

Assemblages linéaires et cycliques d'unités fluorènes pour l'électronique organique : relations structure-propriétés

Lambert Sicard

► To cite this version:

Lambert Sicard. Assemblages linéaires et cycliques d'unités fluorènes pour l'électronique organique : relations structure-propriétés. Chimie organique. Université de Rennes, 2018. Français. NNT : 2018REN1S066 . tel-02076334

HAL Id: tel-02076334 https://theses.hal.science/tel-02076334

Submitted on 22 Mar 2019

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 DE DOCTORAT DE CHIMIE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1 Comue Université Bretagne Loire

ÉCOLE DOCTORALE N° 596 *Matière, Molécules, Matériaux* Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

Par Lambert SICARD

Assemblages linéaires et cycliques d'unités fluorènes pour l'électronique organique : relations structure-propriétés.

Thèse présentée et soutenue à l'ISCR, le 04/12/2018 Unité de recherche : UMR CNRS 6226

	Rapporteurs avant soutenance :	Composition du Jury :	
Harald BOCK	Directeur de recherche CNRS CRPP, Université de Bordeaux	Clémence ALLAIN	Chargée de recherche CNRS PPSM, ENS-Paris-Saclay
Gilles ULRICH	Directeur de recherche CNRS UNISTRA, Université de Strasbourg	Harald BOCK	Directeur de recherche CNRS CRPP, Université de Bordeaux
		Ludovic FAVEREAU	Chargé de recherche CNRS ISCR, Université de Rennes 1
		Gilles ULRICH	Directeur de recherche CNRS UNISTRA, Université de Strasbourg
		Joëlle RAULT-BERTHELOT	Directeur de recherche CNRS ISCR, Université de Rennes 1
		Cyril PORIEL	Chargé de recherche CNRS ISCR, Université de Rennes 1

- REMERCIEMENTS -

Je souhaite avant tout remercier mon directeur de thèse, Cyril Poriel, de m'avoir confié ce projet, pour son encadrement et sa bienveillance. Je remercie également Joëlle Rault-Berthelot pour son expertise en électrochimie mais aussi pour ses précieux conseils et ses relectures assidues. C'est avec une agréable sérénité que j'ai pu évoluer au sein de leur équipe. Un grand merci à Cassandre pour son aide, ses relectures, et nos belles conversations, scientifiques mais pas seulement. Merci à Jean-David pour tous ces moments passés au labo. Merci aussi à Fabien, qui a su s'intégrer et prendre la relève efficacement.

Je remercie l'ANR (projet *Men In Blue* - CE05-0024) pour son soutien financier qui a rendu mes travaux possibles durant ces trois ans.

Je remercie les personnes extérieures à l'Institut avec qui nous avons collaboré sur ce projet : Urielle Biapo, Denis Tondelier et Bernard Geffroy, de l'École Polytechnique, pour la préparation d'OLEDs ; Rémi Métivier, de l'ENS-Paris-Saclay, pour des mesures photophysiques ; Zuo-quan Jiang, Hong-Cheng Li et Qiang Wang, de l'Université de Soochow, pour leurs travaux sur les dimères de SBF ; Bertrand Donnio et Benoît Heinrich, de l'Université de Strasbourg, pour des études cristallographiques. Merci également à Pierre-Antoine Bouit et Thibault Reynaldo, de l'Institut, pour l'accès à la chromatographie qui a permis d'accélérer la fin de projet.

Je voudrais bien sûr remercier mon jury de thèse d'avoir accepté d'examiner mes travaux et de s'être déplacé pour ma soutenance : Clémence Allain de l'ENS-Paris-Saclay, Harald Bock de l'Université de Bordeaux, Ludovic Favereau de l'Université de Rennes 1, et Gilles Ulrich et l'Université de Strasbourg.

Merci à l'ensemble de l'équipe MaCSE, au 10C comme au 10A, pour son accueil, et en particulier à Olivier pour les analyses de cristaux ; Stéphanie pour sa bonne humeur, ses livraisons et ses mesures de masse ; Serge pour sa gentillesse et sa gestion impeccable de l'équipe ; Jean-François pour son assistance informatique et son apport en câbles divers ; mais aussi à Antoine, Corinne, Dominique, Franck, Frédéric, Gabriel, Huu Tri, Ie-Rang, Marc, Nathalie, Yann LG, Yann LR, pour leur considération et nos échanges. Merci à Christine, Ibrahima, mais aussi à celles et ceux dont je ne connais pas les prénoms...

