quinine ($c = 10^{-5}$ M dans H_2SO_4 , 1N)

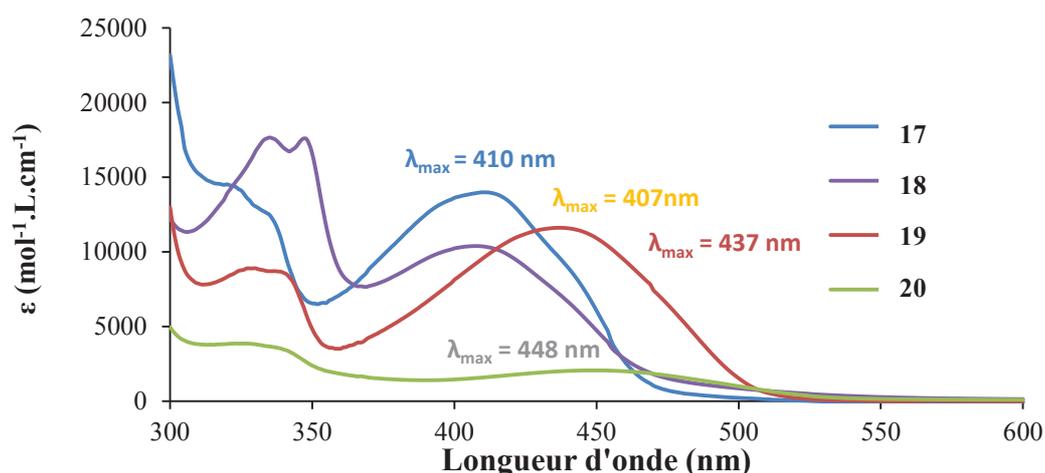


Figure 190: Spectres d'absorption UV-visible des composés 17, 18, 19 et 20.

Le spectre d'absorption UV-visible de la molécule **17** (Figure 190) présente une bande d'absorption caractéristique du système π -conjugué impliquant les cycles thiophènes et le cycle phosphole, centrée à 410 nm (Tableau 17) et les bandes d'absorptions caractéristiques de la terpyridine se situent vers 320 nm ($\lambda_{\text{abs}} = 334$ et 319 nm). De plus, ce composé présente une émission centrée à $\lambda_{\text{em}} = 511$ nm caractéristique du système π -conjugué (Tableau 17).

Tableau 17: Propriétés optiques des composés 17, 18, 19 et 20.

Composés	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{seuil} (nm)	λ_{em} (nm)	ϕ_{fluo} (%)
17	410	14000	464	511	1
18	407	10400	461	-	-
19	437	11600	505	560	3
20	448	2000	536	-	-

Les modifications chimiques (oxydation et coordination) effectuées sur l'atome de phosphore induisent des modifications importantes des maxima d'absorption et d'émission. Pour le complexe d'or **19** et le composé **20** (Figure 190, Tableau 17) des déplacements bathochromes du maximum d'absorption et du seuil d'absorption ($\Delta\lambda_{\text{max}}$ (**19/17**) = 27 nm ; $\Delta\lambda_{\text{seuil}}$ (**19/17**) = 41 nm ; $\Delta\lambda_{\text{max}}$ (**20/17**) = 38 nm ; $\Delta\lambda_{\text{seuil}}$ (**20/17**) = 72 nm) sont observés, ce qui correspond à une diminution de l'écart HO-BV. Il est également remarquable qu'une diminution importante du coefficient d'absorption molaire est observée pour le composé **20**. Ces déplacements bathochromes sont attendus car le phosphole est une sous-unité du système

π -conjugué. Ainsi, les modifications chimiques effectuées sur l'atome de phosphore affectent fortement les énergies des transitions π - π^* .

La complexation de la terpyridine par ZnCl_2 n'a pas d'influence notable sur les transitions π - π^* caractéristiques du système π conjugué ($\Delta\lambda_{\text{max}} (\mathbf{18}/\mathbf{17}) = 3 \text{ nm}$; $\Delta\lambda_{\text{seuil}} (\mathbf{18}/\mathbf{17}) = 3 \text{ nm}$, Tableau 17). Cependant, l'effet sur l'absorption de la terpyridine est clairement observable avec un déplacement bathochrome accompagné d'un effet hyperchrome des bandes d'absorption de la terpyridine menant à l'apparition d'une bande bimodale à $\lambda = 334$ et 347 nm . Une étude de complexation *in situ* par ajout consécutif de 0.1 eq d'une solution de ZnCl_2 dans la solution contenant le composé **17** a été réalisée et montre la même tendance avec l'apparition de points isobestiques à $\lambda = 311$ et 373 nm (Figure 191) indiquant qu'il s'agit d'une réaction en une étape induisant la formation du complexe.

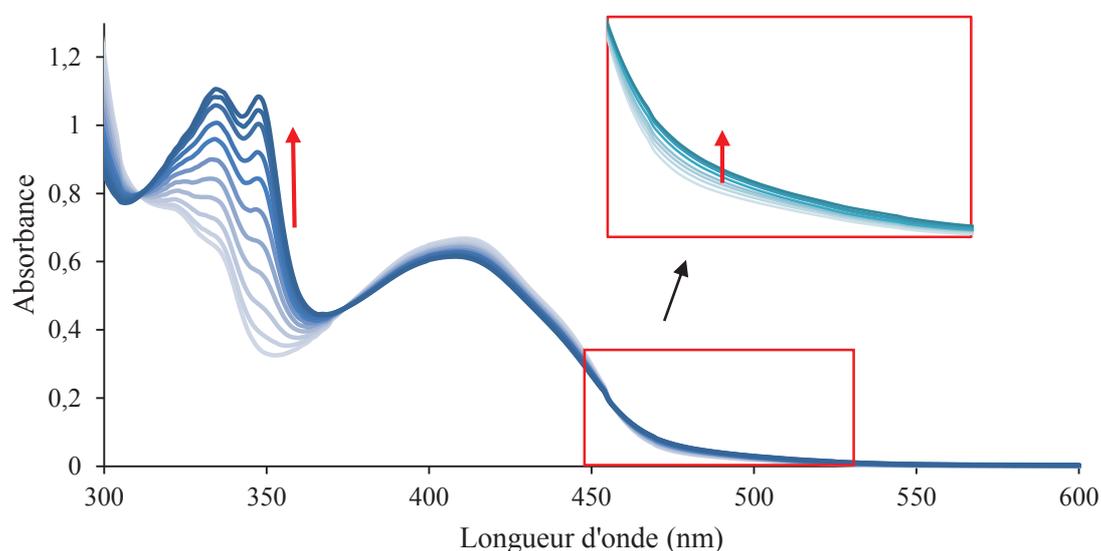


Figure 191: Etude de l'évolution du spectre d'absorption de **17** lors de l'ajout successif de Zn^{2+} .

L'analyse du spectre d'absorption montre également l'apparition d'une nouvelle transition de faible intensité aux grandes longueurs d'ondes (Figure 191, *encart*). Celle-ci provient certainement d'un transfert de charge *intra*-ligand entre le système π riche en électrons et le complexe de Zn(II) déficient en électrons. Mais aucune bande d'absorption correspondant à un transfert de charge métal ligand n'est observé. Ceci est en accord avec la difficulté d'oxyder le zinc(II) en zinc(III) en raison de sa configuration électronique d^{10} qui lui confère une couche de valence saturée.

En spectroscopie de fluorescence stationnaire, seule le complexe d'or **19** présente une émission déplacée vers le rouge centrée à 560 nm (Tableau 17) Cette émission est exaltée par rapport à l'émission du ligand **17** (Tableau 17).

2. Propriétés électrochimiques

Le comportement électrochimique de ces molécules a été analysé par voltammétrie cyclique (10^{-3} M dans CH_2Cl_2 , 0.2 M Bu_4NPF_6 , $v = 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) et les résultats sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18: Electrochimie des composés 17, 18, 19 et 20.

Composés	E_{ox} (V) ^[a]	$E_{\text{seuil}}^{\text{ox}}$ (V)	E_{red} (V)	$E_{\text{seuil}}^{\text{red}}$ (V)
17	+0.51	+0.39	-2.24 ^[a]	-2.12
18	+0.52	+0.44	-1.60 ^[b]	-1.45
19	+0.80	+0.67	-1.78 ^[a]	-1.66
20	+0.74	+0.63	-1.80 ^[a]	-1.66

Tous les potentiels ont été obtenus par voltammétrie cyclique du composé (10^{-3} M dans CH_2Cl_2) avec Bu_4NPF_6 (0.2 M dans CH_2Cl_2) comme sel de fond, électrode de travail de Pt diamètre 1 mm, contre-électrode de Pt et électrode de référence au calomel saturé (SCE), vitesse de balayage : $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, calculés par rapport au couple Fc^+/Fc . [a] Processus irréversible. [b] Processus réversible. [c] Calculés par différence des valeurs E_{pa} et E_{pc} seuils.

Le composé **17** présente une réduction et une oxydation irréversibles à un potentiel $E_{\text{red}} = -2.24 \text{ V}$ et $E_{\text{ox}} = +0.51 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc . Ces processus électrochimiques sont centrés sur le système π -conjugué car la molécule de référence **6'** (Figure 175, Tableau 15) présente des processus rédox similaires ($E_{\text{red}} = -2.30 \text{ V}$ et $E_{\text{ox}} = +0.40 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc).

Comme observé pour les mesures optiques, les modifications chimiques (oxydation et coordination à un centre métallique) entraînent une modification importante des propriétés rédox. En effet ces modifications chimiques diminuent le caractère aromatique du phosphore en diminuant sa densité électronique. Les composés **19** et **20** présentent alors un potentiel d'oxydation plus élevé ainsi qu'un potentiel de réduction plus élevé (Tableau 18). Ces processus rédox restent localisés sur le système π -conjugué.

La coordination du Zn(II) sur la terpyridine n'entraîne pas de modification du potentiel d'oxydation car il est difficile d'oxyder le Zn(II) en Zn(III) . Le processus d'oxydation reste centré sur le système π -conjugué. Par contre, un effet conséquent est observé en réduction. La molécule **18** présente un potentiel de réduction beaucoup plus élevé ($E_{\text{red}} = -1.60 \text{ V}$, $\Delta E_{\text{red}}(\mathbf{18}/\mathbf{17}) = 0.64 \text{ V}$, Tableau 18), caractéristique des complexes de zinc(II) indiquant que le siège de la réduction a changé : il se situe sur la terpyridine. L'augmentation du potentiel de réduction de la terpyridine s'explique par le fait que la coordination à l'atome de zinc engendre un appauvrissement en électron de la terpyridine qui se réduit donc plus facilement. Cette

observation vient confirmer l'hypothèse d'un transfert de charge entre le système π riche en électrons et le complexe de Zn(II) déficient en électrons, énoncée dans la partie précédente.

H. Polymérisation du phospholes 1-éthynylterpyridine

La présence de groupements thiophènes terminaux ont permis de générer des polymères *via* électropolymérisation.

Le principe de l'électropolymérisation anodique peut être décrit ainsi : La synthèse des polymères est réalisée dans une cellule électrochimique dite « à trois doigts » contenant l'électrolyte support et trois électrodes. Les trois électrodes sont : l'électrode de travail E_t constituée dans la plupart des cas d'un disque de platine ou d'ITO (Indium Tin Oxyde) et est le siège des transferts électroniques. Enfin, l'électrode auxiliaire E_{aux} (électrode de platine) qui ferme le circuit électrique et l'électrode de référence E_{ref} (une électrode au calomel) qui permet de déterminer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Le solvant utilisé doit être parfaitement sec et distillé. Une étude préliminaire par voltammétrie cyclique (enregistrement de $i = f(E_t)$) a permis de déterminer les phénomènes de transferts d'électrons propres à chaque molécule. Un cyclage itératif, dans un domaine de potentiel approprié, permet le dépôt d'un polymère sur l'électrode de travail. Ce film a ensuite été étudié par diverses méthodes d'analyses (électrochimie, spectroscopie UV-visible).

Les tentatives d'électropolymérisation réalisées sur le composé **17** se sont avérées infructueuses, dû à des processus non contrôlés impliquant le doublet libre sur l'atome de phosphore. Pour pallier à ce problème, nous avons décidé d'électropolymériser le complexe d'or **19** car la paire libre qui est impliqué dans une liaison P-Au n'est plus disponible pour l'oxydation. Au premier balayage, la vague d'oxydation irréversible ($E_{ox} = +0.80$ V vs Fc^+/Fc) caractéristique du composé **19** est observée (Figure 192, Tableau 18). Lors du balayage retour, une nouvelle vague ($E_{ox} = +0.52$ V vs Fc^+/Fc) est observée (Figure 192, Tableau 18), correspondant à la réponse électrochimique du polymère qui se forme à l'électrode. En effet lors de l'oxydation, il se forme au voisinage de l'électrode des espèces radical cations. Ces intermédiaires sont de très bons précurseurs de polymérisation. Des balayages récurrents entre 0 et +1.3 V font apparaître et croître un nouveau système redox entre 0.70 V et 1.20 V (Figure 192a). Ce nouveau système correspond au dopage p du polymère électrodéposé à l'électrode. En effet, après l'enregistrement des voltammogrammes (Figure 192), l'électrode de travail est retirée de la solution et rincée avec du CH_2Cl_2 . Un dépôt violet insoluble est visible à la surface de l'électrode. Ce dépôt a ensuite été étudié entre -1.4 V et +1.3 V dans une solution

électrolytique exempte de monomère **19**. La réponse électrochimique du dépôt est présentée Figure 192 (b,c) et montre que le polymère peut être dopé p ou n.

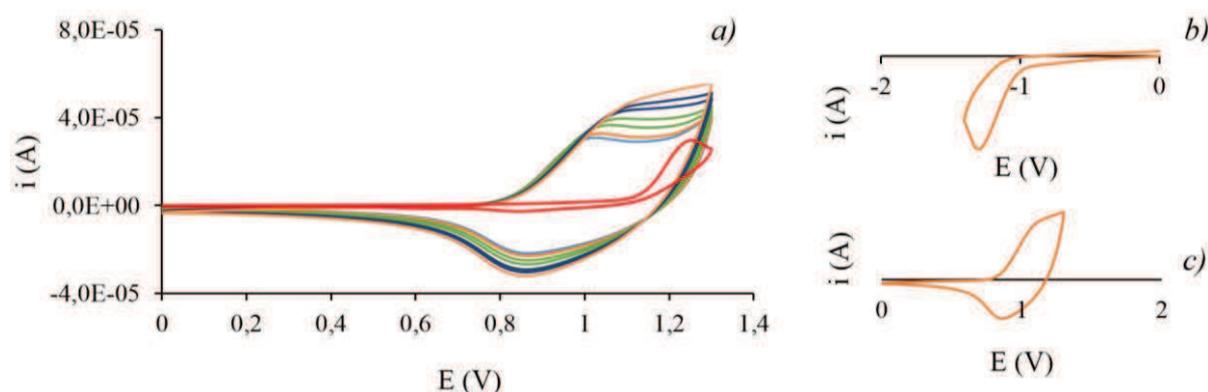


Figure 192: Formation et étude électrochimique du polymère.

Après avoir réalisé le dépôt du film polymérique sur une plaque d'ITO, l'absorption UV-visible du polymère a été enregistrée (Figure 193). Le polymère présente une large absorption centrée à 580 nm non structurée et un λ_{seuil} fortement déplacée vers le rouge par rapport aux λ_{max} et λ_{seuil} du monomère **19** (Figure 193) indiquant une délocalisation électronique importante dans le système. L'étude de la complexation du zinc sur ce film polymère reste encore à réaliser.

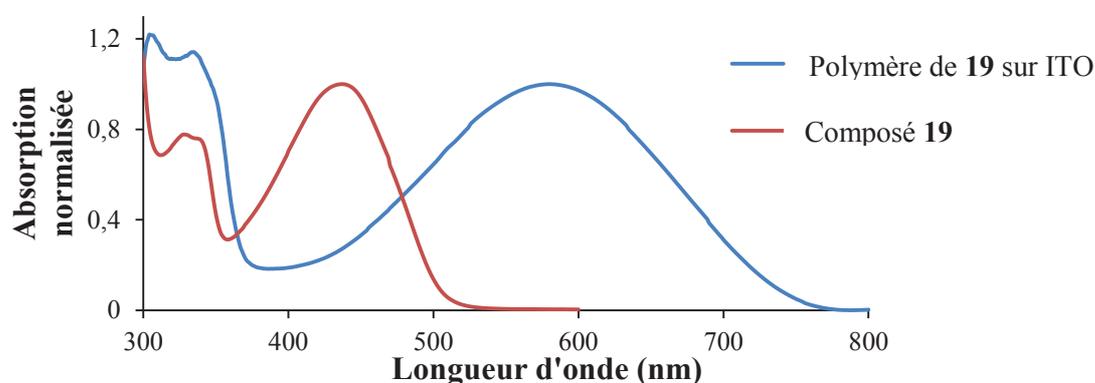


Figure 193: Absorption UV-visible du polymère **19** formé sur plaque d'ITO.

Ce travail permet une nouvelle fois de valider l'efficacité d'une nouvelle voie de synthèse pour la fonctionnalisation des cycles phospholes. Cette méthode, utilisant une espèce acétylénique et un dérivé 1,1'-biphosphole, donne accès à un nouveau système π -conjugué incorporant un site terpyridine. L'intérêt d'un tel système repose sur le fait qu'il possède deux sites potentiels de coordination : l'atome de phosphore et l'unité terpyridine. Ainsi, après caractérisation de ce nouvel ensemble (propriétés optiques et électroniques), ces sites ont à tour de rôle été mis à profit et l'impact sur les propriétés intrinsèques de la molécule a été étudié. Nous avons ainsi pu montrer que les modifications chimiques portant sur l'atome de phosphore

(oxydation, complexation sur l'or) ont un impact important sur les propriétés du système π , entraînant notamment un effet bathochrome des bandes d'absorption en UV-visible et une oxydation facilitée du composé. De plus, le complexe d'or nous a permis de réaliser la polymérisation du composé de manière électrochimique.

Pour ce qui est de la complexation vis-à-vis du centre terpyridine, l'impact est différent. En effet, la coordination avec ZnCl_2 nous a montré une modification des propriétés électroniques de la terpyridine, donnant naissance à un transfert de charge entre le système π et le complexe de Zn(II) nouvellement formé.

Il serait maintenant intéressant d'étudier l'effet de la coordination de plusieurs ligand **17** sur un seul centre métallique (complexes de type ML_2), ou encore la formation de complexes bimétalliques avec des métaux qui apporteraient de nouvelles transitions de type MLCT ou LMCT avec des propriétés optiques (par exemple le rhénium) ou magnétiques (par exemple le fer). La coordination de terre-rare pourrait aussi permettre d'explorer l'effet d'antenne de nos ligand, permettant, par exemple la luminescence des terres-rares. Ce groupement terpyridine ouvre la voie d'accès à de nouvelles séries de composés mélangeant un système π conjugué étendu et la chimie de coordination.

III. Conclusion

Cette étude a été basée sur les dérivés 1,1'-biphospholes qui ont montré différents avantages. En effet, grâce à la géométrie tétraédrique du phosphore, ces composés possèdent une structure tridimensionnelle. De plus, les dérivés 1,1'-biphospholes présentent de la conjugaison σ - π qui a pour avantage de réduire l'écart HO-BV des composés. Cette diminution d'écart HO-BV est intéressante pour synthétiser de nouveaux candidats pour le domaine du photovoltaïque organique qui absorbent une plus grande partie du spectre solaire. Le composé **3** est un nouveau dérivé de type 1,1'-biphosphole qui a été synthétisé afin de démontrer l'intérêt d'une telle structure. Ce dérivé a été intégré dans un dispositif photovoltaïque et du photo-courant a été observé.

En plus, de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, les dérivés 1,1'-biphospholes possèdent une réactivité originale qui a permis d'obtenir de nouveaux systèmes π -conjugués organophosphorés. Cette réactivité a été exploitée pour synthétiser de nouveaux systèmes tels que les composés **6**, **8** et **9** possédant une triple liaison sur l'atome de carbone. Le composé **17** possédant un groupement attracteur terpyridine sur l'atome de phosphore, ou

encore le composé **15** possédant deux unités π -conjugué avec un phosphore reliées entre elles par un pont π -conjugué *via* les atomes de phosphore.

Cette réactivité semble prometteuse pour la fonctionnalisation du phosphore pour varier les propriétés de nos systèmes organophosphorés.

Références Bibliographiques

- ¹ Roncali, J., Leriche, P., Cravino, A., *Adv. Mater.* **19**, 2045-2060 (2007).
- ² Vidélot, C., El Kassmi, A., Fichou, D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63**, 69-82 (2000).
- ³ Garnier, F., *Acc. Chem. Res.* **32**, 209-215 (1999).
- ⁴ Cravino, A., Roquet, S., Alévêque, O., Leriche, P., Frère, P., Roncali, J., *Chem. Mater.* **18**, 2584-2590 (2006).
- ⁵ Leriche, P., Aillerie, D., Roquet, S., Allain, M., Cravino, A., Frère, P., Roncali, J., *Org. Biomol. Chem.* **6**, 3202-3207 (2008).
- ⁶ Cravino, A., Leriche, P., Alévêque, O., Roquet, S., Roncali, J., *Adv. Mater.* **18**, 3033-3037 (2006).
- ⁷ Zen, A., Bilge, A., Galbrecht, F., Alle, R., Meerholz, K., Grenzer, J., Neher, D., Scherf, , Farrell, T., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3914-3915 (2006).
- ⁸ Ma, C. Q., Fonrodona, M., Schikora, M. C., Wienk, M. M., Janssen, R. A., Bäuerle, P., *Adv. Func. Mater.* **18**, 3323-3331 (2008).
- ⁹ Dang, M. T., Hirsch, L., Wantz, G., *Adv. Mater.* **23**, 3597-3602 (2011).
- ¹⁰ (a) Fave, C., Hissler, M., Kárpáti, T., Rault-Berthelot, J., Deborde, V., Toupet, L., Nyulaszi, L., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6058-6063 (2004). (b) Fadhel, O., Szieberth, D., Deborde, V., Lescop, C., Nyulászi, L., Hissler, M., Reau, R., *Chem. Eur. J.* **15**, 4914-4924 (2009). (c) Fadhel, O., Benkö, Z., Gras, M., Deborde, V., Joly, D., Lescop, C., Nyulaszi, L., Hissler, M., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **16**, 11340-11356 (2010).
- ¹¹ Mattmann, E., Mathey, F., Sevin, A., Frison, G., *J. Org. Chem.* **67**, 1208-1213 (2002).
- ¹² (a) Sava, X., Mézailles, N., Maigrot, N., Nief, F., Ricard, L., Mathey, F., Le Floch, P., *Organomet.* **18**, 4205-4215 (1999). (b) Sava, X., Ricard, L., Mathey, F., Le Floch, P., *Organomet.* **19**, 4899-4903 (2000).
- ¹³ Fave, C., Cho, T. Y., Hissler, M., Chen, C. W., Luh, T. Y., Wu, C. C., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9254-9255 (2003).
- ¹⁴ Cardona, C. M., Li, W., Kaifer, A. E., Stockdale, D., Bazan, G. C., *Adv. Mater.* **23**, 2367-2371 (2011).
- ¹⁵ <http://www.photovoltaique.info/L-effet-photovoltaique.html>
- ¹⁶ Brabec, C. J., Cravino, A., Meissner, D., Sariciftci, N. S., Fromherz, T., Rispen, M. T., Sanchez, L., Hummelen, J. C., *Adv. Func. Mater.* **11**, 374-380 (2001).
- ¹⁷ <http://www.heliatek.com/>
- ¹⁸ Scharber, M. C., Sariciftci, N. S., *Prog. Polym. Sci.* (2013).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001>
- ¹⁹ Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., Heeger, A. J., *Science* **270**, 1789-1790 (1995).
- ²⁰ Leliège, A., Grolleau, J., Allain, M., Blanchard, P., Demeter, D., Rousseau, T., Roncali, J., *Chem. Eur. J.* **19**, 9948-9960 (2013).
- ²¹ Mishra, A., Bäuerle, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2020-2067 (2012).
- ²² (a) Lee, S. H., Kim, D. H., Kim, J. H., Lee, G. S., Park, J. G., *J. Phys. Chem. C* **113**, 21915-21920 (2009). (b) Dang, M. T., Hirsch, L., Wantz, G., *Adv. Mater.* **23**, 3597-3602 (2011).
- ²³ Price, S. C., Stuart, A. C., Yang, L., Zhou, H., & You, W., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4625-4631 (2011).
- ²⁴ (a) Garcia-Belmonte, G., Munar, A., Barea, E. M., Bisquert, J., Ugarte, I., Pacios, R., *Org. Electron.* **9**, 847-851 (2008). (b) Eckert, J. F., Nicoud, J. F., Nierengarten, J. F., Liu, S. G., Echegoyen, L., Barigelletti, F., Armaroli, N.,

-
- Ouali, L., Krasnikov, V., Hadziioannou, G., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7467-7479 (2000). (c) Nierengarten, J. F., *New J. Chem.* **28**, 1177-1191 (2004).
- ²⁵ Li, G., Shrotriya, V., Huang, J., Yao, Y., Moriarty, T., Emery, K., Yang, Y., *Nature Mater.* **4**, 864-868 (2005).
- ²⁶ Ahlswede, E., Hanisch, J., Powalla, M., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 163504-163504 (2007).
- ²⁷ Laporte, F., Mercier, F., Ricard, L., Mathey, F., *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3306-3311 (1994).
- ²⁸ Sasaki, S., Mori, T., Yoshifuji, M., *Heteroatom Chem.* **17**, 344-349 (2006).
- ²⁹ Bevierre, M. O., Mercier, F., Ricard, L., Mathey, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **29**, 655-657 (1990).
- ³⁰ Hay, C., Hissler, M., Fischmeister, C., Rault-Berthelot, J., Toupet, L., Nyulászi, L., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **7**, 4222-4236 (2001).
- ³¹ Fave, C., Cho, T. Y., Hissler, M., Chen, C. W., Luh, T. Y., Wu, C. C., Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9254-9255 (2003).
- ³² (a) Fave, C., Hissler, M., Sénéchal, K., Ledoux, I., Zyss, J., Réau, R., *Chem. Commun.* **16**, 1674-1675 (2002). (b) Fadhel, O., Gras, M., Lemaitre, N., Deborde, V., Hissler, M., Geffroy, B., Réau, R., *Adv. Mater.* **21**, 1261-1265 (2009).
- ³³ (a) Leca, F., Sauthier, M., le Guennic, B., Lescop, C., Toupet, L., Halet, J. F., Réau, R., *Chem. Commun.* **14**, 1774-1775 (2003). (b) Leca, F., Lescop, C., Toupet, L., Réau, R., *Organomet.* **23**, 6191-6201 (2004). (c) Leca, F., Réau, R., *J. Cat.* **238**, 425-429 (2006).
- ³⁴ Tran Huy, N. H., Mathey, F., *Organomet.* **13**, 925-928 (1994).
- ³⁵ Fadhel, O., Szieberth, D., Deborde, V., Lescop, C., Nyulászi, L., Hissler, M., Reau, R., *Chem. Eur. J.* **15**, 4914-4924 (2009).
- ³⁶ Grosshenny, V., Romero, F. M., Ziessel, R., *J. Org. Chem.* **62**, 1491-1500 (1997).
- ³⁷ F. Schlütter, A. Wild, A. Winter, M. D. Hager, A. Baumgaertel, C. Friebe, U.S. Schubert, *Macromol.* **43**, 2759-2771 (2010).
- ³⁸ F.A. Cotton, G. Wyllinson, *Adv. Inorg. Chem.* **18**, 503 (1972).
- ³⁹ A. J. Pallenberg, T. M. Marshner, D. Barnhart, *Polyhedron* **16**, 2711 (1997).

Chapitre III

Partie expérimentale

Generale informations:

All sensitive experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Column chromatography was performed in air, unless stated in text. Dry and distilled solvents were obtained from MB-SPS-800 equipment. Cp_2ZrCl_2 , 2-bromo thiophene and 1,7-octadiyne were obtained from Alfa Aesar Chem. Co. *n*-BuLi and CuI were obtained from Acros Chem. Co. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ were obtained from Aldrich Chem. Co. All compounds were used without further purification. PBr_3^{m} was prepared as described in the literature. Preparative separations were performed by gravity column chromatography on basic alumina (Aldrich, Type 5016A, 150 mesh, 58 Å), neutral alumina (Merck Geduran, aluminium Oxide 90 standardized) or silica gel (Merck Geduran 60, 0.063-0.200 mm) in 3.5-20 cm columns.

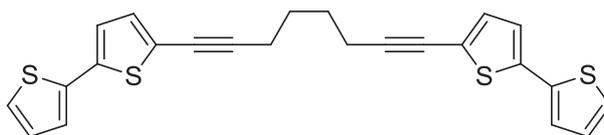
^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra were recorded on Bruker AV500, AM300 ou DPX200. ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm). ^{31}P NMR downfield chemical shift were expressed with a positive sign, in ppm, relative to external 85% H_3PO_4 .

High-resolution mass spectra were obtained on a Varian MAT 311 or ZabSpec TOF Micromass instruments by the CRMPO, University of Rennes 1.

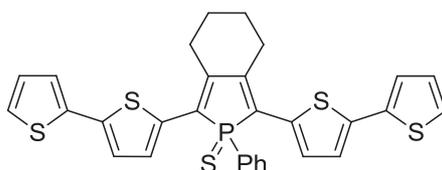
UV-Visible spectra were recorded at room temperature in freshly distilled solvents on a UVIKON 942 spectrophotometer or a VARIAN Cary 5000 spectrophotometer.

The electrochemical studies were carried out under argon using an Eco Chemie Autolab PGSTAT 30 potentiostat for cyclic voltammetry with the three-electrode configuration: the working electrode was a platinum disk, the reference electrode a saturated calomel electrode and the counter-electrode a platinum wire. For the measurements concentrations of 10^{-3} M of the electroactive species were used in freshly distilled and degassed dichloromethane (*Lichrosolv*, Merck) and 0.2 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP, Fluka) which was twice recrystallized from ethanol and dried under vacuum prior to use.

1. L. D. Quin, J. P. Gratz, T. P. Barket, *J. Org. Chem.*, **1968**, *33*, 1034.

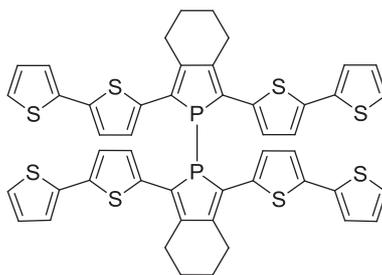


Synthesis of 1,8-bis(2,2'-bithienyl)octa-1,7-diyne : [PdCl₂(PPh₃)₂] (0.12 g, 0.17 mmol), CuI (0.03 g, 0.17 mmol) and 5-iodo-2,2'-bithiophene (2.01 g, 6.89 mmol) were dissolved in anhydrous THF (20 mL) and diisopropylamine (40 mL). The octa-1,7-diyne (0.46 mL, 3.44 mmol) was added to this solution and the heterogeneous brown mixture was stirred for 2 days at 40 °C. The volatile materials were evaporated, and the brown solid was extracted with Et₂O (3 x 30 mL). After purification by column chromatography on silica gel (heptane/Et₂O, 9/1, v/v), the desired product was obtained as a yellow solid (yield: 53 %, 0.80 g, 1.84 mmol). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 2.51 (m, 4H, CH₂CH₂-C≡C), 7.00 (dd, ³J(H,H) = 3.3 Hz, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 2H, CH^{4'}_{thienyl}), 7.03 (AB system, J_{AB}(H,H) = 3.9 Hz, Δν = 8.4 Hz, 4H, CH³ and CH⁴_{thienyl}), 7.15 (dd, ³J(H,H) = 3.3 Hz, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz, 2H, CH^{3'}_{thienyl}), 7.21 ppm (dd, ³J(H,H) = 5.0 Hz, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz, 2H, CH⁵_{thienyl}). **¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 19.4 (s, CH₂CH₂-C≡C), 27.7 (s, CH₂CH₂-C≡C), 74.1 (s, C≡C), 95.0 (s, C≡C) 122.8 (s, C_{thienyl}), 123.3 (s, CH_{thienyl}), 124.0 (s, CH_{thienyl}), 124.7 (s, CH_{thienyl}), 127.9 (s, CH_{thienyl}), 131.9 (s, CH_{thienyl}), 136.9 (s, C_{thienyl}), 137.6 (s, C_{thienyl}). **HR-MS (ESI)**: *m/z*: 434.0308 [M]⁺; calcd for C₂₄H₁₈S₄: 434.02914. **Elemental analysis (%)** calcd for C₂₄H₁₈S₄ (434.66): C 66.32, H 4.17, S 29.51; found: C 66.93, H 4.58, S 28.55.



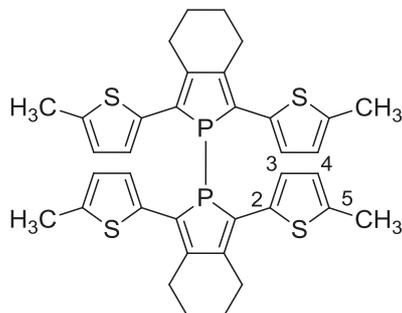
Synthesis of 1-phenyl-2,5-di(2,2'-bithienyl)thioxophosphole (4): A solution of *n*-BuLi in hexane (2.5 M, 0.41 mL, 1.04 mmol) was added dropwise to a solution of 1,8-bis(2,2'-bithienyl)octa-1,7-diyne (0.225 g, 0.52 mmol) and [Cp₂ZrCl₂] (0.151 g, 0.52 mmol) in dry THF (30 mL) at -78 °C. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 20 h. Freshly distilled PhBr₂ (0.05 mL, 0.57 mmol) was added to this solution at -78 °C. The solution was allowed to warm to room temperature and stirred for 16h. The solution was filtered on basic alumina (THF), and the volatile materials were removed under vacuum. The orange solid obtained was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL) and elemental sulfur (excess) was added to this solution. The reaction mixture was stirred for 20 h at room temperature and then chromatographed on silica gel (heptane/dichloromethane, 6/4, v/v, R_f = 0.7). Compound **4** was

isolated as a dark red solid (yield: 30 %, 0.09 g, 0.16 mmol). **¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 1.80 (m, 4H, CH₂-CH₂-C=C), 2.88 (m, 4H, CH₂-CH₂-C=C), 6.95 (AB system, J_{AB}(H,H) = 3.8 Hz, Δν = 12.25 Hz, 4H, CH_{thienyl}), 7.10 (dd, ³J(H,H) = 3.6 Hz, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.15 (dd, ³J(H,H) = 5.1 Hz, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.22 (dd, ³J(H,H) = 3.9 Hz, ⁴J(H,H) = 5.1 Hz, 2H, CH_{thienyl}), 7.36 (m, 3H, CH_{para phenyl}, CH_{meta phenyl}), 7.79 ppm (ddd, ³J(H,H) = 6.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, ³J(H,H) = 13.9 Hz, 2H, CH_{ortho phenyl}). **¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 22.7 (s, CH₂-CH₂-C=C), 29.6 (d, ³J(P,C) = 13 Hz, CH₂-CH₂-C=C), 124.2 (s, CH_{thienyl}), 124.4 (s, CH_{thienyl}), 125.4 (s, CH_{thienyl}), 128.4 (s, CH_{thienyl}), 128.5 (d, ¹J(P,C) = 83.7 Hz, C_α), 128.9 (d, ³J(P,C) = 6 Hz, CH_{thienyl}), 129.3 (d, ³J(P,C) = 12.5 Hz, CH_{meta phenyl}), 129.8 (s, C_{ipso}), 130.7 (d, ²J(P,C) = 11.7 Hz, CH_{ortho phenyl}), 132.5 (d, ⁴J(P,C) = 3 Hz, CH_{para phenyl}), 134.2 (d, ²J(P,C) = 17.8 Hz, C_{thienyl}), 137.2 (s, C_{thienyl}), 139.0 (s, C_{thienyl}), 145.7 ppm (d, ²J(P,C) = 20.7 Hz, C_β). **³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 51.4 ppm (s). **HR-MS (EI):** m/z 575.0220 [M+H]⁺; C₃₀H₂₄PS₅ calcd 575.02192. **Elemental analysis (%)** calcd for C₃₀H₂₃PS₅ (574.810): C 62.69, H 4.03, S 27.89 ; C 63.03, H 4.44, S 62.61.