Je souhaite également remercier certains non-permanents, qui continuent toutefois d'exister. La team de la pause thé : Jean-Dave, Cassandre, Estelle ; la team RU : Asia, Fabien, Flash, Juan-Dabidé, Kiseok, Mathieu, Matis, Maxence, Oriane ; et d'autres avec qui j'ai partagé un bureau : Dong, Hadi, Thomas. Merci au 2JC (one love), par ordre chronologique : Mélissa, Antony, Manon, Johan, Mathilde, Milan, Manel, Lucie, Jijon, Joy, Lucas. Sans oublier Jonesy et le voisin schlag.

Merci à Antony, Clément, Jocelyne, Johanna, Juju, Juliette, Jules, Karim, Lucas, Milan, pour leur venue.

Merci à mes parents, Amanda et André, pour leur amour et leur confiance inconditionnelle en mes choix les plus curieux. Merci d'avoir insufflé à leurs enfants cette quête de liberté. Merci à mes frères, Morgan et Elven, d'exister d'une telle puissance.

Pour finir, je souhaite remercier Laura, d'offrir tant d'humanité dans un monde parfois si sombre.

À Ralph.

J'apporte ma pierre à l'édifice mais ne fait pas carrière. L.V.

- LISTE DES ABRÉVIATIONS -

Α	Accepteur
AcOH	Acide acétique
Al	Aluminium
Ala3	Tris(8-
7.195	hydroxyquinolato)aluminium
ATG	Analyse thermogravimétrique
Bpin	Boron pinacolato
CE	Efficacité lumineuse (cd/A)
CIF	Commission internationale de
CIL	l'éclairage
cod	Cyclooctadiène
CPF	cycloparafluorène
СРР	cycloparaphénylène
CuPc	Phtalocyanine de cuivre
CV	cyclovoltamogramme
D	Donneur
DHIF	Dihydroindénofluorène
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
doof	1,1'-
uppi	Bis(diphenylphosphino)ferrocene
DRX	Diffraction des Rayons X
	Calorimétrie différentielle à
DSC	balayage
EBL	Couche bloqueuse d'électrons
ECS	Électrode au calomel saturée
EIL	Couche d'injection d'électrons
EL	Électroluminescence
EML	Couche émissive
EQE	Efficacité quantique externe
Et	Éthyle
ETL	Couche de transport d'électrons
F	Fluorène
	Bis[2-(4,6-
Firpic	difluorophényl)pyridinato-
	C2,N](picolinato)iridium(III)
	1,4,5,8,9,11-
HATCN	hexaazatriphénylène
	hexacarbonitrile
HBL	Couche de bloqueuse de trous
Hex	Hexyle
HIL	Couche d'injection de trous
НОМО	Orbitale la plus haute occupée
HTL	Couche de transport de trous

IQE	Efficacité quantique interne
ITO	Oxyde d'étain et d'indium
J	Densité de courant (mA/cm ²)
LiF	Fluorure de Lithium
Liq	8-hydroxyquinolinolato-lithium
LPF	Linear parafluorène
LPP	Linear paraphénylène
LUMO	Orbitale la plus basse vacante
mCP	1,3-bis(N-carbazolyl)benzène
Me	Méthyle
N/C	Non communiqué
N/O	Non observé
nbd	Norbornadiène
	N,N'-di(naphtyl)-N,N'-diphényl-
NPB	[1,1'-biphényl]-4,4'-diamine
o-DCB	1,2-dichlorobenzène
	Diode électroluminescente
OLED	organique
PE	Efficacité énergétique (Im/W)
Ph	Phényle
	Diode organique
Pholed	électrophosphorescente
PL	Photoluminescence
Pr	Propyle
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RQ	Rendement quantique
S ₀	État fondamental singulet
S ₁	1er état excité singulet
SBF	Spirobifluorène
T ₁	1er état excité triplet
TARC	1,1-bis[4-[N,N'-di(p-tolyl)amino]-
TAPC	phényl] cyclohexane
тста	4,4',4''-tris(carbazole-9-
ICIA	yl)triphénylamine
THF	Tétrahydrofurane
	1,3,5-tri(m-pyrid-3-yl-
ттрурв	phényl)benzène
торі	2,2,2-(1,3,5-benzènetriyl)tris-[1-
ТРЫ	phényl-1H-benzimidazole]
UV	Ultraviolet
UV-vis	Ultraviolet-visible
Von	Tension de seuil
τ	Durée de vie

- SOMMAIRE -

Introduction générale (1-9)

Chapitre 1 (Revue bibliographique) : conjugaison π des oligomères de phényles linéaires pour l'électronique organique (11–50)