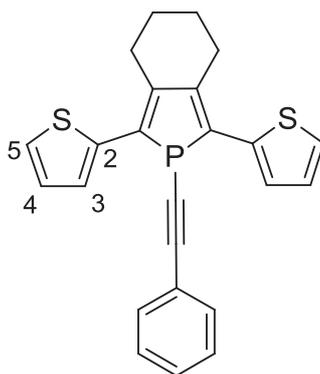


Synthesis of 2,5-bis(2,2'-bithienyl)-1,1'-biphosphole (3): A solution of *n*-BuLi in hexane (2.5 M, 0.41 mL, 1.04 mmol) was added dropwise to a solution of 1,8-bis(2,2'-bithienyl)octa-1,7-diyne (0.225 g, 0.52 mmol) and [Cp₂ZrCl₂] (0.151 g, 0.52 mmol) in dry THF (30 mL) at -78 °C. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 20 h. Freshly distilled PBr₃ (0.10 mL, 1.04 mmol) was added to this solution at -78 °C. The solution was allowed to warm to room temperature and stirred for 3 days. The solution was filtered on basic alumina (THF), and the volatile materials were removed under vacuum. The precipitated was washed several times with pentane and isolated as a black solid (yield: 53 %, 0.13 g, 0.14 mmol); **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 1.33 (m, 8H, CH₂-CH₂-C=C), 2.34 (m, 8H, CH₂-CH₂-C=C), 6.91 (m, 4H, CH⁴_{thienyl}), 6.98 (dd, ³J(H,H) = 5.0 Hz, ³J(H,H) = 3.6 Hz, 4H, CH^{4'}_{thienyl}), 7.09 (d, ³J(H,H) = 3.6 Hz, 4H, CH³_{thienyl}), 7.15 (dd, ³J(H,H) = 3.6 Hz, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 4H, CH^{3'}_{thienyl}), 7.18 ppm (dd, ³J(H,H) = 5.0 Hz, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 4H, CH^{5'}_{thienyl}). **¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 21.6 (s, CH₂-CH₂-C=C), 28.3 (s, CH₂-C=C), 122.6 (s, CH^{5'}_{thienyl}), 122.9 (s,

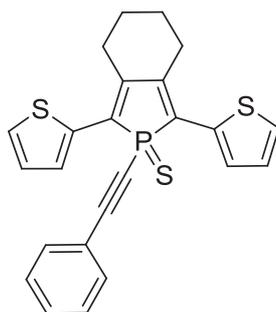
$\text{CH}^{3' \text{thienyl}}$, 123.6 (s, $\text{CH}^{4' \text{thienyl}}$), 125.9 (d, ${}^3J(\text{P},\text{C}) = 12.0$ Hz, $\text{CH}^3 \text{thienyl}$), 127.2 (s, $\text{CH}^4 \text{thienyl}$), 130.6 (s, C_α), 135.8 (s, $\text{C}^{2' \text{thienyl}}$), 136.8 (s, $\text{CH}^5 \text{thienyl}$), 137.7 (d, ${}^3J(\text{P},\text{C}) = 25.0$ Hz, $\text{C}^2 \text{thienyl}$), 144.3 ppm (s, C_β). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.9$ ppm (s). HR-MS (EI): m/z : 930.01000 $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_8$: 930.01000; elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_8$ (931.24): C 61.91, H 3.90, P 6.65, S 27.54; C 62.49, H 4.31, P 6.15, S 26.78.



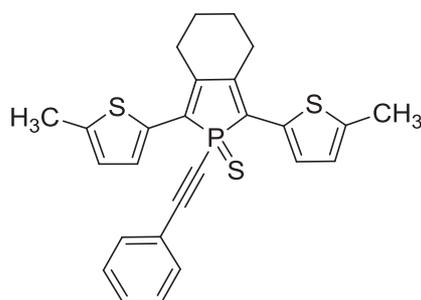
Synthesis of 2,5-bis[2-(5-methylthienyl)]-1,1'-biphosphole (5): A solution of *n*-BuLi in hexane (2.5 M, 1.48 mL, 3.70 mmol) was added dropwise to a solution of 1,8-bis(5-methylthiophen-2-yl)octa-1,7-diyne (0.524 g, 1.70 mmol) and $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ (0.514 g, 1.70 mmol) in dry THF (30 mL) at -78 °C. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 20 h. Freshly distilled PBr_3 (0.33 mL, 3.50 mmol) was added to this solution at -78 °C. The solution was allowed to warm to room temperature and stirred for 4 days. The solution was filtered on basic alumina (THF), and the volatile materials were removed under vacuum. The precipitated was washed several times with pentane and isolated as a black solid (yield: 52 %, 0.30 g, 0.46 mmol); ${}^1\text{H}$ NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.49$ (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}=\text{C}$), 2.45 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-C}=\text{C}$), 2.56 (s, 12H, CH_3), 6.73 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{thienyl}}$). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.1$ (s, CH_3), 22.5 (s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}=\text{C}$), 28.8 (s, $\text{CH}_2\text{-C}=\text{C}$), 125.2 (s, $\text{CH}^4 \text{thienyl}$), 125.6 (d, ${}^3J(\text{P},\text{C}) = 6.0$ Hz, $\text{CH}^3 \text{thienyl}$), 131.1 (s, C_α), 137.5 (d, ${}^4J(\text{P},\text{C}) = 12.6$ Hz, $\text{C}^5 \text{thienyl}$), 139.2 (s, $\text{C}^2 \text{thienyl}$), 143.4 ppm (s, C_β). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7$ ppm (s). HR-MS (EI): m/z : 658.117 $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_8$: 658.11752. Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_4$ (658.87): C 65.63, H 5.51, P 9.40, S 19.46, under investigation.



Synthesis of 1-(phenylethynyl)-2,5-bis(2-thienyl)phosphole (6): A solution of *n*-BuLi in hexane (2.5 M, 0.41 mL, 1.04 mmol) was added dropwise to a solution of phenylacetylene (0.13 mL, 1.18 mmol) in dry THF (30 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture was stirred for 30 min at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, then warmed to room temperature and stirred for 15 min. A solution of **1** (0.18 g, 0.30 mmol) in dry THF (10 mL) was added to the reaction mixture at room temperature and stirred for 1 h. The deep green solution obtained was filtered on basic alumina (THF) and all volatile materials were removed under vacuum. The product was isolated as an orange solid (yield: 44 %, 0.05 g, 0.13 mmol); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.86$ (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}=\text{C}$), 2.90 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-C}=\text{C}$), 7.15 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 4.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 4.3$ Hz, $^5J(\text{P,H}) = 0.6$ Hz, 2H, $\text{CH}^4_{\text{thienyl}}$), 7.31-7.36 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{meta para phenyl}}$), 7.39-7.43 ppm (m, 6H, $\text{CH}_{\text{ortho phenyl}}$, $\text{CH}^3_{\text{thienyl}}$ and $\text{CH}^5_{\text{thienyl}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.0$ (s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}=\text{C}$), 30.1 (s, $\text{CH}_2\text{-C}=\text{C}$), 82.4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 16.5$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$), 108.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 1.6$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$), 123.1 (s, $\text{C}_{\text{ipso phenyl}}$), 125.9 (d, $^3J(\text{P,C}) = 2.2$ Hz, $\text{CH}^3_{\text{thienyl}}$), 126.7 (s, $^4J(\text{P,C}) = 9.3$ Hz, $\text{CH}^4_{\text{thienyl}}$), 127.9 (s, $\text{CH}_{\text{meta phenyl}}$), 128.7 (s, $\text{CH}_{\text{para phenyl}}$), 129.5 (s, $\text{CH}^5_{\text{thienyl}}$), 130.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4.4$ Hz, $\text{C}^2_{\text{thienyl}}$), 132.2 (s, $\text{CH}_{\text{ortho phenyl}}$), 139.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 23.0$ Hz, C_β), 145.8 ppm (d, $^1J(\text{P,C}) = 11.5$ Hz, C_α). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.9$ ppm (s). HR-MS (ESI): m/z : 402.06635 $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{PS}_2$: 402.06635. Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{PS}_2$ (402.51): C 71.62, H 4.76, S 15.93; found: C 69.01, H 5.17, S 15.00.

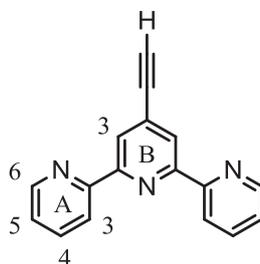


Synthesis of 1-(phenylethynyl)-2,5-bis(2-thienyl)thiooxophosphole (8): Compound **6** (0.05 mg, 0.13 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL) and elemental sulfur (0.04 mg, 0.15 mmol) was added to this solution. The reaction mixture was stirred for 20 h at room temperature and then chromatographed on silica gel (heptane/ethyl acetate, 9/1, v/v). Compound **8** was obtained as an orange solid (yield: 84 %, 0.05 g, 0.11 mmol). **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂)**: δ = 1.76 (m, 4H, CH₂-CH₂-C=C), 2.82 (m, 4H, CH₂-C=C), 7.12 (dd, ³J(H,H) = 5.0 Hz, ³J(H,H) = 3.6 Hz, 2H, CH⁴_{thienyl}), 7.23-7.39 (m, 5H, CH_{ortho meta para phenyl}), 7.42 (dd, ³J(H,H) = 5.0 Hz, ⁴J(P,H) = 1.1 Hz, 2H, CH³_{thienyl}), 7.80 ppm (d, ³J(H,H) = 3.6 Hz, 2H, CH⁵_{thienyl}). **¹³C{¹H} NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 28.9 (s, CH₂-CH₂-C=C), 29.1 (s, CH₂-C=C), 81.5 (d, ²J(P,C) = 135.0 Hz, C≡C-Ph), 102.9 (d, ¹J(P,C) = 24.7 Hz, C≡C-Ph), 120.2 (d, ³J(P,C) = 3.84 Hz, C_{ipso phenyl}), 125.8 (s, C²_{thienyl}), 127.1 (s, CH³_{thienyl}), 127.6 (s, CH⁴_{thienyl}), 128.3 (d, ⁴J(P,C) = 6.0 Hz, CH⁵_{thienyl}), 128.4 (s, CH_{meta phenyl}), 130.5 (s, CH_{para phenyl}), 132.5 (d, ³J(P,C) = 2.2 Hz, CH_{ortho phenyl}), 134.4 (d, ¹J(P,C) = 17.6 Hz, C_α), 144.4 ppm (d, ²J(P,C) = 25.8 Hz, C_β). **³¹P{¹H} NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 22.4 ppm (s). **HR-MS (ESI)**: *m/z*: 434.03842 [M]⁺; calcd for C₂₄H₁₉PS₃: 434.03842; **elemental analysis (%)** calcd for C₂₄H₁₉PS₃ (434.58): C 66.33, H 4.41, S 22.13; found: C 65.18, H 4.79, S 21.05.



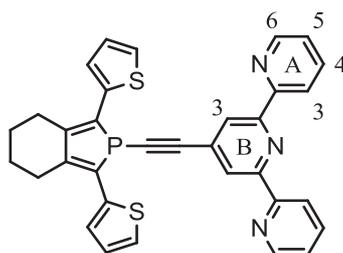
Synthesis of 1-(phenylethynyl)-2,5-bis[2-(5-methyl)thienyl]thiooxophosphole (9): A solution of *n*-BuLi in hexane (2.5 M, 0.35 mL, 0.88 mmol) was added dropwise to a solution of phenylacetylene (0.12 mL, 1.10 mmol) in dry THF (20 mL) at -78 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min at -78 °C, then warmed to room temperature and stirred for 15 min. A solution

of **5** (0.29 g, 0.44 mmol) in dry THF (10 mL) was added to the reaction mixture at room temperature and stirred for 1 h. The deep green solution obtained was filtered on basic alumina (THF) and all volatile materials were removed under vacuum. The orange solid obtained was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL) and elemental sulfur (0.07 g, 0.22 mmol) was added to this solution. The reaction mixture was stirred for 20 h at room temperature and then chromatographed on silica gel (heptane/ethyl acetate, 9/1, v/v). Compound **9** was isolated as an orange solid (yield: 54 %, 0.11 g, 0.22 mmol). **¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 1.82 (m, 4H, CH₂-CH₂-C=C), 2.55 (s, 6H, CH₃), 2.85 (m, 4H, CH₂-CH₂-C=C), 6.86 (m, ³J(H,H) = 3.4 Hz, 2H, CH³_{thienyl}), 7.31-7.49 (m, 5H, CH_{ortho meta para phenyl}), 7.66 ppm (d, ³J(H,H) = 3.4 Hz, 2H, CH⁴_{thienyl}). **¹³C{¹H} NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 15.7 (s, CH₃), 29.4 (s, CH₂-CH₂-C=C), 29.4 (s, CH₂-C=C), 82.5 (d, ²J(P,C) = 132.3 Hz, C≡C-Ph), 102.7 (d, ¹J(P,C) = 24.2 Hz, C≡C-Ph), 120.6 (d, ²J(P,C) = 3.8 Hz, C_{ipso phenyl}), 126.4 (s, CH³_{thienyl}), 126.6 (d, ²J(P,C) = 97.2 Hz, C²_{thienyl}), 128.9 (d, ⁴J(P,C) = 6.6 Hz, CH⁴_{thienyl}), 129.1 (s, CH_{meta phenyl}), 131.1 (d, C_{para phenyl}), 132.9 (d, ⁴J(P,C) = 2.2 Hz, C_{ortho phenyl}), 133.2 (s, C_α), 142.8 (s, C_β), 144.1 ppm (d, ⁴J(P,C) = 25.8 Hz, C_{5 thienyl}). **³¹P{¹H} NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 21.9 ppm (s). **HR-MS (ESI):** m/z: 462.07972 [M]⁺; calcd for C₂₆H₂₃PS₃: 462.06972; **elemental analysis (%)** calcd for C₂₆H₂₃PS₃ (462.62): C 67.50, H 5.01, S 20.79; found: C 67.08, H 5.10, S 20.77.



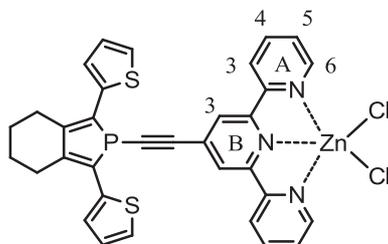
Synthesis of 4'-Ethynyl-2,2':6',2''-terpyridine (16): To a THF solution (30 mL) of degased 4'-Bromo-2,2':6',2''-terpyridine (2 g, 6.40 mmol, 1 eq) and Pd(PPh₃)₄ (0.739 mg, 0.64 mmol, 0.1 eq) was added ethynyltrimethylsilane (1.82 mL, 12.8 mmol, 2 eq) and degased diisopropylamine (70 mL). The reaction mixture was stirred at 70°C, covered from the light, for 2 days. All the volatiles material were removed under vacuo. The product was extracted with Et₂O (3 x 30 mL), and purified on neutral alumina column (eluent: heptane / DCM 6:4; R_f : 0.5) to give the protected intermediate as a white solid (83%). This intermediate was dissolved in THF/MeOH (60 mL / 100 mL) and an excess of K₂CO₃ was added. The reaction mixture was stirred at 20°C for 2h, then filtered and the solvent removed under vacuo. The solid obtain was dissolved in DCM, filtered through neutral alumina, and all the volatile materials were

removed under vacuo. The desired product was obtained as a white solid (yield: 79 %, 1.31 g, 5.1 mmol). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 300 MHz): $\delta = 3.30$ (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.33 (ddd, $^3J(\text{H-H}) = 8.0$, $^4J(\text{H-H}) = 1.0$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 4.8$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{A}5}$), 7.85 (ddd, $^3J(\text{H-H}) = 8.0$, $^4J(\text{H-H}) = 1.7$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 8.0$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{A}4}$), 8.52 (s, 2H, $\text{CH}^{\text{B}3}$), 8.59 (ddd, $^3J(\text{H-H}) = 8.0$, $^4J(\text{H-H}) = 1.0$ Hz, $^5J(\text{H-H}) = 1.0$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{A}3}$), 8.69 ppm (ddd, $^3J(\text{H-H}) = 4.8$, $^4J(\text{H-H}) = 1.7$ Hz, $^5J(\text{H-H}) = 1.0$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{A}6}$). **Elemental analysis (%)** calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3$: C, 79.36; H, 4.31, N, 16.33. Found: C, 79.28; H, 4.34, N, 16.38..

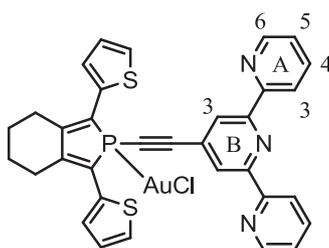


Synthesis of (17) : To a THF solution (30 mL) of **16** (0.257 g, 1.5 mmol, 3 eq) was added dropwise, at -78°C , a hexane solution of 2.2M n-BuLi (0.62 mL, 1.37 mmol, 2.74 eq). The reaction mixture was stirred in the cold bath for 30min and another 15min after its removal. Then a THF solution (45mL) of **1** (0.301 g, 0.5 mmol, 1 eq) was slowly added *via canula* and the reaction mixture allowed to stir at room temperature for 1h. The solution was filtered on basic alumina with THF and all the volatile materials were removed under vacuo. The product **17** was purified on neutral alumina column (eluent heptane / DCM 6:4, R_f : 0.20). After washing with freshly distilled pentane, the desired compound was obtained as an orange powder (yield: 34 %, 0.09 g, 0.20 mmol). $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 1.82 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$) , 2.87 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 7.16 (dd, $^3J(\text{H-H}) = 5.1$ Hz, $^5J(\text{H-H}) = 3.8$ Hz, 2H, $\text{CH}^3_{\text{thienyl}}$), 7.33 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{A}5}$), 7.40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$ Hz, 2H, $\text{CH}^5_{\text{thienyl}}$), 7.43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 2H, $\text{CH}^3_{\text{thienyl}}$), 7.84 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{A}4}$), 8.36 (s, 2H, $\text{CH}^{\text{B}3}$), 8.55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{A}3}$), 8.65 ppm (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{A}6}$). $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz) $\delta = 23.3$ (s; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 30.2 (d, $^3J(\text{P-C}) = 2.0$ Hz; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 88.1 (d, $^1J(\text{P-C}) = 22.3$ Hz; $\text{P-C}\equiv\text{C}$), 105.7 (s; $\text{P-C}\equiv\text{C}$), 123.0 (s; CH), 121.5 (s; CH), 124.6 (s; CH), 126.1 (d, $^4J(\text{P-C}) = 2.0$ Hz; $\text{CH}^3_{\text{thienyl}}$), 126.9 (d, $^3J(\text{P-C}) = 9.6$ Hz; $\text{CH}^4_{\text{thienyl}}$), 128.1 (s; CH), 130.1 (d, $^2J(\text{P-C}) = 4.7$ Hz, $\text{C}^2_{\text{thienyl}}$), 132.9 (s; $\text{C}_{\text{quat terpy}}$), 137.4 (s; CH terpy), 139.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 22.9$ Hz; C_α), 146.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 11.0$ Hz; C_β), 149.8 (s; CH terpy), 155.9(s; $\text{C}_{\text{quat terpy}}$), 156.2 ppm (s; $\text{C}_{\text{quat terpy}}$). $^{31}\text{P NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz) $\delta = -26.3$ ppm (s). **HR-MS (ASAP)**: m/z measured 557.1157 [M^+ .]; $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{PS}_2$ calcd

557.11493. **Elemental analysis (%)** calcd for $C_{33}H_{24}N_3PS_2$: C, 71.07; H, 4.34; N, 7.53; S, 11.50. Found: C, 69.50; H, 4.40; N, 7.08; S, 10.97.