I. Intro	duction de contexte : Diodes électrophosphorescentes14
1) (DLED 14
1.1)	Principe14
1.2)	OLED multicouche14
1.3)	Grandeurs caractéristiques 15
2) H	Photoluminescence
2.1)	Rappels des phénomènes18
2.2)	Grandeurs d'intérêts18
2.3)	Fluorescence et phosphorescence 20
3) I	Diodes organiques électrophosphorescentes21
3.1)	Électroluminescence21
3.2)	Principe22
3.3)	Transferts d'énergie22
3.4)	Couple matrice-dopant24
II. Con	njugaison des oligophénylènes26
1) I	La conjugaison π
1.1)	La liaison double26
1.2)	Phénomène de conjugaison27
1.3)	Modulation de la conjugaison27
2) H	Phénylènes pontés et fluorène29
2.1)	Les paraphénylènes29
2.2)	Fluorène et oligoparafluorènes34
2.3)	Le concept spiro 40
3) H	Position de substitution des oligophénylènes42
3.1) I	Polymères et oligomères de phényles à liens para, méta et ortho42
3.2)	Étude des terphényles44
Bibliogra	phie du chapitre49

Chapitre 2 : Ré	gioisomérie du fluorène et du spirobifluorène (51 – 131)	
I. Ise	omères phényl-fluorènes	54
1) I	ntroduction	54
1.1)	Du biphényle au fluorène	54
1.2)	Phényl-fluorènes	
2) 8	ynthèse	58
2.1)	Analyse rétrosynthétique	58
2.2)	Synthèse de la 1-halogène-fluorénone	58
2.3)	Synthèse des 3-, 4-halogène-fluorénone	60
2.4)	Greffage des phényles pendants	61
2.5)	Réduction des phényl-fluorénones	61
3) H	Propriétés	62
3.1)	Modélisation moléculaire de l'état fondamental (DFT)	62
3.2)	Études électrochimiques	67
3.3)	Spectroscopie d'absorption UV-vis	69
3.4)	Études TD-DFT	73
3.5)	Spectroscopie d'émission	77
3.6)	Bilan des propriétés et conclusion	
II. Is	omères phényl-SBFs	85
1) I	ntroduction	
1.1)	Du fluorène au SBF	
1.2)	Les dérivés phényl-SBFs	
2) 8	Synthèse	
2.1)	Analyse rétrosynthétique	
2.1)	Voie A vers les 2- et 4-Ph-SBF	
2.2)	Tentative d'utilisation de la voie A pour le 1-Ph-SBF	
2.3)	Voie B vers les 1- et 3-Ph-SBF	
3) 8	Spectroscopie RMN	92
3.1)	Méthodologie d'assignation	92
3.2)	Cônes de blindages	92
3.3)	Assignations des spectres ¹ H des quatre isomères du phényl-SBF	93
4) H	Propriétés	97
4.1)	Modélisation moléculaire (DFT)	97
4.2)	Études électrochimiques	
4.3)	Spectroscopie d'absorption UV-vis en solution	
4.4)	Études TD-DFT	

4.5)	Spectroscopie d'émission en solution109
4.6)	Étude photophysique de films minces 114
4.7)	Étude des structures cristallographiques115
4.8)	Études thermiques120
4.9)	Bilan des propriétés et conclusion123
5) II	ncorporation en PhOLEDs125
5.1)	Architecture des dispositifs125
5.2)	Résultats 127
Bibliograp	hie du chapitre130
Chapitre 3 : Ex	ploitation de la position 1 du SBF (133 – 201)
I. Matér	iaux hôtes purs hydrocarbures136
1) II	ntroduction
1.1)	Conception de matériaux hôtes136
1.2)	Limite des architectures à hétéroatomes136
2) N	Iatériaux hôtes PHC136
2.1)	Faisabilité
2.2)	Revue historique
2.3)	Bilan143
II. Din	ières de SBF par la position 1144
1) II	ntroduction144
2) S	ynthèse145
2.1)	Analyse rétrosynthétique145
2.2)	Synthèse du-bromo-9H-fluoren-9-one (1-Br-FO)146
2.3)	Voie B vers le 1,1"-BiSBF 147
2.4)	Voie A vers les 1,2"- , 1,3" , et 1,4"-BiSBF 148
2.5)	Nomenclature149
3) S	pectroscopie RMN151
3.1)	Méthodologie d'assignation151
3.1)	Cônes de blindage151
3.2)	Spectres ¹ H152
3.3)	1,2"-BiSBF
3.4)	1,3"-BiSBF
3.5)	1,1"-BiSBF
3.6)	Cas particulier du 1,4"-BiSBF 161
4) É	tude des propriétés163

4.1)	Modélisation moléculaire	164
4.2)	Études électrochimiques	168
4.3)	Spectroscopie d'absorption UV-vis en solution	171
4.4)	Étude TD-DFT	
4.5)	Spectroscopie d'émission en solution	
4.6)	Étude photophysique de films minces	
4.7)	Étude des structures cristallographiques	184
4.8)	Études thermiques	191
4.9)	Mesures de mobilité des porteurs de charge	
5) I	Incorporation en PhOLEDs	
5.1)	Architecture des dispositifs	
5.2)	Résultats	
III. Étu	ude de 1-aryle-SBFs	
Bibliogra	aphie du chapitre	

Chapitre 4 (Revue bibliographique) : nano-anneaux moléculaires de paraphénylènes (203 – 241)

I. Cyclo	paraphénylènes 205
1) N	Vano-anneau moléculaire 205
1.1)	Introduction 205
1.2)	Contrainte de cycle 205
2) I	Historique des CPPs 207
2.1)	Travaux originels 207
2.2)	Travaux contemporains210
3) I	Propriétés des CPPs216
3.1)	Conjugaison radiale et infinie216
3.2)	Torsion, courbure et conjugaison infinie
3.3)	Photophysique des CPPs 222
3.4)	Autres propriétés 228
II. CP	Ps pontés231
1) I	ntroduction
1.1)	Contexte
1.2)	Historique231
2) I	Les [n]CPFs233
2.1)	Synthèse 234
2.2)	Propriétés

Bibliogra	phie du chapitre	
Chapitre 5 : Ét	ude de nano-anneaux de fluorènes (243 – 287)	
I. Étud	e d'un nouveau [4]CPF	
1) 5	Synthèse	246
1.1)	Méthode employée	
1.2)	Observations	247
2) 8	Spectroscopie RMN	
2.1)	Zone aromatique	
2.2)	Étude en température	250
2.3)	Zone aliphatique	
3)]	Étude de la structure de DRX	253
3.1)	Structure obtenue	253
3.2)	Paramètres structurels	254
4) 1	Modélisation moléculaire	256
4.1)	Contrainte de cycle	256
4.2)	Barrière d'énergie de renversement	256
4.3)	Rationalisation des effets de blindage	
5) 1	Électrochimie	259
5.1)	Oxydation	259
5.2)	Réduction	259
5.3)	Conclusion	
6) l	Photophysique	
6.1)	Étude en solution	
6.2)	Étude en films minces	263
6.3)	Solvatochromisme	264
II. Étu	ude de l'influence de la taille de la chaîne	265
1) 5	Synthèse	265
1.1)	Méthode employée	265
1.2)	Purification	266
2) (Comparaison des [4]CPFs	269
2.1)	Spectroscopie RMN	269
2.1)	Comparaison des structures de DRX	
2.2)	Photophysique	
3)]	Étude préliminaire des [5]CPFs	279
3.1)	Spectroscopie RMN	279

3.2)	Comparaison des structures de DRX	.281
3.1)	Photophysique	284
Bibliogra	phie du chapitre	.287

Conclusions et perspectives (289 – 294)

Annexes (295 – 347)

- INTRODUCTION GÉNÉRALE -

L'électronique organique est un domaine des sciences des matériaux qui porte sur la conception, la synthèse et la caractérisation de polymères, oligomères, et petites molécules organiques présentant des propriétés de conduction électronique. Ce domaine est né, à la fin du XXème siècle, de la découverte de propriétés conductrices d'un polymère dopé de polyacétylène,ⁱⁿ pour progressivement s'ouvrir vers la recherche du caractère semi-conducteur de matériaux organiques.² Ces derniers présentent, vis-à-vis des semi-conducteurs inorganiques traditionnellement utilisés en électronique, de nombreux avantages tels qu'un bas coût, une grande modulation des propriétés *via* l'ingénierie moléculaire, une facilité de mise en forme et une souplesse du matériau final. Depuis sa genèse, l'électronique organique s'est largement diversifiée avec l'émergence de nombreux types d'applications, dérivés des trois applications majeures que constituent les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champ, et les cellules photovoltaïques. Historiquement, c'est la capacité de certains semi-conducteurs organiques à émettre de la lumière sous l'excitation d'un champ électrique (électroluminescence) qui a été le catalyseur du développement de l'électronique organique.³