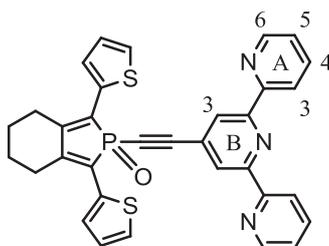


Synthesis of (18) : To a dry schlenk flask containing degased compound **17** (40 mg, 0.07 mmol, 1 eq) and $ZnCl_2$ (9.8 mg, 0.07 mmol, 1 eq) was added freshly distilled THF (10 mL). The solution was allowed to stir at room temperature for one hour. All the volatile materials were removed under vacuo and the remaining solid was washed with freshly distilled pentane (3 x 3 mL). Freshly distilled diethylether was added (5 mL) and flash evaporated to remove the remaining THF. The solid was dried under vacuo to give the compound **18** as an orange powder (yield: 90 %, 0.05 g, 0.06 mmol). 1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ = 1.82 (m, 4H, $CH_2-CH_2-C=C$), 2.90 (m, 4H, $CH_2-CH_2-C=C$), 7.19 (m, 2H, $CH^A_{thienyl}$), 7.43 (m, 4H, $CH^5_{thienyl}$ and $CH^3_{thienyl}$), 7.70 (t, $^3J(H-H) = 5.9$ Hz, 2H, CH terpy), 8.10 (m, 6H, CH terpy), 9.01 ppm (d, $^3J(H-H) = 5.1$ Hz, 2H, CH^A_6). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz) δ = -27.16 ppm (s).

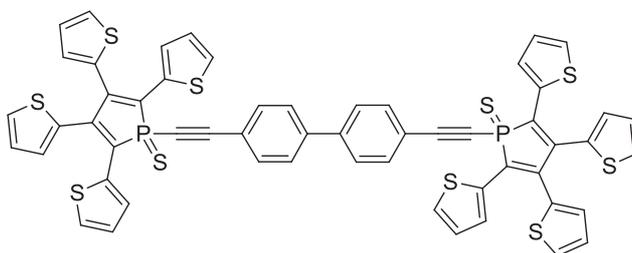


Synthesis of (19) : To a dry schlenk flask containing degased compound **17** (50 mg, 0.09 mmol, 1 eq) and $AuCl(THT)$ (29 mg, 0.09 mmol, 1 eq) was added freshly distilled DCM (7 mL). The solution was allowed to stir at room temperature for one hour. All the volatile materials were removed under vacuo and the remaining solid was washed with freshly distilled pentane (3 x 3 mL). The solid was dried under vacuo to give the compound **19** as a yellow powder (yield: 86 %, 0.06 g, 0.06 mmol). 1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ = 1.86 (m, 4H, $CH_2-CH_2-C=C$), 2.95 (m, 4H, $CH_2-CH_2-C=C$), 7.20 (dd, $^3J(H-H) = 4.3$ Hz, $^3J(H-H) = 4.0$ Hz, 2H, $CH^A_{thienyl}$), 7.37

(dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 4.8$ Hz, 2H, CH^{A5}), 7.50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.3$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{thienyl5}}$), 7.74 ppm (d, $^3J(\text{H-H}) = 4.0$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{thienyl3}}$), 7.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 2H, CH^{A4}), 8.50 (s, 2H, CH^{B3}), 8.58 (d, $^3J(\text{H-H}) = 7.9$ Hz, 2H, CH^{A3}), 8.67 ppm (d, $^3J(\text{H-H}) = 4.8$ Hz, 2H, CH^{A6}). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz) $\delta = +0.11$ ppm (s). **Elemental analysis (%)** calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{AuClN}_3\text{PS}_2$: C, 50.17; H, 3.06; N, 5.32; S, 8.12. Found: C, 48.73; H, 3.19; N, 4.88; S, 7.89.



Synthesis of (20) : To a schlenk flask containing compound **17** (40 mg, 0.07 mmol, 1 eq) and NaIO_4 (excess) was added DCM (7 mL) and distilled water (3mL). The solution was allowed to stir at room temperature for one hour. The organic layer was extracted and washed with distilled water (5 mL). The water layer was extracted with DCM (10mL) and the organic layer were combined, dried on MgSO_4 and the solvent was removed under vacuo to give the compound **20** as a dark red powder (yield: 94 %, 0.07 g, 0.04 mmol). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) $\delta = 1.86$ (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=C}$), 2.91 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=C}$), 7.20 (dd, $^3J(\text{H-H}) = 5.3$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 3.9$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{thienyl4}}$), 7.36 (dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 4.6$ Hz, 2H, CH^{A5}), 7.52 (d, $^3J(\text{H-H}) = 5.3$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{thienyl5}}$), 7.79 (d, $^3J(\text{H-H}) = 3.9$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{thienyl3}}$), 7.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 2H, CH^{A4}), 8.50 (s, 2H, CH^{B3}), 8.58 (d, $^3J(\text{H-H}) = 7.9$ Hz, 2H, CH^{A3}), 8.67 ppm (d, $^3J(\text{H-H}) = 4.6$ Hz, 2H, CH^{A6}). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz) $\delta = 13.76$ ppm (s).



Synthesis of 1,1'-[4,4'-bis(ethyn-yl)-1,1'-biphenyl]-2,3,4,5-tetra(2-thienyl)thioxobiphosphol (15): A solution of *n*-BuLi in hexane (2.5 M, 0.19 mL, 0.49 mmol) was added dropwise to a solution of 4,4'-diethynyl-1,1'-biphenyl (0.05 g, 0.24 mmol) in dry THF (20 mL) at -20 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min at -20 °C, then warmed to room temperature and stirred for 2 h. A solution of **14** (0.10 g, 0.12 mmol) in dry THF (10 mL) was added to the

reaction mixture at room temperature and stirred for 2 h. The dark solution obtained was filtered on basic alumina (THF) and all volatile materials were removed under vacuum. The orange solid obtained was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and an excess of elemental sulfur was added to this solution. The reaction mixture was stirred for 1 day at room temperature and then chromatographed by TLC on silica gel. Elution with heptane/ethyl acetate (9/1, v/v) developed five bands of which the first four bands in order of elution were so small to complete characterization. The fifth band was purified by TLC on silica gel (heptane/ CH_2Cl_2 , 1/1, v/v) to afford **15** as an orange solid (yield: 8 %, 0.01 g, 0.01 mmol). **^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2):** δ = 7.02 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 3.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 4H, $H_{5\beta}$ thienyl), 7.07 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3.6$ Hz, 4H, $H_{4\beta}$ thienyl), 7.11 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 4H, $H_{4\alpha}$ thienyl), 7.36 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 1.1$ Hz, $^4J(\text{P,H}) = 1.5$ Hz, 4H, $H_{3\alpha}$ thienyl), 7.50 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 4H, $H_{3\beta}$ thienyl), 7.66 (m, 8H, $H_{o,m}$ biphenyl), 7.94 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.1$ Hz, $^5J(\text{P,H}) = 1.1$ Hz, 4H, $H_{5\alpha}$ thienyl). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, CD_2Cl_2):** δ = 82.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 138.9$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$), 104.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 25.2$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$), 119.9 (d, $^3J(\text{P,C}) = 4.4$ Hz, $C_{4,4'}$ Phenyl), 127.4 (s, $C_{4\alpha}$ thienyl), 127.6 (s, $C_{4\beta}$ thienyl), 127.9 (s, $C_{5\alpha}$ thienyl), 129.2 (s, $C_{5\beta}$ thienyl), 129.3 (s, $C_{3\beta}$ thienyl), 130.4 (s, $C_{3\alpha}$ thienyl), 130.6 (d, $^5J(\text{P,C}) = 5.5$ Hz, $C_{2,2'}$ biphenyl), 131.4 (s, $C_{1,1'}$ biphenyl), 133.6 (d, $^4J(\text{P,C}) = 1.6$ Hz $C_{3,3'}$ biphenyl), 134.7 (s, $C_{2\beta}$ thienyl), 134.5 (s, $C_{2\alpha}$ thienyl), 134.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 17.0$ Hz, C_α), 139.4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 28.6$ Hz, C_β). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CD_2Cl_2):** δ = 22.0 ppm (s). Mass spectrometry and microanalysis under investigation.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation de
nouveaux complexes *ortho*-
métallés à base de phospholes

Table des matières

I.	Réaction de cycloméallation	206
A.	Généralités	206
B.	Mécanismes d' <i>ortho</i> -méallation	207
1.	<i>Ortho</i> -méallation par addition oxydante	207
2.	<i>Ortho</i> -méallation par substitution électrophile aromatique.....	207
3.	<i>Ortho</i> -méallation par interaction agostique.....	207
C.	Applications des complexes <i>ortho</i> -méallés	208
D.	Les phosphinines	210
II.	Projet	215
III.	Synthèse	215
IV.	Caractérisations	222
A.	Propriétés optiques	222
B.	Propriétés électrochimiques	224
V.	Conclusion	225

I. Réaction de cyclométtallation

A. Généralités

Les premières réactions de cyclométtallation ont débuté en 1963¹ et ont connu un essor croissant ces dix dernières années. En effet, la réaction de cyclométtallation offre un accès direct à des complexes organométtalliques possédant une nouvelle liaison σ métal-carbone *via* l'activation d'une liaison C-R (R = H, C, O etc...) non réactive. Ce chapitre s'intéressera uniquement à la réaction de cyclométtallation par activation d'une liaison C-H (Figure 194) où l'atome de carbone est toujours en position *ortho* d'un cycle benzénique. Nous parlerons donc plus spécifiquement de la réaction d'*ortho*-méttallation par activation C-H (Figure 194).

L'intérêt de cette méthode réside dans la formation de la liaison métal-carbone utilisant des conditions réactionnelles douces.

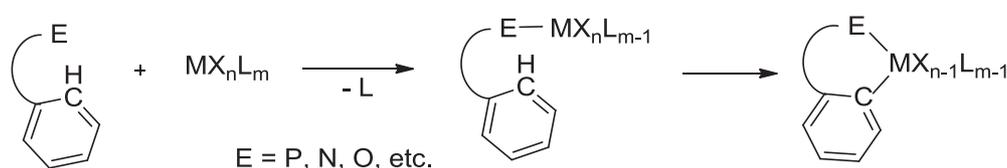


Figure 194: Représentation d'une réaction d'*ortho*-méttallation.

Les réactions d'*ortho*-méttallations se déroulent en deux étapes : coordination du ligand au centre métallique, suivi d'une activation de liaison C-H permettant une cyclisation intramoléculaire (Figure 194). Un site de coordination vacant sur le centre métallique est souvent obtenu par l'utilisation de précurseurs biméttalliques qui ont tendance à se cliver très rapidement, ou par l'utilisation de complexes contenant des ligands neutres ou ioniques pouvant facilement être substitués.

Naturellement, la coordination du ligand (liaison E-M) change la densité électronique du centre métallique, et l'encombrement stérique et la nature électronique du ligand peuvent favoriser ou non la cyclisation. Il est donc important de sélectionner le précurseur métallique et les ligands de façon à favoriser l'*ortho*-méttallation. L'activation des liaisons C-H aromatiques, qui ont une énergie de dissociation d'environ 110 kcal/mol,² est possible uniquement quand les conditions sont optimisées. De la même manière que pour la plupart des réactions catalytiques, la détermination exacte du mécanisme est très compliquée et pourtant, plusieurs études expérimentales ont permis de définir différents mécanismes pour ce type de réactions. Parmi ces mécanismes, nous citerons, l'*ortho*-méttallation par addition oxydante, la méttallation-déprotonation électrophile et le mécanisme par interaction agostique.

B. Mécanismes d'*ortho*-métallation

1. *Ortho*-métallation par addition oxydante

L'*ortho*-métallation par addition oxydante augmente l'état d'oxydation du métal de 2 (Figure 195) et requiert donc des centres métalliques riches en électrons, tels que Ir^I ou Rh^I. Le métallacycle formé par addition oxydante peut ensuite être engagé dans une élimination réductrice en présence de base pour libérer HX (Figure 195).³

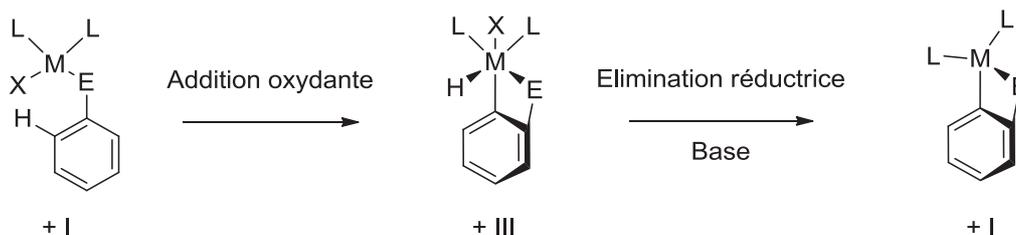


Figure 195: *Ortho*-métallation par addition oxydante.

2. *Ortho*-métallation par substitution électrophile aromatique

Le mécanisme de métallation-déprotonation électrophile ressemble aux réactions de substitution électrophile aromatique de la chimie organique. De manière générale, ce sont des métaux de transitions pauvres en électrons, tels que le palladium ou le platine, qui sont majoritairement concernés par ce mécanisme. Les électrons π du cycle aromatique permettent la formation d'une liaison avec le métal pauvre en électrons ce qui forme un intermédiaire appelé ion arénium ou intermédiaire de Wheland (Figure 196).⁴ La charge positive de l'intermédiaire de Wheland est délocalisée sur les cinq atomes de carbones aromatiques puis il y a restauration de l'aromaticité du cycle aromatique en formant un métallacycle par élimination de HX (Figure 196).

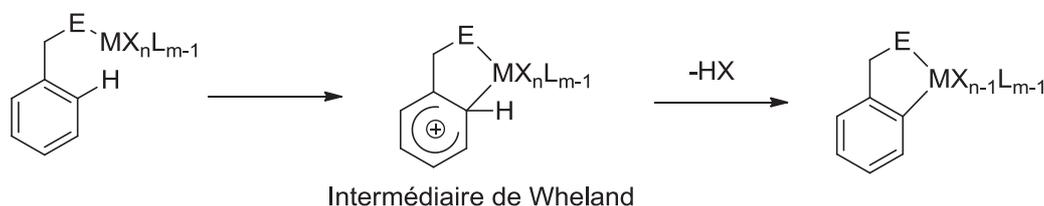


Figure 196: Substitution électrophile aromatique via l'intermédiaire de Wheland.

3. *Ortho*-métallation par interaction agostique

Le mécanisme par interaction agostique est relativement proche du mécanisme précédent car l'activation de la liaison C-H est également de nature électrophile mais la différence se situe dans l'intermédiaire formé. Un cycle à trois de type M-C-H peut se former quand les deux

électrons impliqués dans la liaison C-H sont partagés avec les orbitales d vides du centre métallique. Milstein *et coll.* ont isolé un complexe de rhodium possédant une liaison C-H qui présente une interaction agostique avec le métal (Figure 197).⁵

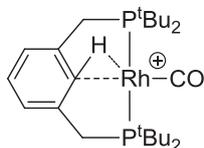


Figure 197: Activation C-H par interaction agostique décrit par Milstein et coll..

Dans un complexe agostique, la liaison C-H est plus longue et la distance M-H plus courte que dans le cas d'une substitution électrophile. Une méthode générale pour déterminer si une interaction agostique est présente, ou si le mécanisme se fait *via* une substitution électrophile aromatique, est d'étudier le rendement d'*ortho*-métallation d'une série de composés avec des aromatiques possédants des groupements de différentes natures. Si le rendement d'*ortho*-métallation n'est pas influencé par la nature électronique des substituants sur le cycle, une interaction agostique avec une faible distribution de la charge (comparé à l'ion arénium) est présente.

C. Applications des complexes *ortho*-métallés

De nos jours, les complexes *bis*- ou *tris*- *ortho*-métallés d'iridium et de rhodium sont utilisés comme émetteurs dans la fabrication d'OLED.^{6,7} L'avantage de ces complexes réside dans le fait qu'ils soient des émetteurs triplets (phosphorescents) efficaces. Les complexes d'Iridium possèdent un fort couplage spin-orbite qui autorise la transition d'un état triplet vers l'état fondamental singulet par phosphorescence avec un rendement quantique de luminescence élevé ($\phi_{\text{phos}}(\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3) = 40\%$, ppy = 2-phénylpyridine).⁸ De plus, ces complexes possèdent un temps de vie de phosphorescence de l'ordre de la microseconde (μs). Ce temps de vie est bien plus faible que celui des émetteurs triplets entièrement organiques ou d'autres complexes qui possèdent des temps de vie de phosphorescence qui peuvent varier de la milliseconde (ms) à plusieurs minutes. Ce temps de vie court est indispensable pour la fabrication d'écrans ayant des délais d'affichage très courts ($< \text{ms}$). En fonction du ligand et de la structure générale du complexe, l'émission des composés peut varier du bleu au rouge (Figure 198).^{9,10,11}

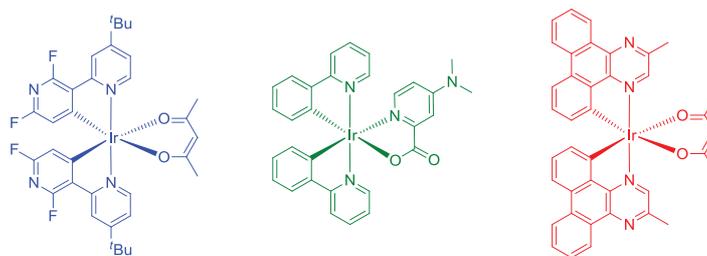
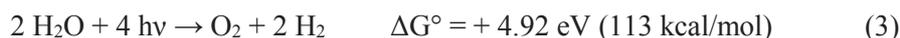


Figure 198: Exemple de trois complexes d'Ir(III) émettant dans le bleu (gauche),⁹ le vert (milieu)¹⁰ et le rouge (droite).¹¹

En plus de leurs propriétés intéressantes de luminescence, les complexes *ortho*-métallés de métaux de transitions ont montré une efficacité particulière pour l'oxydation de l'eau. En effet, l'oxydation de l'eau qui se produit selon l'équation (3), nécessite une énergie importante, qui peut être apportée par l'énergie solaire.^{12,13}



Dans les années 1980, la première catalyse homogène de l'oxydation de l'eau a été décrite par Meyer *et coll.* avec un catalyseur basé sur un dimère de ruthénium(III).¹⁴ Plus récemment, Bernhard *et coll.* ont été les premiers à développer un catalyseur actif pour l'oxydation de l'eau à base d'iridium, portant deux ligands 2-phénylpyridine (gauche, Figure 199). La liaison forte carbone-iridium fait que ces complexes sont très robustes dans les conditions réactionnelles et le niveau d'énergie de la HO peut être modulé par l'insertion de différents groupements sur le ligand *ortho*-métallé. Par la suite, de nouveaux complexes ont été développés comme les complexes de types Cp*Ir-complexes décrits par Crabtree *et coll.*¹⁵ ou encore Macchioni *et coll.* (Figure 199). Le ligand 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényl (Cp*) serait capable, grâce à sa forte densité électronique, de stabiliser les espèces intermédiaires à valence élevée nécessaires dans le cycle catalytique de l'oxydation de l'eau. Ces complexes peuvent facilement être synthétisés à partir du précurseur commercial [Cp*IrCl₂]₂.