La première diode électroluminescente organique (OLED pour *Organic Light-Emitting Diode*) est attribuée à Tang et VanSlyke en 1987.⁴ Cependant, c'est la contribution de Burns et Holmes en 1990, avec l'intégration d'un poly(*para*-phénylène vinylène) en tant que couche émissive d'une OLED,⁵ qui initiera véritablement la thématique des polymères π -conjugués électroluminescents. Le phénomène de conjugaison, soit la délocalisation des électrons des orbitales p sur l'ensemble d'un corps dit conjugué (formalisé en représentation de Lewis par l'alternance de simple et double liaisons), est à l'origine des propriétés électroniques des composés organiques. L'extension de la conjugaison réduit l'écart entre les niveaux énergétiques des orbitales frontières (OFs) rendant possible l'injection de charge, et conférant ainsi le caractère semi-conducteur.⁶ De plus, cet écart est directement corrélé à l'énergie libérée par la relaxation des composés électroluminescents. Ces éléments ont été le moteur du développement de très nombreux polymères aux systèmes π étendus dits *low band gap*,ⁱⁱ émetteurs dans la région du visible. Parmi ces polymères, le polyfluorène s'est présenté comme un émetteur bleu efficace,⁷ dépassant les limites de son analogue non ponté, le très étudié polyparaphénylène.⁸

Au fil du développement des matériaux organiques électroluminescents, l'attention s'est déviée des macromolécules vers des édifices discrets tels que les oligomères et les petites molécules, qui offrent un meilleur contrôle des propriétés du matériau résultant. À nouveau, le motif fluorène s'impose comme une brique constitutive essentielle pour la conception de

ⁱ Cette contribution conduira à l'attribution en 2000 du Prix Nobel de chimie aux auteurs Shirakawa, Macdiarmid, et Heeger.

ⁱⁱ Par analogie à la bande de conduction des semi-conducteurs inorganiques, correspondant ici à l'écart énergétique entre OFs.

molécules émissives pour OLEDs.⁹ On commence alors à voir apparaître des méthodologies de contrôle plus précis de la conjugaison, avec la volonté de moduler finement les propriétés électroniques des matériaux.

L'émergence d'un nouveau type de dispositif émissif imaginé par Forrest et Thomson en 1998,¹⁰ la diode organique électrophosphorescenteⁱⁱⁱ (PhOLEDs pour *Phosphorescent OLED*), va encore modifier l'approche dans la conception de semi-conducteurs organiques visà-vis de la conjugaison. Dans une PhOLED, le matériau organique est une matrice hôte dont le rôle est de récolter les charges injectées pour les transférer vers un dopant phosphorescent inorganique qui émet la lumière. Afin d'avoir un transfert d'énergie efficace de la matrice vers le dopant, il est nécessaire cette fois-ci de confiner la conjugaison du matériau organique pour conserver un écart entre niveaux des OFs assez large. Ici aussi, la chimie du fluorène, notamment à travers son homo-association *via* un pont *spiro*, le spirobifluorène, a permis le développement de nombreux matériaux.¹¹

De nombreuses théories et méthodes ont ainsi été développées pour contrôler et moduler la conjugaison au sein de semi-conducteurs organiques. En 2008, Jasti et Bertozzi introduisent les premiers exemples de cycloparaphénylènes,¹² assemblages cycliques d'unités phényles en *para*. Cette contribution marque le lancement du domaine de recherche des nanoanneaux moléculaires (*molecular nano-rings*), objets présentant une conjugaison radiale et infinie, en contraste avec la conjugaison classique des composés linéaires discutés jusqu'alors, plane et finie. Cette nouvelle nature de conjugaison induit des propriétés radicalement différentes des nano-anneaux vis-à-vis de leurs analogues oligomères non cycliques. Notamment, l'augmentation du nombre d'unités, qui induit l'extension de la conjugaison et la contraction de l'écart entre OFs dans les oligomères linéaires, provoque à l'inverse un écartement des niveaux des OFs dans les nano-anneaux. Cette caractéristique s'avère particulièrement intéressante dans la perspective de nano-anneaux en tant que semi-conducteurs, utilisation qui n'en est qu'à ses balbutiements. Notamment, l'association cyclique d'unités fluorènes semble être une voie intéressant à suivre.

Depuis 2005, l'équipe de Joëlle Rault-Berthelot et Cyril Poriel s'est intéressée à des composés dérivés de phénylènes pontés et à leur utilisation comme couche émissive dans des OLEDs bleues performantes.^{13,14} Ensuite, le groupe a fait évoluer la thématique vers les PhOLEDs, par la conception de nouveaux matériaux hôtes pour cette application.¹⁵⁻²⁰ Depuis 2015, avec l'engagement d'une partie des travaux de thèse décrits dans ce manuscrit, l'équipe a intégré comme nouvelle thématique de recherche les nano-anneaux moléculaires, avec

ⁱⁱⁱ Ce concept permet de dépasser la limite de rendement intrinsèque d'une OLED traditionnelle, exploitant uniquement la fluorescence du matériau émissif.

l'ambition de concevoir et étudier de nouveaux exemples à partir de briques essentielles de l'électronique organique.

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit s'inscrivent dans une tentative de faire le lien entre les thématiques déjà développées au sein de l'équipe, notamment la conception de matrices hôtes pour PhOLEDs, et la nouvelle thématique des nano-anneaux moléculaires. Ainsi, nous avons fait le choix de décrire l'étude des relations structure-propriétés d'assemblages linéaires et cycliques d'unités fluorènes, par le prisme de l'électronique organique.

Plan de la thèse

Le manuscrit est composé de deux chapitres bibliographiques (1 et 4) relatifs aux deux thématiques abordées, et trois chapitres concernant nos travaux.



SCHÉMA 1. REPRÉSENTATION DU [N]-PARAPHÉNYLÈNE (a), [N]-PARAFLUORÈNE (b), ET DU SPIROBIFLUORÈNE (c).

Le premier chapitre, basé sur la littérature scientifique, permettra tout d'abord d'introduire plus en détail le contexte des PhOLEDs et les concepts mis en jeu. Ensuite, après un rappel théorique sur le phénomène de conjugaison, nous nous intéresserons à sa modulation dans des oligomères de paraphénylènes (Schéma 1, a) et leurs analogues pontés fluorènes (b). Finalement, après avoir présenté l'architecture spirobifluorène (SBF, c), centrale dans nos travaux, nous aborderons l'influence de la position de substitution du biphényle sur la conjugaison et les propriétés, à travers l'étude des trois isomères du terphényle (Schéma 2). En tant qu'analogues non pontés des phényl-fluorènes, ils constituent en effet une bonne référence pour engager la présentation de nos travaux dans le chapitre 2.



Le chapitre 2 constitue une étude de rationalisation de l'effet de la substitution du fluorène et du SBF. Nous nous sommes pour cela attachés à synthétiser et étudier deux familles de composés modèles dérivés de ces architectures (Schéma 3) : quatre isomères de position fluorènes chacun substitué par une unité phényle sur la position 1, 2, 3, et 4, et leurs quatre analogues SBF (au pont substitué par un second fluorène). Nous montrerons ainsi que la régioisomérie est une approche intéressante pour le design moléculaire de matériaux pour l'électronique organique. De plus, ces travaux présentent le premier exemple d'un SBF substitué en position 1. À l'aide de nos analyses et de l'intégration des dérivés SBFs éligibles comme matrices hôtes en PhOLEDs bleues, nous allons montrer que cette position de substitution, jamais exploitée jusqu'à nos travaux, s'avère prometteuse pour l'électronique organique.



SCHÉMA 3. REPRÉSENTATION DU FLUORÈNE, DU SBF, ET DE LEURS QUATRE ISOMÈRES DE POSITION RESPECTIFS PHÉNYL-FLUORÈNES ET PHÉNYL-SBFS ÉTUDIÉS DANS LE CHAPITRE 2.

Le chapitre 3 présente justement nos travaux concernant l'exploitation de la position 1 du SBF. Dans la perspective de développer des matrices hôtes pour PhOLEDs efficaces, nous nous sommes penchés sur la synthèse d'une série de quatre dimères de SBF liés par la position 1 d'un premier SBF et par la position 1, 2, 3 ou 4 d'un second SBF (Schéma 4). Après une introduction à la classe des matériaux hôtes purs hydrocarbures, nous présenterons l'étude approfondie de la série des quatre dimères, menée avec la volonté d'élucider au maximum leurs relations structure-propriétés, pour terminer par leur intégration en PhOLEDs bleues.



SCHÉMA 4. REPRÉSENTATION DES QUATRE DIMÈRES DE SBF ÉTUDIÉS DANS LE CHAPITRE 3.

Le chapitre 4 constitue une introduction bibliographique au domaine des nanoanneaux moléculaires, à travers leurs premiers représentants : les CPPs (Schéma 5). Nous dresserons leur historique, de leur conceptualisation jusqu'à leur synthèse, pour ensuite aborder en détail leurs propriétés et les tentatives de rationalisation de celles-ci vis-à-vis de la structure moléculaire de ces anneaux. Nous finirons par présenter les quelques exemples de cycloparafluorènes (CPFs), analogues pontés des CPPs, qui serviront d'éléments de comparaison dans nos études présentées dans le chapitre 5.