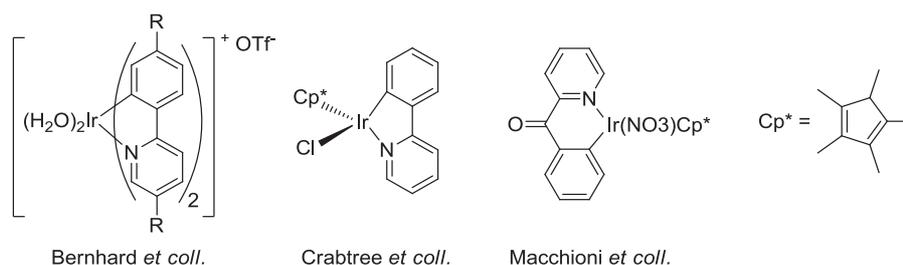


Figure 199: Complexes d'Ir(III) présentant une activité dans le processus de l'oxydation de l'eau.

Le mécanisme d'oxydation de l'eau a été proposé par Meyer *et coll.* sur la base d'un catalyseur mononucléaire de ruthénium.¹⁶ Le mécanisme adapté aux catalyseurs de type Cp*Ir proposé par Macchioni *et coll.* est présenté sur la Figure 200.¹⁷

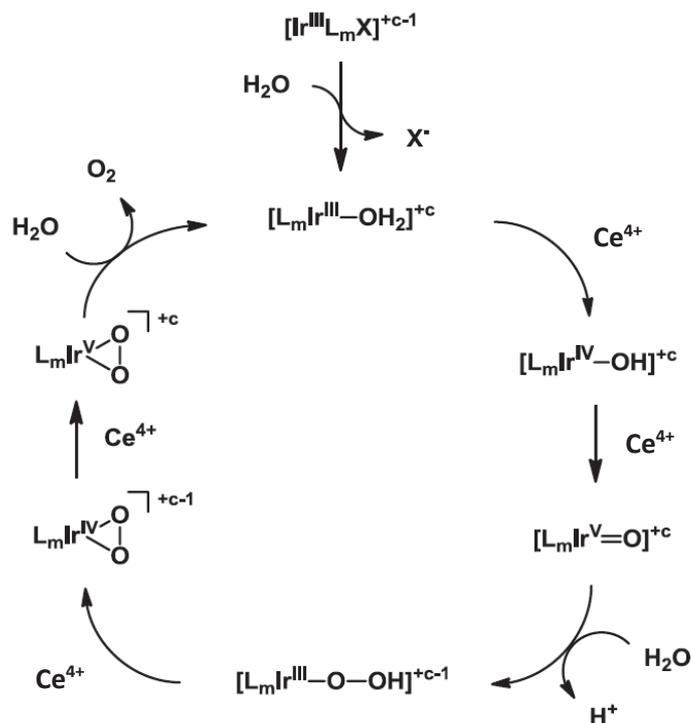
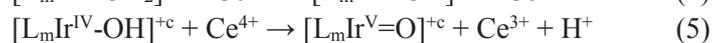


Figure 200: Cycle catalytique du processus d'oxydation de l'eau proposé par Macchioni et coll. sur les complexes d'Ir.¹⁷

La première étape consiste à remplacer le ligand X labile sur le complexe de départ par une molécule d'eau pour former $[L_mIr^{III}-OH_2]^{+c}$. Ensuite, ce complexe réagit en présence de Ce^{4+} afin de former l'espèce active $[L_mIr^V=O]^{+c}$ via les équations (4) et (5).



L'ajout d'une molécule d'eau permet la formation de l'intermédiaire peroxyde $[L_mIr^{III}-O-OH]^{+c-1}$ qui réagit une nouvelle fois en présence de Ce^{4+} afin de former l'oxygène sous forme d'un complexe $[L_mIr(\eta_2-O_2)]$ puis le catalyseur est régénéré par coordination d'une nouvelle molécule d'eau et libère une molécule d'oxygène (Figure 200).

D. Les phosphinines

Compte tenu des différents domaines d'applications de ces complexes *ortho*-métallés, il est intéressant de développer des nouveaux complexes de ce type intégrant des nouveaux ligands. De manière générale, des ligands associant des phényles et des groupements azotés

sont utilisés pour former des complexes *ortho*-métallés. Afin de diversifier les propriétés des complexes, l'utilisation de ligands phosphorés à la place de ligands azotés peut s'avérer intéressant. En effet, l'atome de phosphore est un atome mou comparé à l'azote qui est considéré comme un atome dur. Ces propriétés peuvent influencer fortement les modes de coordination.

Récemment, Müller *et coll.* ont développé des nouveaux complexes *ortho*-métallés à base d'iridium(III) et de rhodium(III).¹⁸ L'originalité de ces complexes vient des ligands où l'atome d'azote est remplacé par un atome de phosphore (Figure 201). Les phosphinines sont les homologues phosphorés des pyridines et possèdent des propriétés très différentes, directement lié à la nature de l'hétéroatome.



Figure 201: Pyridine (gauche). Phosphinine (droite).

Les diagrammes d'orbitales moléculaires des deux hétérocycles sont très différents et apportent beaucoup d'information sur les propriétés de coordination des deux unités (Figure 202).¹⁹

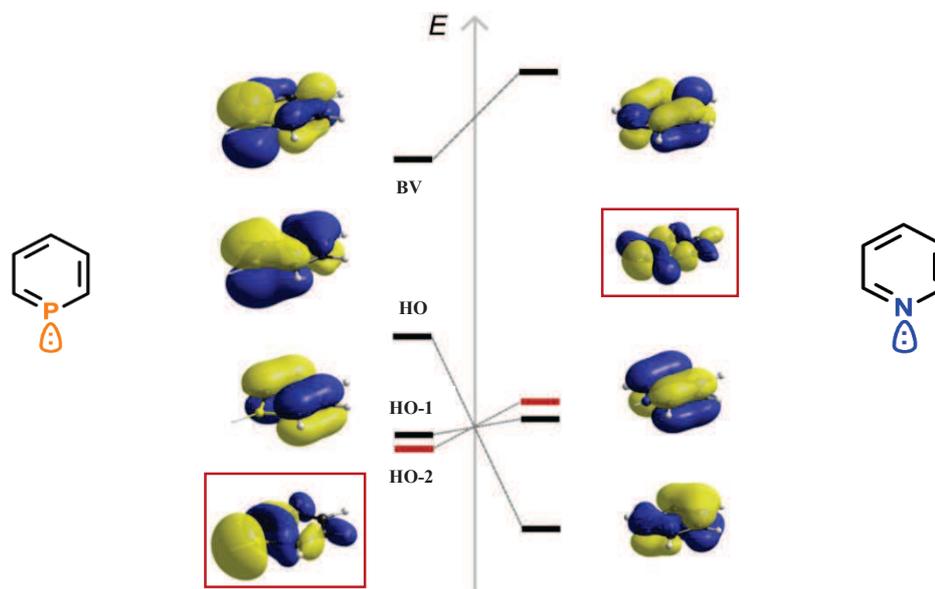


Figure 202: Diagrammes d'orbitales moléculaires de la phosphinie (gauche) et de la pyridine (droite).¹⁹

La pyridine est un ligand σ -donneur car la paire libre de l'azote a une forte contribution dans l'orbitale la plus haute occupée (HO) (Figure 202). Pour une phosphinine, la paire libre du phosphore a une forte contribution dans l'orbitale HO-2 (Figure 202), ce qui fait de la phosphinine, un faible donneur σ . Les niveaux d'énergies des orbitales les plus basses vacantes

(BV) des deux hétérocycles sont très différents. La pyridine est un accepteur π faible car sa BV est haute en énergie. La BV de la phosphinine est bien plus basse en énergie et fait de cet hétérocycle un bon accepteur π .

Ces caractéristiques intrinsèques à la phosphinine font que cet hétérocycle est adapté à la stabilisation d'espèces métalliques à faible degrés d'oxydation (I ou 0) mais l'équipe de C. Müller a étudié la coordination des phosphinines sur des centres métalliques à degré d'oxydation moyen (+II et +III) avec des ligands de type 2,4,6-triarylphosphinine (Figure 203).^{18,19}

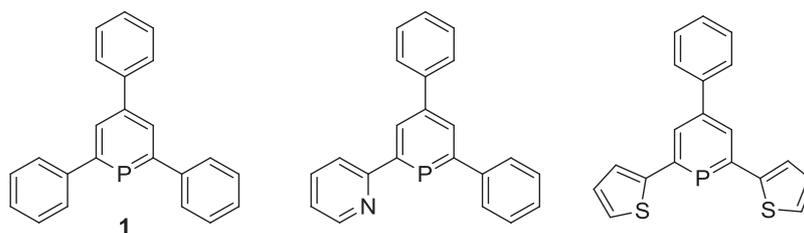


Figure 203: Ligand de types 2,4,6-triarylphosphinine utilisés par Müller/Vogt *et coll.*

Ainsi, ils ont pu réaliser les premier complexes *ortho*-métallés d'Ir^{III} et de Rh^{III} à partir du ligand **1** (Figure 203).¹⁸ Les précurseurs métalliques de type [MCp*Cl₂]₂ (M = Ir, Rh) ont été choisis car ils sont connus pour avoir un bon rendement d'*ortho*-métallation en présence de NaOAc avec la 2-phénylpyridine.¹⁸

Tout d'abord, le mélange du complexe **1** (Figure 203) avec [Cp*IrCl₂]₂ et NaOAc avec un ratio de 2 : 1 : 2 dans le CD₂Cl₂ mène à la coordination de l'atome de phosphore sur le centre métallique, l'intermédiaire **2** (Figure 204).

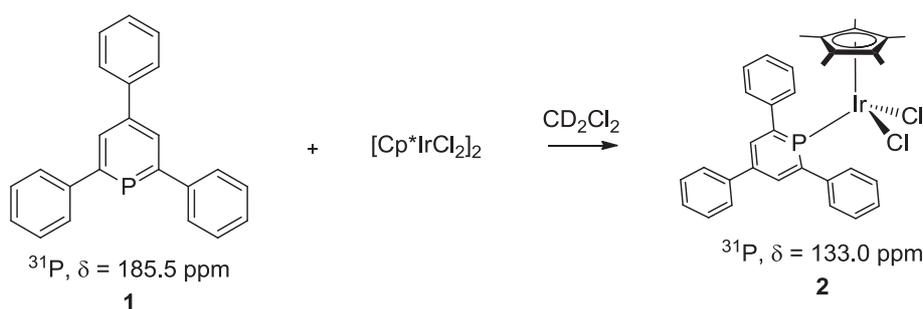


Figure 204: Coordination du ligand phosphinine sur le centre métallique.

Cet intermédiaire n'a pas pu être isolé car il présente une faible stabilité. Cette faible stabilité de l'espèce *mono*-coordinée **2** est en accord avec le fait que les phosphinines ne forment pas facilement des complexes avec des métaux de transition à haut degré d'oxydation (faible donneur σ).

Le chauffage de ce milieu réactionnel à 80 °C dans un tube RMN scellé, révèle par spectroscopie RMN ^{31}P , la consommation du produit **2** pour former une nouvelle espèce phosphorée **3** (^{31}P , $\delta = 170.8$ ppm). La consommation complète de **2** en **3** (rendement isolé 97 %) est achevée après 6h à 80 °C (Figure 205).

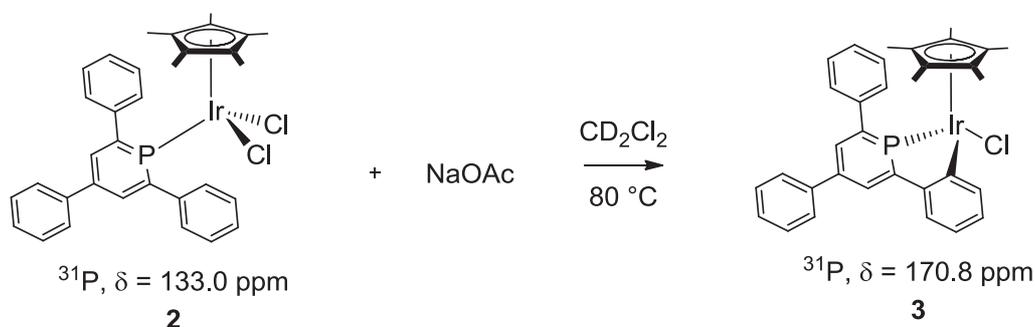


Figure 205: Réaction d'orthométtallation de la phosphinine formant le complexe **3**.

La structure du complexe *ortho*-méttallé **3** a été confirmée par spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P), spectrométrie de masse à haute résolution et par diffraction des rayons X. De façon intéressante, la réactivité est exactement la même avec le précurseur de Rh(III) donnant le complexe **4** correspondant (Figure 206).

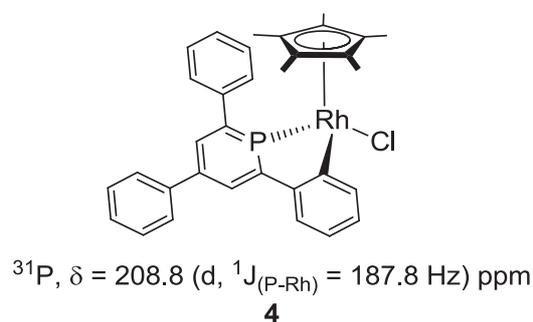


Figure 206: Complexe de Rh(III) **4**.

Müller *et coll.* ont également réalisé une étude mécanistique et cinétique de cette réaction d'*ortho*-méttallation assistée par une base (NaOAc) avec des ligands phosphinines.²⁰ Pour se faire, ils ont synthétisé une série de ligands phosphinines du type 2,4,6-triarylphosphinine avec différents groupements attachés sur le phényle engagé dans la réaction d'*ortho*-méttallation. Un large panel de substituants ont été testés tels que des groupements électroattracteurs (F, CF_3) ou des groupements électrodonneurs (Me, *t*Bu, MeO). La sélectivité générale et la réactivité de la réaction d'*ortho*-méttallation des phosphinines est sensible aux effets stériques, mais l'effet électronique présente la contribution principale.

Les groupements électro-donneurs accélèrent sensiblement l'*ortho*-métallation, alors que les groupements électroattracteurs diminuent le taux d'activation C-H. Ces observations sont donc en accord avec un mécanisme de type substitution électrophile aromatique pour l'activation C-H avec la formation d'un intermédiaire de Wheland. A partir de ces études, ils proposent le mécanisme décrit sur la Figure 207.

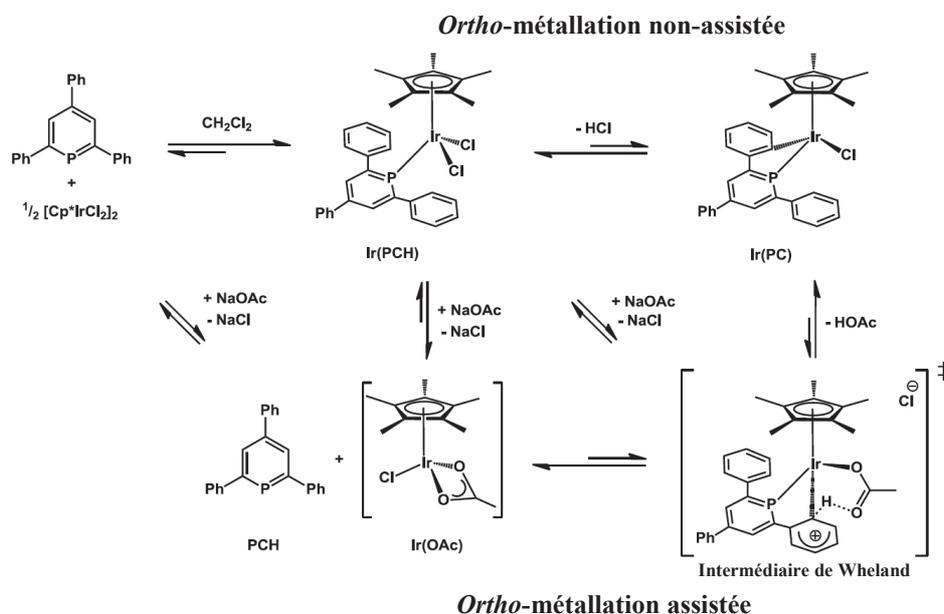


Figure 207: Mécanisme d'*ortho*-métallation des phosphinines proposé par Müller et coll..

Les études expérimentales ont montré que l'*ortho*-métallation peut se produire sans la base NaOAc, cependant, les études cinétiques montrent que la réaction est plus lente et soumise à un équilibre défavorable impliquant le dégagement d'une molécule de HCl (Figure 207). Il est donc admis que la réaction favorise la voie assistée en passant par l'intermédiaire de Wheland.

Ces travaux représentent les premiers complexes phosphinine-M(III) orthométallés ainsi qu'une réactivité originale qui est propre au phosphore. Cette réactivité offre de nouvelles perspectives pour la synthèse de nouveaux matériaux moléculaire contenant du phosphore. Par exemple, afin d'obtenir de nouveaux ligands organophosphorés possédant des propriétés différentes, nous pouvons envisager de réduire la taille de l'hétérocycle phosphoré en utilisant le cycle phosphole.

A ce jour, aucun complexe *ortho*-métallé possédant un ligand de type aryle-phosphole-aryle n'a été décrit dans la littérature. Le phosphole est pourtant connu pour ces propriétés remarquable de coordination avec la plupart des métaux de transition usuels (Pd, Pt, Au, Cu, Ir, Rh, Fe, W, ...). En effet, la structure du phosphole est propice à la coordination car la paire libre du phosphore pointe vers l'extérieur du cycle et reste très accessible pour une éventuelle

réactivité. De plus, la densité électronique de cette paire libre est localisée dans l'orbitale HO-1, donc parfaitement accessible pour former une liaison M-P afin de stabiliser les centres métalliques pauvres en électrons (haut degré d'oxydation, +II/+III) (Figure 208).²¹

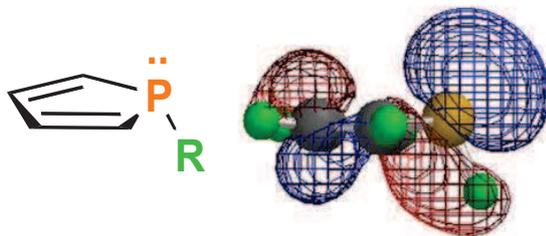


Figure 208: Orbitale moléculaire HO-1 de l'hétérocycle phosphole.

Le phosphole est également connu pour avoir une orbitale moléculaire BV basse en énergie.²² Ceci permet une bonne retro-donation de type π lors de la coordination du phosphole à un centre métallique riche en électrons (faible degré d'oxydation, 0/+I).

Le phosphole joue un rôle crucial dans la chimie de coordination et il est souvent utilisé, par exemple, comme phosphine encombrée dans des complexes possédant une activité en catalyse.²³

II. Projet

Compte tenu des propriétés du cycle phosphole, nous avons envisagé, d'utiliser le phosphole comme ligand pour réaliser de nouveaux complexes *ortho*-métallés. Nous utiliserons un ligand permettant la formation d'un cycle à cinq chaînons impliquant le phosphole, un groupement phényle et le centre métallique : le 1,2,5-triphénylphosphole **5** (Figure 209).