Le chapitre 5 abordera nos travaux relatifs à la thématique des nano-anneaux. Nous présenterons la synthèse et l'étude de quatre nouveaux CPFs (Schéma 6), dont les deux premiers exemples d'anneaux à cinq unités fluorènes [5]CPFs. Après avoir proposé une rationalisation des propriétés de notre premier CPF, nous nous intéresserons à l'influence de la taille des chaînes alkyles portées par les ponts à travers la comparaison de plusieurs [4]CPFs. Finalement, nous présenterons nos premières analyses sur les propriétés des [5]CPFs, notamment en comparant les [4]CPF et [5]CPF à chaînes butyles.



$$\label{eq:R} \begin{split} \mathsf{R} &= \mathsf{C_2H_{5,}} \ \mathsf{C_4H_{9,}} \ \mathsf{C_6H_{13}} \\ \text{Schéma 6. Représentation des [4]CPFs (gauche) et [5]CPFs (droite) présentés dans le chapitre 5. \end{split}$$

Contributions scientifiques

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

- L. Sicard, C. Quinton, J.-D. Peltier, D. Tondelier, B. Geffroy, U. Biapo, R. Métivier, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7719 (cf. chapitre 2).
- L. Sicard, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *ChemPlusChem* 2018, 83, 874 (cf. chapitre 5 I.).

Deux articles supplémentaires ont été rédigés :

- L. Sicard, H.-C. Li, Q. Wang, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, L.-S. Liao, Z.-Q. Jiang, C. Poriel. C1-Linked Spirobifluorene Dimers: Pure Hydrocarbon Hosts for High Performance Blue Phosphorescent OLEDs (cf. chapitre 3 II.). Accepté dans *Angewandte Chemie*.
- L. Sicard, C. Quinton, F. Lucas, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Poriel. 1-Carbazolyl Spirobifluorene Synthesis, structural, electrochemical and photophysical properties (cf. chapitre 3 III.) Soumis à *Journal of Materials Chemistry C*.

Trois autres contributions devraient voir le jour sous forme de publications :

- Un article portant sur l'étude d'une famille de 1-aryle-spirobifluorènes (cf. chapitre 3 III.)
- Un article sur la modulation des propriétés des tétracycloparafluorènes ([4]CPFs) par la modification des chaînes alkyles portées par les ponts (cf. chapitre 5 II.2).
- Un article décrivant le premier exemple d'un pentacycloparafluorène ([5]CPF) (cf. chapitre 5 II.3).

D'autres travaux réalisés au cours de ce doctorat, portant sur la synthèse et l'étude de composés donneurs/accepteurs basés sur l'architecture *spiro*, ne seront pas développés dans ce manuscrit. Cette thématique a pour l'heure fait l'objet d'une publication :

C. Quinton, L. Sicard, N. Vanthuyne, O. Jeannin, C. Poriel, Adv. Funct. Mater. 2018, 28, 1803140.

Enfin, les travaux sur les CPFs ont aidé à une autre publication, en cours de rédaction :

• F. Lucas, L. Sicard, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, E. Jacques, C. Quinton, C. Poriel. [4]cyclocarbazole : Electronic and charge transport properties.

Deux communications orales ont été présentées durant ce doctorat :

- Spirobifluorene Regioisomerism: A Structure–Property Relationship Study, Workshop Molecular Technology, Strasbourg (28-30 Juin 2017).
- Régioisomérie de Spirobifluorène : étude structure-propriétés pour application en OLED phosphorescente bleue, SPIC 2017, Limoges (16-20 Octobre 2017).

Références

(1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 578.

(2) Hall, N. Chem. Commun. 2003, 1.

(3) Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897.

(4) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Appl. Phys. Lett. **1987**, *51*, 913.

(5) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.

(6) Scherf, U.; Müllen, K. Synthesis **1992**, 1992, 23.

(7) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 798.

(8) Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. Adv. Mater. 1992, 4, 36.

(9) Wong, K.-T.; Chien, Y.-Y.; Chen, R.-T.; Wang, C.-F.; Lin, Y.-T.; Chiang, H.-H.; Hsieh, P.-Y.; Wu, C.-C.; Chou, C. H.; Su, Y. O.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11576.

(10) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.

(11) Pudzich, R.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. In *Emissive Materials Nanomaterials*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006, p 83.

(12) Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646.

(13) Poriel, C.; Cocherel, N.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Jeannin, O. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12631.

(14) Thirion, D.; Romain, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. J. Mater. Chem. 2012, 22, 7149.

(15) Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11703.