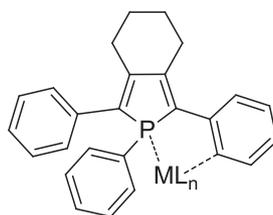
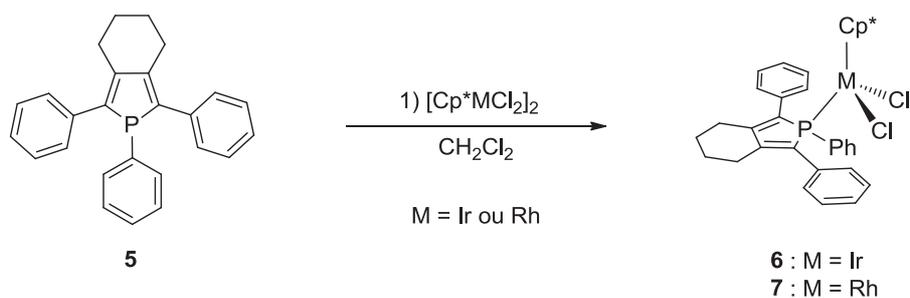


Figure 209: Le 1,2,5-triphénylphosphole **5**.

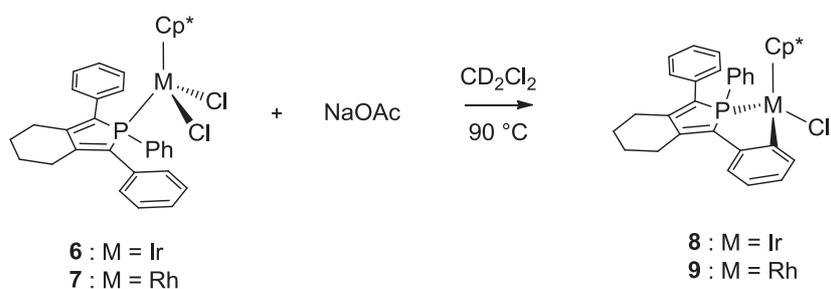
III. Synthèse

La synthèse du ligand **5** ne sera pas détaillée car elle est décrite dans la littérature.²⁴ La synthèse des complexes sera réalisée selon le mode opératoire mis au point par Beck *et coll.*²⁵ et améliorée par Müller *et coll.* (Figure 210).¹⁸

Figure 210: Synthèse des complexes mono-coordiné **6** et **7**.

Dans un premier temps, le ligand **5** (^{31}P RMN, $\delta = + 13.6$ ppm) est mis en présence du précurseur métallique $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]$ dans le dichlorométhane, formant instantanément les espèces monométalliques correspondantes **6** (^{31}P RMN, $\delta = + 8.9$ ppm) et **7** (^{31}P RMN, $\delta = + 35.2$ ppm ($d, {}^1J_{(\text{P-Rh})} = 143.6$ Hz) (Figure 210). Contrairement aux complexes à base de phosphinine, ce complexe est très stable et peut être isolé après filtration sur célite® (CH_2Cl_2). Ces complexes (**6**, **7**, Figure 210) sont de couleur rouge brique. Chacun des composés **6** et **7** ont été caractérisés par spectroscopie RMN multi-noyaux (^1H , ^{13}C , ^{31}P), spectrométrie de masse à haute-résolution et microanalyses.

Nous avons réalisé l'*ortho*-métallation des composés **6** et **7** dans les conditions décrites dans la littérature,¹⁸ en présence de la base NaOAc et chauffage à 90°C (Figure 211). La réaction a été réalisée dans un tube RMN scellé afin de pouvoir réaliser un suivi cinétique de la réaction.

Figure 211: *Ortho*-métallation suivant les conditions de Müller et coll.

Tout d'abord, il est important de noter, que les complexes *ortho*-méthallés **8** et **9** sont chiraux. Ils possèdent deux centres stéréogènes : le phosphore et le centre métallique. Théoriquement, la réaction peut donc former $2^2 = 4$ stéréoisomères qui sont représentés sur la Figure 212. Pour établir la séquence de priorité autour du métal, le ligand $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ est traité comme un « pseudo-atome » de numéro atomique égal à la somme des numéros atomiques des atomes liés au métal, soit $Z = 5 \times 6 = 30$.²⁶ Nous en déduisons la séquence $\text{Cl} > \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5 > \text{P} > \text{phényle}$.

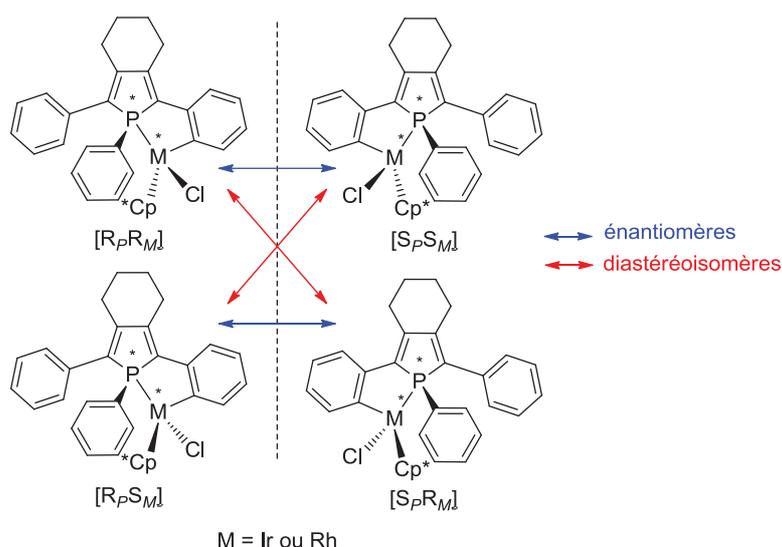


Figure 212: Représentation des quatre stéréoisomères possible des complexes ortho-métallés 8 et 9.

Le chauffage du milieu réactionnel (Figure 211) à 90 °C engendre, dans les deux cas la consommation des produits **6** (Ir) et **7** (Rh) pour former deux nouvelles espèces phosphorées (**Ir** : ^{31}P , $\delta = 34.6$ et 35.8 ppm ; **Rh** : ^{31}P , $\delta = 39.1$ (d, $^1J_{(\text{P-Rh})} = 119.7$ Hz) et 61.6 ppm (d, $^1J_{(\text{P-Rh})} = 146.6$ Hz), Figure 213).

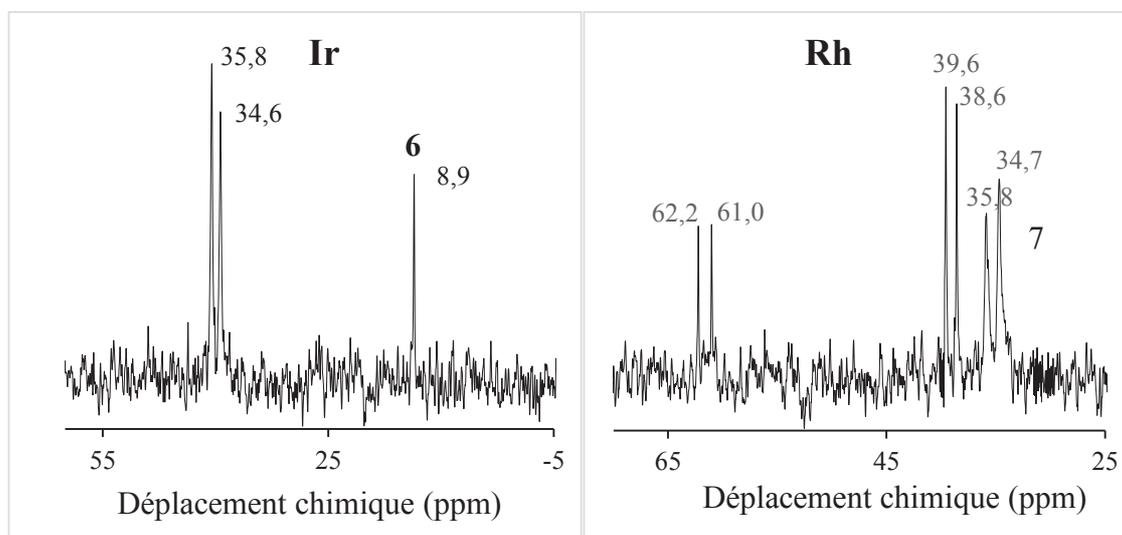


Figure 213: Spectre RMN brutes ^{31}P des réactions d'ortho-métallation (après 5h) avec l'Ir (gauche) et le Rh (droite).

Les spectres RMN ^{31}P présentés dans la Figure 213 sont des spectres de suivi de réaction après 5h de chauffage. A gauche, la réaction impliquant la formation du complexe d'Ir montre que le produit de départ **6** est toujours présent (^{31}P : $\delta = + 8.9$ ppm) mais deux nouveaux signaux apparaissent à $+ 34.6$ ppm et $+ 35.8$ ppm. A droite (Figure 213), il s'agit du suivi de la réaction avec du rhodium. Dans ce deuxième cas, le produit de départ **7** est toujours présent (^{31}P : $\delta = +$

35.2 ppm) mais deux nouvelles espèces phosphorées à + 39.1 ppm et + 61.6 ppm sont apparues. Ces deux nouvelles espèces sont attribuées, à la formation des deux couples d'énantiomères des complexes *ortho*-métallés **8** et **9**. L'intégration de chacun des signaux en RMN ^{31}P a permis de réaliser un suivi cinétique de la réaction (cas de l'Ir, Figure 214).

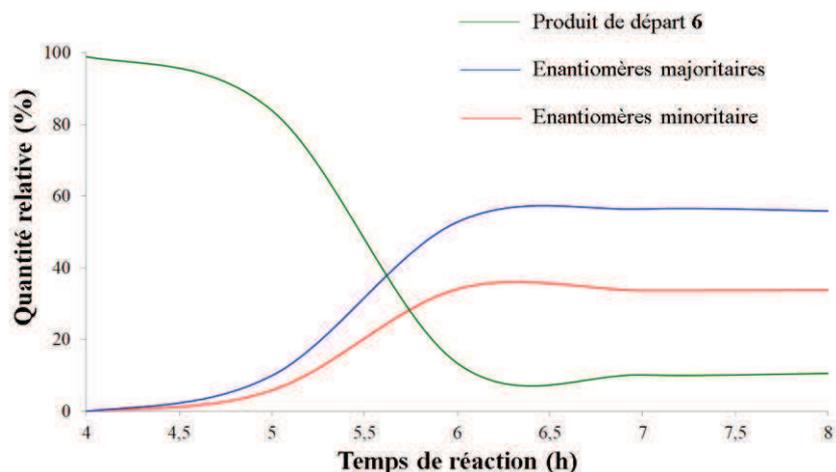


Figure 214: Suivi cinétique de la réaction avec l'Ir.

Ce suivi montre que le produit de départ **6** commence à réagir à partir de 4h de chauffage car la réaction est testée dans un premier temps à 80 °C, mais aucune réaction ne se produit. C'est seulement à partir de 4h que la température atteint 90 °C et que débute la réaction d'*ortho*-métallation, en formant les deux paires d'énantiomères du composé **8**. Il est remarquable qu'après 8h de réaction, la transformation n'est pas complète et la quantité relative de chacun des produits formés semble se stabiliser sans jamais aller jusqu'à une transformation complète, ce qui présage un équilibre réactionnel.

Le fait que cette réaction soit équilibrée pose le problème de la séparation des stéréoisomères. En effet, les produits ne sont pas stables lors d'une séparation par chromatographie sur support silice. De plus, la cristallisation par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de dichlorométhane, THF ou éther n'a pas permis une bonne séparation des diastéréoisomères. Afin d'obtenir une réaction plus stéréosélective, il a été envisagé de changer les conditions réactionnelles et notamment la température de chauffage. Cependant, nous savons que la réaction ne se produit pas en-dessous de 90 °C et l'augmentation de la température à 120 °C engendre la formation de produits secondaires non désirés par décomposition. De la même manière, le changement de solvant (toluène, chloroforme, dichloroéthane, ...) n'a pas amélioré la stéréosélectivité de la réaction.

Une recherche bibliographique sur les réactions d'activation C-H ou d'*ortho*-métallation, a permis de déterminer de nouvelles conditions réactionnelles qui pourrait permettre d'abaisser la température de réaction. En effet, plusieurs publications mentionnent l'utilisation de sels d'argents comme réactif afin de former un complexe cationique intermédiaire (précipitation de AgCl) qui est plus réactif dans l'étape d'*ortho*-métallation.²⁷ Ceci a pour effet d'abaisser la température de l'activation C-H. Cette espèce cationique réactive implique de travailler dans un solvant coordinant permettant de stabiliser l'intermédiaire cationique. La littérature mentionne le THF,^{27a} l'acétone,^{27b} ou encore l'acétonitrile.^{27c} De plus, la communauté scientifique mentionne l'utilisation du pivalate de potassium (*t*-BuCO₂K) ou de sodium (*t*-BuCO₂Na) à la place de NaOAc qui aurait tendance à donner de meilleurs résultats pour la stabilisation des complexes intermédiaires.²⁸

A partir de ces informations, la réaction d'*ortho*-métallation du complexe **5** pour former les complexes d'Ir(III) **8** et de Rh(III) **9**, a été réalisée dans les nouvelles conditions (Figure 215).

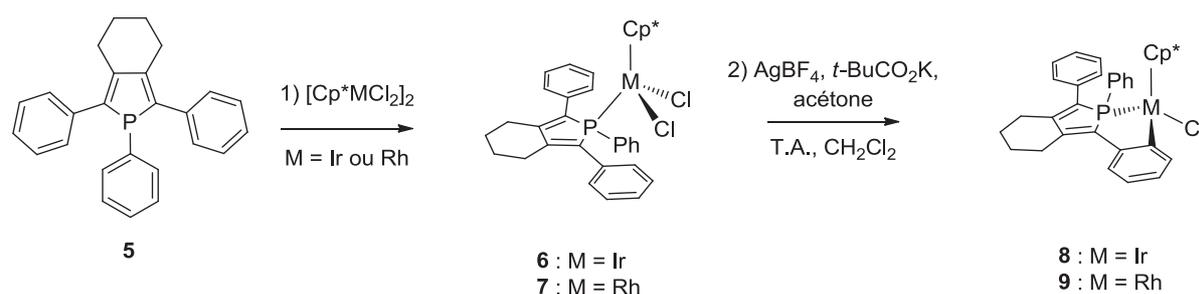


Figure 215: Nouvelles conditions réactionnelle pour la formation des complexes **8** et **9**.

La synthèse (Figure 215) a permis d'obtenir les complexes **8** et **9** désirés en deux étapes, à température ambiante. La première étape est exactement la même que celle décrite précédemment (Figure 210), c'est-à-dire, la coordination du métal sur le phosphore. La deuxième étape fait intervenir un équivalent de AgBF₄ afin d'obtenir un complexe cationique en retirant un chlore par précipitation de AgCl (observé lors de la manipulation). Ensuite, l'espèce cationique formée stabilisée par l'acétone et le pivalate de potassium se transforme en complexe *ortho*-métallé **8** ou **9** (Figure 215) à température ambiante après 16h d'agitation. Le suivi de la réaction par RMN ³¹P montre la consommation des complexes *mono*-coordinés (**6** : ³¹P δ = + 8.9 ppm ; **7** : ³¹P δ = + 38. 2 ppm (d, ¹J_(P-Rh) = 140.6 Hz)) pour former un seul couple d'énantiomères dans les deux cas (**8** : ³¹P (CD₂Cl₂) δ = + 34.3 ppm ; **9** : ³¹P (CD₂Cl₂) δ = + 65.0 ppm (d, ¹J_(P-Rh) = 145.1 Hz)). Les complexes obtenus sont isolés par filtration sur célite® (CH₂Cl₂) puis lavé au pentane.

Il est également intéressant de signaler que le chauffage du milieu réactionnel à 40 °C entraîne la formation du deuxième couple d'énantiomères avec un ratio 1:1. Cette observation nous indique que le produit formé à température ambiante serait le produit cinétique et l'autre, le produit thermodynamique. Cette différence de réactivité pourrait être induite par l'encombrement stérique venant du groupement phényle porté par l'atome de phosphore. En effet, si nous supposons la formation d'un intermédiaire de Wheland tel que l'ont observé Müller *et coll.* (Figure 207), il y aurait une gêne stérique entre le phényle sur l'atome de phosphore et le ^tBu porté par le pivalate de potassium (Figure 216). Ceci forcerait que le phényle porté par le phosphore et le groupement Cp* soient du même côté.

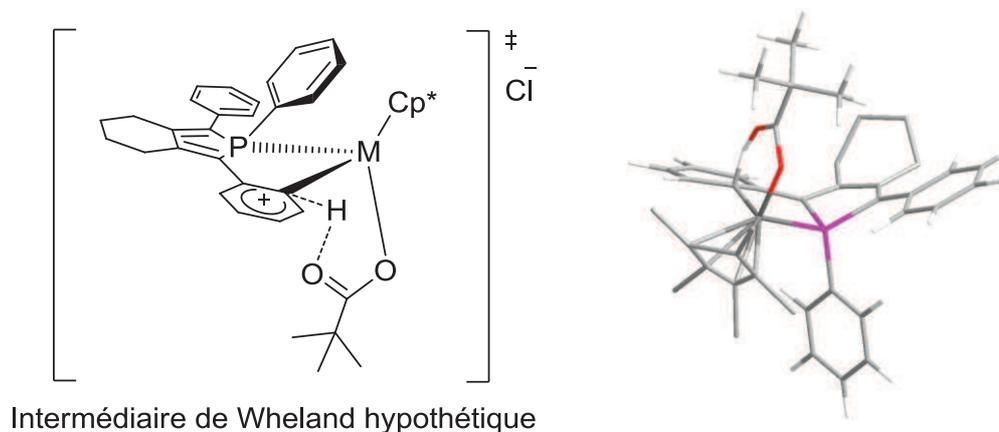


Figure 216: Dessin obtenu par ChemDraw 2D (gauche) et 3D (droite) d'un intermédiaire hypothétique de Wheland.

L'encombrement stérique imposé par le groupement ^tBu du pivalate (droite, Figure 216) dans un intermédiaire de Wheland hypothétique pourrait favoriser la formation d'un couple d'énantiomères plutôt que l'autre. Cependant, nous n'avons pas encore obtenu la preuve de la formation d'un tel intermédiaire donc afin de proposer un mécanisme de formation de nos complexes *ortho*-métallé, il est nécessaire de compléter cette étude par de nouvelles réactions pour approfondir notre compréhension sur la réactivité de nos ligands dans la réaction d'*ortho*-métallation par activation C-H.

Les complexes **8** et **9** obtenus ont été caractérisées par spectroscopie RMN (¹H, ¹³C, ³¹P), spectrométrie de masse à haute-résolution et par microanalyses. Cependant, la spectroscopie RMN n'est pas suffisante pour confirmer la présence des deux énantiomères. Leur présence a été confirmée par étude de diffraction des rayons X sur des *mono*-cristaux des complexes, obtenus par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de dichlorométhane (Figure 217).

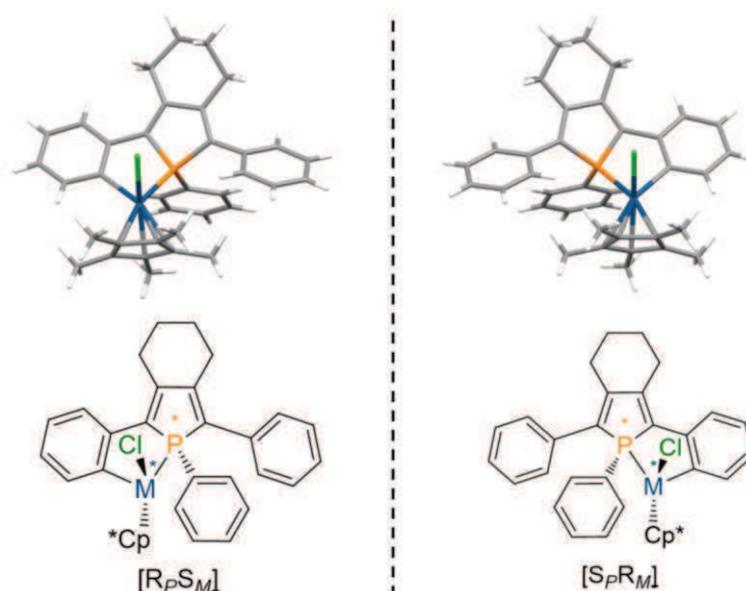
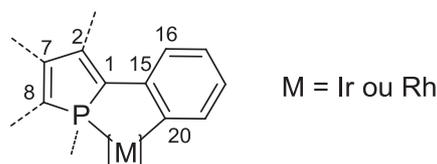


Figure 217: Structures par diffraction aux rayons X (haut) et le schéma moléculaire correspondant (bas) des deux énantiomères du complexe orthométallé d'Ir **8** obtenus dans une seule maille cristallographique.

Le mélange racémique du complexe d'iridium (**8**, Figure 217) cristallise avec une maille *centro*-symétrique ($P2_1/a$). Grâce à cette structure, il est possible de déterminer la configuration absolue de chaque site stéréogène (Figure 217).

Tableau 19: Données cristallographiques du complexe **8**.



M = Ir ou Rh

8 [$R_P S_M$]			
Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)	
P-C(1)	1.801(4)	C(1)-P-C(8)	92.57(18)
C(1)-C(2)	1.350(5)	C(1)-P-M	104.43(13)
C(2)-C(7)	1.499(5)	C(8)-P-M	132.06(13)
C(7)-C(8)	1.358(6)	P-M-C(20)	80.13(11)
C(8)-P	1.813(4)	M-C(20)-C(15)	122.3(3)
C(1)-C(15)	1.470(5)	C(1)-C(15)-C(20)	115.3(3)
C(15)-C(20)	1.433(5)	P-C(1)-C(15)	111.2(3)
P-M	2.2497(9)	Torsion (°)	
M-C(20)	2.097(4)	C(3)-C(2)-C(6)-C(10)	30.69

L'analyse de la structure cristalline de **8** confirme l'*ortho*-métallation du ligand **5** autour du centre métallique Ir^{III}. La structure moléculaire de **8** montre l'arrangement caractéristique en forme « tabouret de piano » (« piano-stool » en anglais) à trois pieds autour de l'atome d'iridium. Afin de satisfaire cette géométrie, le ligand présente une légère distorsion de la géométrie tétraédrique de l'atome de phosphore (C(1)-P-M = 104.43°, C(8)-P-M = 132.06°, Tableau 19). Cette géométrie induit également un angle de torsion fixe entre le phényle et le phosphore de 30.6° (Tableau 19).

Ce résultat présente donc une voie de synthèse pour obtenir des complexes *ortho*-métallé d'Ir^{III} et de Rh^{III} possédant des ligands à base de phosphores. La deuxième voie de synthèse est diastéréosélective et permet d'obtenir qu'une seule paire d'énantiomères isolable par filtration sur célite® puis recristallisation.

IV. Caractérisations

A. Propriétés optiques

Afin de déterminer les propriétés des nouveaux complexes synthétisés, les analyses d'absorption UV-visible des composés **6**, **7**, **8** et **9** ont été mesurées dans le dichlorométhane (Tableau 20). Les propriétés d'absorption du ligand **5** ont été extraites de la littérature.²⁴ Aucun de ces composés ne possède des propriétés de luminescence.

Tableau 20: Propriétés optiques des composés **5**, **6**, **7**, **8** et **9**.

Composés	λ_{\max} (nm) ^a	λ_{seuil} (nm) ^a	Log ϵ^a
5	354	430	4.20
6	362	541	3.81
7	410	571	3.74
8	334(396)	540	3.81
9	356(413)	540	3.85

^a Mesurées dans le dichlorométhane (5×10^{-5} mol.L⁻¹).

Le spectre d'absorption du ligand **5** présente une transition π - π^* centrée à 354 nm qui s'étend jusqu'à 430 nm (Tableau 20). La formation des complexes *mono*-dente de l'iridium et du rhodium entraîne un déplacement bathochrome des maxima d'absorption (**5/6** : $\Delta\lambda_{\max} \sim 8$ nm ; **5/7** : $\Delta\lambda_{\max} \sim 56$ nm, Tableau 20). Le caractère acide de Lewis du métal diminue la densité

électronique du phosphole, le rendant partiellement anti-aromatique et favorisant les transferts de charges qui induisent un déplacement bathochrome du maximum d'absorption. Il est remarquable que le spectre d'absorption de ces composés présente une bande d'absorption de faible intensité à de grandes longueurs d'onde, indiquant la présence de transitions impliquant le métal. Le déplacement bathochrome du maximum d'absorption plus important dans le cas du complexe de rhodium indique que le métal joue certainement un rôle important dans la nature de la transition électronique. Des calculs sont actuellement en cours pour comprendre la nature des transitions mises en jeu.

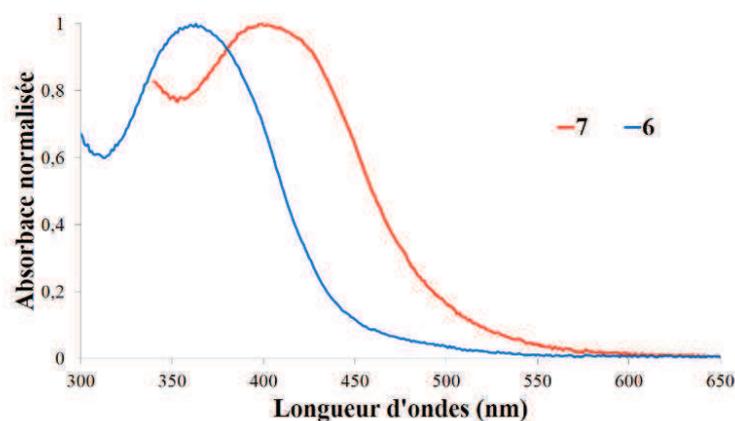


Figure 218: Superposition des spectres d'absorption 6 et 7.

En ce qui concerne les complexes *ortho*-métallés **8** et **9**, les spectres sont beaucoup plus compliqués que ceux de leurs homologues **6** et **7**. Des transitions supplémentaires sont apparues dont la nature n'a pas encore été déterminée (Figure 219).

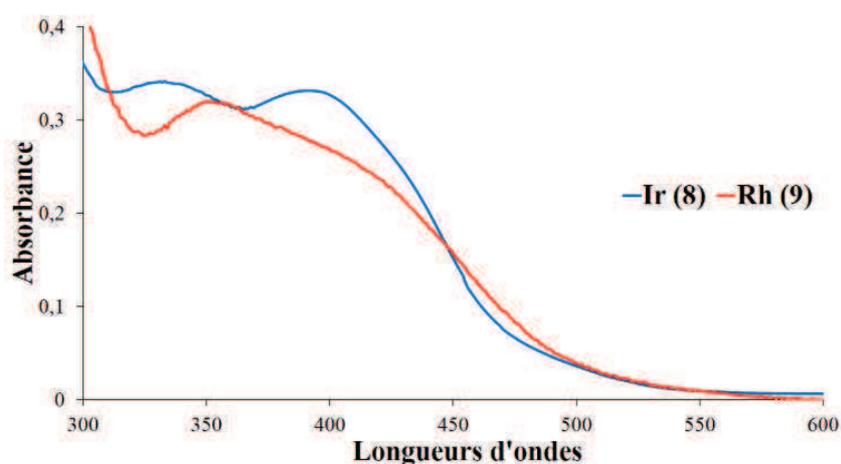


Figure 219: Superposition des spectres d'absorption des complexes *ortho*-métallés 8 et 9.

Il est néanmoins remarquable que l'*ortho*-métallation du composé a un réel impact sur les propriétés optiques de la molécule.

B. Propriétés électrochimiques

Afin de compléter les analyses, la voltammétrie cyclique des nouveaux complexes **6**, **7**, **8** et **9** a été enregistrée dans le dichlorométhane ($C = 10^{-3}$ mol/L) en présence du sel de fond NBu_4PF_6 ($C = 0.2$ mol/L) (Tableau 21). Les données concernant le ligand **5** ont été extraites de la littérature.²⁴

Tableau 21: Données obtenues par voltammétrie cyclique des composés **5**, **6**, **7**, **8** et **9**.

Composé	E_{pa} (V) ^a	E_{pc} (V) ^a
5	+0.69	-2.88
6	+0.72 ^b	-1.74
7	+0.80	-1.94
8	+0.35 ^b	-2.27
9	+0.48 ^b	-2.33

^aMesurés dans le dichlorométhane ($C = 10^{-3}$ mol.L⁻¹) avec le sel de fond Bu_4NPF_6 ($C = 0.2$ mol.L⁻¹). Les potentiels sont mesurés avec une électrode de platine (diamètre 1 mm, vitesse 200 mV.s⁻¹), par rapport au couple réversible fc/fc^+ . ^bvagues réversibles.

Le ligand **5** possède un potentiel d'oxydation à +0.69 V et un potentiel de réduction à -2.88 V. La formation des complexes *mono*-dentes **6** et **7** augmente les potentiels d'oxydation (**6/7** : $E_{pa} = +0.72/+0.80$ V, Tableau 21) et diminue les potentiels de réduction (**6/7** : $E_{pc} = -1.74/-1.94$ V, Tableau 21). Nous pouvons donc supposer que le siège de l'oxydation et de la réduction des composés **6** et **7** reste localisé sur le système π . En effet, le centre métallique qui joue le rôle d'acide de Lewis diminue la densité électronique sur le cycle phosphole et rend le système π conjugué plus accepteur en électrons. Nous avons donc un système π plus difficilement oxydable et plus facilement réductible. La forte augmentation du potentiel de réduction indique que le métal est certainement impliqué dans le processus de réduction.

L'*ortho*-métallation des complexes appauvrit encore le système π et enrichit le centre métallique *via* la nouvelle liaison métal-carbone formée. Ceci a pour effet de stabiliser les orbitales du centre métallique et semble également modifier le siège de l'oxydation et de la réduction. En effet, les composés **8** et **9** présentent une forte diminution des potentiels d'oxydation (**8/9** : $E_{pa} = +0.35/+0.48$ V, Tableau 21) et une forte augmentation des potentiels de réductions (**8/9** : $E_{pc} = +2.27/-2.33$ V, Tableau 21). Or, ceci n'est pas en accord avec l'appauvrissement en électron que subit le système π . Il y a donc de fortes chances pour que le métal, enrichi en densité électronique, ait une forte contribution dans les orbitales frontières des composés **8** et **9** et devienne le siège de l'oxydo-réduction. En effet, un centre métallique

riche en électron est plus facilement oxydable et plus difficilement réductible, en accord avec les variations des potentiels observées pour les composés **8** et **9** (Tableau 21).

Ces premiers résultats montrent que l'*ortho*-métallation a un impact conséquent sur les potentiels rédox des composés. Le métal est impliqué dans l'oxydation des composés et le ligand est impliqué dans la réduction.

V. Conclusion

Cette étude a permis de synthétiser de nouveaux complexes d'Ir(III) et de Rh(III) à base de phosphole. Ceci repose sur le choix des précurseurs métalliques de type $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ qui favorisent la cyclométtallation.^{15,18} De plus, il a fallu revoir les conditions réactionnelles en fonction de la stabilité de nos ligands à base de phosphore qui sont instables dans les conditions classiques d'*ortho*-métallation ($T > 150\text{ }^\circ\text{C}$). Dans un premier temps, les premiers complexes *ortho*-métallés à base de phospholes ont pu être réalisés à $90\text{ }^\circ\text{C}$ dans le dichlorométhane en tube scellé. Puis une deuxième stratégie a permis d'obtenir ces complexes sélectivement à température ambiante dans le dichlorométhane avec un couple de diastéréoisomères.

Les analyses préliminaires de ces complexes indiquent que l'*ortho*-métallation impacte fortement les propriétés des composés. Les propriétés optiques révèlent un élargissement du domaine d'absorption des composés et les propriétés rédox montrent que les orbitales du métal jouent un rôle dans les processus d'oxydo-réduction. Les propriétés optiques et rédox devront par la suite être complétées par des calculs théoriques qui nous informeront sur les orbitales et les transitions mises en jeu au sein des complexes.

Cette étude ouvre donc la voie à une nouvelle stratégie de synthèse pour réaliser des complexes orthométallés à base de phospholes. Des études sont en cours, à la fois pour l'obtention de nouvelles structures avec de nouveaux ligands mais également pour comprendre les propriétés intrinsèques de ces complexes ainsi que leur mécanisme de formation.

Références Bibliographiques

- ¹ Kleiman, J. P., Dubeck, M., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1544-1545 (1963).
- ² (a) Jones, W. D., Feher, F. J., *Acc. Chem. Res.* **22**, 91-100 (1989). (b) Blanksby, S. J., Ellison, G. B., *Acc. Chem. Res.* **36**, 255-263 (2003).
- ³ Parshall, G. W., *Acc. Chem. Res.* **3**, 139-144 (1970).
- ⁴ Albrecht, M., Spek, A. L., van Koten, G., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7233-7246 (2001).
- ⁵ Vigalok, A., Uzan, O., Shimon, L. J., Ben-David, Y., Martin, J. M., Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12539-12544 (1998).
- ⁶ (a) Yersin, H., *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*. (Wiley, 2008). (b) <http://www.samsung.com/us/news/20352>. (c) <http://www.lg.com/us/oled/index.jsp>.
- ⁷ Colombo, M. G., Brunold, T. C., Riedener, T., Guedel, H. U., Fortsch, M., Bürgi, H. B., *Inorg. Chem.* **33**, 545-550 (1994).
- ⁸ Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Kwong, R., Tsyba, I., Bortz, M., Mui, B., Bau, R., Thompson, M. E., *Inorg. Chem.* **40**, 1704-1711 (2001).
- ⁹ Kessler, F., Watanabe, Y., Sasabe, H., Katagiri, H., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., Kido, J., *J. Mater. Chem. C* **1**, 1070-1075 (2013).
- ¹⁰ Bolink, H. J., Coronado, E., Santamaria, S. G., Sessolo, M., Evans, N., Klein, C., Baranoff, E., Kalyanasundaram, K., Graetzel, M., Nazeeruddin, M. K., *Chem. Commun.* **31**, 3276-3278 (2007).
- ¹¹ Duan, J. P., Sun, P. P., Cheng, C. H., *Adv. Mater.* **15**, 224-228 (2003).
- ¹² Alstrum-Acevedo, J. H., Brennaman, M. K., Meyer, T. J., *Inorg. Chem.* **44**, 6802-6827 (2005).
- ¹³ Huynh, M. H. V., Dattelbaum, D. M., Meyer, T. J., *Coord. Chem. Rev.* **249**, 457-483 (2005).
- ¹⁴ (a) Gersten, S. W., Samuels, G. J., Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4029-4030 (1982). (b) Gilbert, J. A., Eggleston, D. S., Murphy Jr, W. R., Geselowitz, D. A., Gersten, S. W., Hodgson, D. J., Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3855-3864 (1985).
- ¹⁵ (a) Hull, J. F., Balcells, D., Blakemore, J. D., Incarvito, C. D., Eisenstein, O., Brudvig, G. W., Crabtree, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8730-8731 (2009). (b) Hintermair, U., Sheehan, S. W., Parent, A. R., Ess, D. H., Richens, D. T., Vaccaro, P. H., Brudvig, G. W., Crabtree, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10837-10851 (2013).
- ¹⁶ Concepcion, J. J., Tsai, M. K., Muckerman, J. T., Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1545-1557 (2010).
- ¹⁷ Savini, A., Belanzoni, P., Bellachioma, G., Zuccaccia, C., Zuccaccia, D., Macchioni, A., *Green Chem.* **13**, 3360-3374 (2011).
- ¹⁸ Broeckx, L. E., Lutz, M., Vogt, D., Müller, C., *Chem. Commun.* **47**, 2003-2005 (2011).

-
- ¹⁹ (a) Floch, P. L., *Coord. Chem. Rev.* **250**, 627-681 (2006). (b) Müller, C., Vogt, D., *C. R. Chimie* **13**, 1127-1143 (2010).
- ²⁰ Broeckx, L. E., Güven, S., Heutz, F. J., Lutz, M., Vogt, D., Müller, C., *Chem. Eur. J.* **19**, 13087-13098 (2013).
- ²¹ Nyulászi, L., *Chem. Rev.* **101**, 1229-1246 (2001).
- ²² Von Niessen, W., Cederbaum, L. S., Diercksen, G. H. F., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2066-2073 (1976).
- ²³ (a) Deschamps, B., Mathey, F., *Tetrahedron Lett.* **26**, 3461-3462 (1985). (b) Csók, Z., Keglevich, G., Petöcz, G., Kollár, L., *J. Organomet. Chem.* **586**, 79-84 (1999). (c) Tissot, O., Hydrio, J., Gouygou, M., Dallemer, F., Daran, J. C., Balavoine, G. G., *Tetrahedron* **56**, 85-93 (2000). (d) Sauthier, M., Le Guennic, B., Deborde, V., Toupet, L., Halet, J. F., Réau, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 228-231 (2001). (e) Crassous, J., Réau, R., *Dalton Trans.* **48**, 6865-6876 (2008). (f) Hissler, M., Lescop, C., Réau, R., *C. R. Chimie* **11**, 628-640 (2008). (g) Diab, L., Gouygou, M., Manoury, E., Kalck, P., Urrutigoñty, M., *Tetrahedron Lett.* **49**, 5186-5189 (2008). (h) Matano, Y., Miyajima, T., Ochi, N., Nakabuchi, T., Shiro, M., Nakao, Y., Sakaki, S., Imahori, H., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 990-1002 (2008).
- ²⁴ Hay, C., Hissler, M., Fischmeister, C., Rault-Berthelot, J., Toupet, L., Nyulászi, L., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **7**, 4222-4236 (2001).
- ²⁵ Bauer, W., Prem, M., Polborn, K., Sünkel, K., Steglich, W., Beck, W., *Eur. J. Inorg. Chem.* **4**, 485-493 (1998).
- ²⁶ Guy, L., Dutasta, J. P., Crassous, J., Collet, A., *Molécules chirales*. SOFEDIS (2012).
- ²⁷ (a) Forniés, J., Martín, A., Navarro, R., Sicilia, V., Villarroya, P., *Organomet.* **15**, 1826-1833 (1996). (b) DeRosa, M. C., Hodgson, D. J., Enright, G. D., Dawson, B., Evans, C. E., Crutchley, R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7619-7626 (2004). (c) McGee, K. A., Mann, K. R., *Inorg. Chem.* **46**, 7800-7809 (2007).
- ²⁸ Lafrance, M., Gorelsky, S. I., Fagnou, K., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14570-14571 (2007).

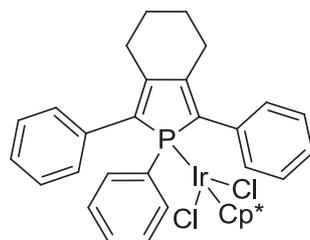
Chapitre IV :

Partie expérimentale

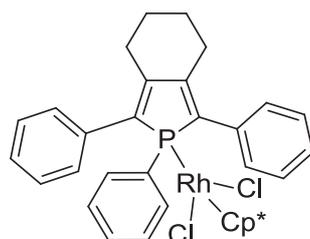
General informations:

All sensitive experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Column chromatography was performed in air, unless stated in text. Dry and distilled solvents were obtained from MB-SPS-800 equipment. 2,5-diphenyl-1-phenylphosphole was prepared according to the literature.ⁿ [Cp*IrCl₂]₂ and [Cp*RhCl₂]₂ were obtained from Aldrich. The solvents were dried and deoxygenated using custom-made solvent purification columns filled with Al₂O₃. ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectra were recorded on Bruker AV500, AM300 ou DPX200. ¹H and ¹³C NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm). ³¹P NMR downfield chemical shift were expressed with a positive sign, in ppm, relative to external 85% H₃PO₄. High-resolution mass spectra were obtained on a Varian MAT 311 or ZabSpec TOF Micromass instruments by the CRMPO, University of Rennes 1. UV-Visible spectra were recorded at room temperature in freshly distilled solvents on a UVIKON 942 spectrophotometer or a VARIAN Cary 5000 spectrophotometer. The electrochemical studies were carried out under argon using an Eco Chemie Autolab PGSTAT 30 potentiostat for cyclic voltammetry with the three-electrode configuration: the working electrode was a platinum disk, the reference electrode a saturated calomel electrode and the counter-electrode a platinum wire. For the measurements concentrations of 10⁻³ M of the electroactive species were used in freshly distilled and degassed dichloromethane (Lichrosolv, Merck) and 0.2 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP, Fluka) which was twice recrystallized from ethanol and dried under vacuum prior to use.

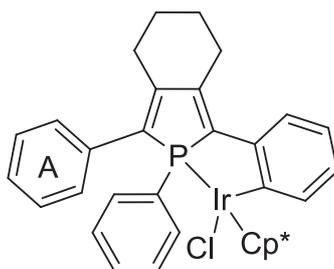
ⁿ Hay, C., Hissler, M., Fischmeister, C., Rault-Berthelot, J., Toupet, L., Nyulászi, L., Réau, R., *Chem. Eur. J.* **7**, 4222-4236 (2001).



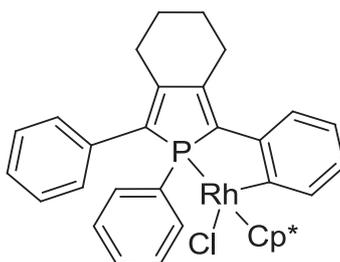
Synthesis of (6) : 2,5-di(phenyl)-1-phenylphosphole (0.10 g, 0.27 mmol) was dissolved in dichloromethane (20 mL) and Pentamethylcyclopentadienyliridium(III) chloride dimer (0.11 g, 0.14 mmol) was added and the reaction mixture was left stirring over night at room temperature. A filtration on celite® allows to remove all the metallic excess affording the desired complex as a dark orange solid (quant., 182 mg). **¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz):** δ = 1.79 (m, 4H, C=CCH₂CH₂), 2.89 (m, 4H, C=CCH₂), 7.21-7.13 (m, 10H, CH_{phenyl}), 7.33 (m, 2H, CH_{meta}), 7.41 (m, 1H, CH_{para}), 8.18 ppm (m, 2H, CH_{ortho}). **³¹P NMR (161.99 MHz, CD₂Cl₂):** δ +8.9 (s) ppm. Mass spectrometry and microanalysis under investigation.



Synthesis of (7) : 2,5-di(phenyl)-1-phenylphosphole (0.10 g, 0.27 mmol) was dissolved in dichloromethane (20 mL) and Pentamethylcyclopentadienylrhodium(III) chloride dimer (0.11 g, 0.14 mmol) was added and the reaction mixture was left stirring over night at room temperature. A filtration on celite® allows to remove all the metallic excess affording the desired complex as a dark orange solid (quant., 182 mg). **¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz):** δ = 1.28 (d, ³J(Rh-H) = 3.2 Hz, 15H, CH₃Cp*), 1.81 (m, 4H, C=CCH₂CH₂), 2.88 (m, 2H, C=CCH₂), 7.17 (m, 10H, CH_{phenyl}), 7.29 (m, 2H, CH_{meta phenyl}), 7.39 (m, 1H, CH_{para phenyl}), 8.07 ppm (m, 2H, CH_{ortho phenyl}). **³¹P NMR (161.99 MHz, CD₂Cl₂):** δ = + 35.2 ppm (d¹J(Rh-P) = 136.1 Hz). Mass spectrometry and microanalysis under investigation.



Synthesis of (9) : 2,5-di(phenyl)-1-phenylphosphole iridium complex (182 mg, 1eq) was dissolved in CH_2Cl_2 , then AgBF_4 (1eq), Potassium Pivalate (3eq) and 1 mL of acetone was added to the reaction mixture and was left stirring 1-3 days following the reaction by phosphorus NMR. When the starting material disappear, a filtration on celite® with CH_2Cl_2 allows removing all the remaining salts. The solvent is removed under vacuum and the solid is washed with *n*- C_5 affording the desired compound as an orange solid (40 % yield). **^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz):** δ = 1.43 (s, 15H, CH_3Cp^*), 1.76 (m, 4H, $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 2.80 (m, 2H, $\text{C}=\text{CCH}_2^*$), 3.09 (m, 2H, $\text{C}=\text{CCH}_2$), 6.91 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.03 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{phenyl (A)}}$), 7.30 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.50 (t, $J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.75 (d, $J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.75 ppm (d, $J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$). **^{13}C -{ ^1H } NMR (100.62 MHz, CD_2Cl_2):** δ = 9.1 (s, CH_3Cp^*), 9.8 (s), 23.1 (s, $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 24.09 (s, $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2^*$), 26.6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 10.43$ Hz; $\text{C}=\text{CCH}_2$), 28.8 (s), 93.3 (d, $^2J(\text{C,P}) = 3.2$ Hz, C_5Me_5), 128.1 and 127.8 (s, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 128.5 (d, $J(\text{P,C}) = 26.2$ Hz, C_α), 128.5 (d, $J(\text{P,C}) = 10.3$ Hz, C_{para}), 130.6 (d, $J(\text{P,C}) = 4.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 131.0 (d, $J(\text{P,C}) = 2.4$ Hz ; C_{meta}), 134.8 (d, $J(\text{P,C}) = 13.5$ Hz, C_β), 135.3 (d, $J(\text{P,C}) = 10.3$ Hz, C_{ortho}), 139.1 (d, $J(\text{P,C}) = 49.3$ Hz ; C_{ipso}), 148.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 12.7$ Hz, C_{β^*}). **^{31}P NMR (161.99 MHz, CD_2Cl_2):** δ + 33.2 ppm (s). Mass spectrometry and microanalysis under investigation.



Synthesis of (9) : 2,5-di(phenyl)-1-phenylphosphole iridium complex (182 mg, 1eq) was dissolved in CH_2Cl_2 , then AgBF_4 (1eq), Potassium Pivalate (3eq) and 1 mL of acetone was added to the reaction mixture and was left stirring 1-3 days following the reaction by phosphorus NMR. When the starting material disappear, a filtration on celite® with CH_2Cl_2 allows removing all the remaining salts. The solvent is removed under vacuum and the solid is washed with *n*- C_5 affording the desired compound as an orange solid (40 % yield). **^1H NMR**

(CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 1.37$ (s, d, $^3J(\text{Rh-H}) = 2.6$ Hz, 15H, CH_3Cp^*), 1.76 (m, 4H, $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 2.91 (m, 2H, $\text{C}=\text{CCH}_2^*$), 3.04 (m, 2H, $\text{C}=\text{CCH}_2$), 7.02 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.10 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.18 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.29 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.40 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.50 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.62 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.67 ppm (m, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$). ^{31}P NMR (161.99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = +64.8$ ppm (d, $^1J(\text{Rh-P}) = 146.6$ Hz). Mass spectrometry and microanalysis under investigation.

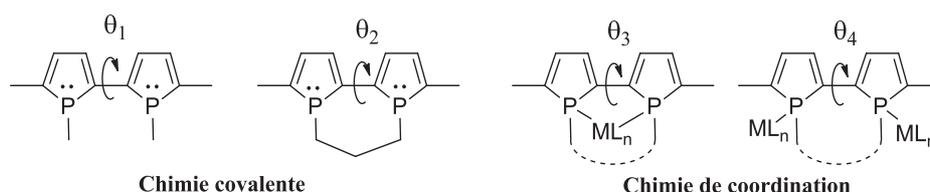
X-Ray experimental data:

	7	8
Molecular formula	C26 H23 Cl2 P Rh	C26 H22 Cl Ir P
Molecular weight	540,25	593,10
<i>a</i> (Å)	9.1692(3)	17.3561(6)
<i>b</i> (Å)	15.2661(8)	9.2722(2)
<i>c</i> (Å)	27.2447(9)	20.6997(6)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	90.00	97.2280(10)
γ (°)	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	3813.7(3)	3304.71(17)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.472	1.634
Crystal system	orthorhombic	Monoclinic
Space group	Pn21a	P21/a
Temperature (K)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo- <i>K</i> α (Å)	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.15*0.11*0.07	0.2*0.11*0.08
μ (mm ⁻¹)	0.937	4.357
<i>F</i> (000)	1728	1616
θ limit (°)	1.49 – 27.47	0.99 – 27.48
Index ranges <i>hkl</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflections collected	12567	22031
Independant reflections	6358	7555
Reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4559	6579
Data/restraints/parameters	6358/1/415	7555/0/380
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.041	1.180
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0550 <i>wR</i> 2 = 0.1324	<i>R</i> 1 = 0.0290 <i>wR</i> 2 = 0.0778
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0903 <i>wR</i> 2 = 0.1596	<i>R</i> 1 = 0.0373 <i>wR</i> 2 = 0.0950
Largest diff peak and hole (e Å ⁻³)	0.063 and 0.004	0.002 and 0.000

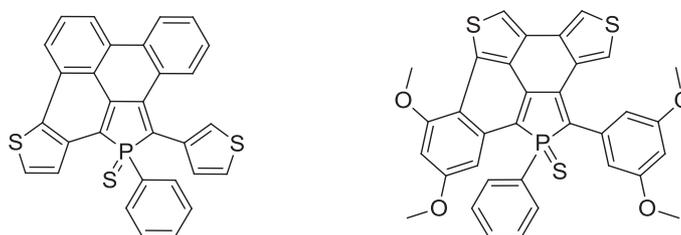
Conclusion Générale

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons développé des molécules organophosphorées pour différentes applications en optoélectronique. Nous avons pu préparer un grand nombre de composés car la voie de synthèse utilisée au laboratoire nous permet de modifier aisément la nature des substituants autour du cœur phosphole, nous avons pu préparer un grand nombre de composés. De plus, la richesse de la chimie du phosphore a contribué à démultiplier le nombre de composés accessibles, tous possédant des propriétés différentes.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des molécules qui nous permettent de contrôler l'angle de torsion des systèmes π conjugués. Nous avons montré que le 2,2'-biphosphole permet de contrôler cet angle en fonction des substituants présents sur les deux atomes de phosphore. Grâce à sa réactivité, le phosphole permet l'insertion d'un pont ou pas entre les deux atomes de phosphore. De plus, il possède une paire libre réactive qui permet d'ajouter de la diversité dans les structures avec la possibilité de coordonner des métaux de transitions.

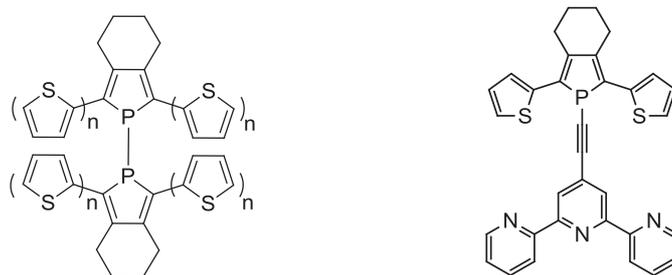


Le contrôle de l'angle de torsion a permis de moduler l'écart HO-BV des molécules. Ainsi, une de ces molécules a pu servir de dopant orange à une matrice bleue pour la fabrication d'une diode blanche organique car le choix judicieux des substituants sur le phosphore a permis de remplir le cahier des charges d'une diode blanche. Par la suite, nous nous sommes intéressés à des molécules dont l'angle de torsion est fixe et proche de 0° .



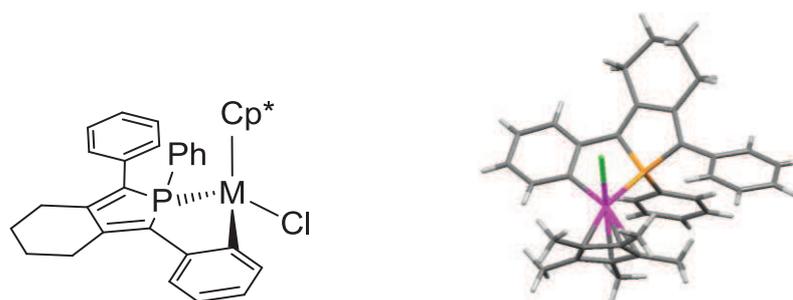
Cette étude a permis d'utiliser des nouvelles stratégies de synthèses et a permis d'obtenir des composés dissymétriques avec un système π conjugué rigide d'un côté et un système plus flexible de l'autre côté. Ces molécules présentent des propriétés chirales grâce à l'atome de phosphore.

Le troisième chapitre de ce manuscrit décrit l'étude d'une structure originale à base de phosphore, le 1,1-biphosphole.



Ces structures possèdent une structure tridimensionnelle mais également un mode conjugaison inusuel : la conjugaison σ - π . L'utilisation de ces deux propriétés a permis d'obtenir une structure π -conjuguée étendue avec un faible écart HO-BV permettant la fabrication de la première cellule photovoltaïque à base d'un dérivé phosphore dans la couche active. Par la suite, nous avons montré que ce type de structure possède également une réactivité face à des espèces nucléophiles qui permet la fonctionnalisation de l'atome de phosphore avec une grande variété de substituants. Cette réactivité a été mise en évidence avec la synthèse de nouvelles molécules possédant des fonctions originales telles que la terpyridine ou un système π conjugué étendu.

Le dernier chapitre de ce manuscrit élargit un peu de domaine d'étude de cette thèse, et décrit la synthèse de nouveaux complexes *ortho*-métallés à base de phosphore par activation d'une liaison C-H. Ainsi, des complexes *ortho*-métallés de Rh(III) et d'Ir(III) ont été obtenus et ont permis de mettre au point une stratégie de synthèse sélective pour obtenir ce type de dérivés encore inexploités au laboratoire.



Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux organophosphorés pour des applications en optoélectronique

Ce manuscrit décrit la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules incluant un cœur organophosphoré, le phosphole. Certaines de ces molécules ont été utilisées pour la fabrication de dispositifs OLEDs ou de cellules photovoltaïques organiques. Le premier chapitre fait un état de l'art de la chimie du phosphole dans le domaine des matériaux organiques entre 2010 et 2013. Le second chapitre décrit la synthèse et l'étude physico-chimique de molécules qui permettent de moduler l'angle de torsion dans les systèmes π conjugués pour faire varier les propriétés optiques et rédox. Une de ces molécules a permis la fabrication d'une diode blanche organique. Le troisième chapitre de ce manuscrit présente une structure tridimensionnelle intéressante, le 1,1'-biphosphole. En plus de posséder une structure tridimensionnelle, ces structures présentent un mode de conjugaison original, la conjugaison σ - π , qui permet de réduire l'écart HO-BV de nos systèmes. Une de ces molécules a permis la fabrication de la première cellule photovoltaïque organique avec un dérivé du phosphole inséré dans la couche active. Dans une deuxième partie, ce chapitre traite également de la réactivité originale du 1,1'-biphosphole qui permet de fonctionnaliser l'atome de phosphore par une simple substitution nucléophile, permettant d'insérer une grande variété de substituants pour moduler les propriétés des molécules. Pour finir, ce manuscrit présente un quatrième chapitre qui implique le phosphole comme unité coordinante afin de réaliser des nouveaux complexes qui permettent de réaliser une *ortho*-métallation par activation C-H. De nouveaux complexes *ortho*-métallés d'Ir(III) et de Rh(III) ont été synthétisés et caractérisés. This thesis describes the synthesis and the characterization of new molecules including an organophosphorous unit, the phosphole ring. Some molecules have been used to build devices like organic light emitting diodes or organic photovoltaic cells.

The first chapter describes the state of the art of the phosphole chemistry in organic materials between 2010 and 2013. The second chapter describes molecules having a tuneable twist angle allowing a fine control of the properties of the molecules like the HOMO-LUMO gap. One of those molecules has been used to build a white organic light emitting diode. The third chapter of this thesis presents an interesting three dimensional structure, the 1,1'-biphosphole. Beside this three dimensional structure, the molecules possess an original conjugation mode, the σ - π conjugation which allows a decrease of the HOMO-LUMO gap. One molecule from this chapter was used as absorber in organic photovoltaic cell. In the second part of this chapter, the 1,1'-biphosphole structure shows an interesting reactivity toward nucleophilic attack in order to functionalize the phosphorus center. This reactivity has been used to make new molecules and offer the opportunity to attach a wide range of substituents to the phosphorus atom in order to tune the properties of the molecules. The fourth chapter deals with the coordination chemistry of the phosphole in order to realize new ortho-metalated complexes. New Ir(III) and Rh(III) complexes have been synthesized and characterized.

Mots clés :

Phospholes	Matériaux électroniques
Semi-conducteurs organiques	Systèmes π -conjugué
Hétérocycles	Matériaux luminescents
Systèmes π étendus	Organic photovoltaic cells