(16) Thiery, S.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6337.

(17) Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriel, C. J. Mater. Chem. C **2014**, *2*, 4156.

(18) Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. J. Phys. Chem. C **2015**, *119*, 5790.

(19) Thiery, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacques, E.; Robin, M.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4682.

(20) Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1176.

- CHAPITRE 1-REVUE BIBLIOGRAPHIQUE : CONJUGAISON Π DES OLIGOMÈRES DE PHÉNYLES LINÉAIRES POUR L'ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le domaine des semi-conducteurs pour l'électronique organique. Plus particulièrement, nous prenons comme point de départ l'ingénierie moléculaire de matériaux π -conjugués pour diode organique électrophosphorescente (PhOLED pour *Phosphorescent Organic Light Emitting Diode*) afin de nous intéresser à la modulation de la conjugaison dans une famille de composés : les oligomères de phényles et plus spécifiquement leurs dérivés pontés : les fluorènes.

Dans ce chapitre, il s'agira dans un premier temps d'introduire le contexte des PhOLEDs et de présenter les concepts mis en jeu. Ensuite, après un rappel théorique sur le phénomène de conjugaison (la délocalisation des électrons π), nous nous intéresserons à sa modulation dans des dérivés de paraphénylènes et de fluorènes. Finalement, après avoir présenté l'architecture spirobifluorène (SBF), centrale dans nos travaux, nous aborderons l'influence de la position de substitution du biphényle sur la conjugaison et les propriétés, à travers l'étude des trois isomères du terphényle. En tant qu'analogues non pontés des phénylfluorènes, ils constituent une bonne référence pour engager la présentation de nos travaux.

Le chapitre suivant concernera nos recherches qui portent sur l'isomérie de position du fluorène et du SBF, avec la perspective de design de matériaux performants pour PhOLEDs.

TABLE DES MATIÈRES

I.	Intr	oduction de contexte : Diodes électrophosphorescentes14
1	l)	OLED14
	1.1)	Principe14
	1.2)	OLED multicouche14
	1.3)	Grandeurs caractéristiques 15
2	2)	Photoluminescence
	2.1)	Rappels des phénomènes18
	2.2) Grandeurs d'intérêts18
	2.3) Fluorescence et phosphorescence 20
	3)	Diodes organiques électrophosphorescentes21
	3.1)	Électroluminescence21
	3.2) Principe22
	3.3) Transferts d'énergie22
	3.4) Couple matrice-dopant24
II.	C	onjugaison des oligophénylènes26
1	1)	La conjugaison π
	1.1)	La liaison double26
	1.2)	Phénomène de conjugaison27
	1.3)	Modulation de la conjugaison27
2	2)	Phénylènes pontés et fluorène29
	2.1)	Les paraphénylènes29
	2.2) Fluorène et oligoparafluorènes34

2.3) Le concept spiro	40
3) Position de substitution des oligophénylènes	42
3.1) Polymères et oligomères de phényles à liens para, méta et ortho	42
3.2) Étude des terphényles	44
Bibliographie du chapitre	49

I. Introduction de contexte : Diodes électrophosphorescentes

1) OLED

1.1) Principe



FIGURE 1. REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D'UNE OLED MONOCOUCHE.

L'OLED (*Organic Light Emitting Diode*) constitue l'une des principales applications développées en électronique organique. Il s'agit d'un dispositif capable d'émettre de la lumière *via* l'application d'une différence de potentiel à ses électrodes. Dans sa version la plus simple (Figure 1), une couche émissive est positionnée entre une cathode métallique et une anode transparente (typiquement un traitement à l'oxyde d'étain-indium sur verre en substrat rigide ou sur téréphtalate de polyéthylène en substrat souple). Lorsqu'une tension est appliquée, des électrons (*via* la cathode dans l'orbitale moléculaire la plus base vacante LUMO) et des trous (*via* l'anode dans l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO) sont injectés de part et d'autre de la couche émissive. Sous l'effet de la tension, ces charges migrent puis se recombinent en exciton (une paire électron-trou) qui lui-même émet un photon par relaxation radiative.

1.2)OLED multicouche

Le besoin d'améliorer les performances a poussé l'ingénierie de dispositif vers des architectures plus complexes en ajoutant des couches moléculaires supplémentaires entre les électrodes. Ainsi, on peut trouver dans un dispositif multicouche (Figure 2) :

- des couches de transports d'électrons ou de trous permettant une meilleure mobilité des porteurs de charges,
- des couches de blocage d'électrons ou de trous permettant d'éviter la fuite de charges vers les électrodes,
- des couches injectrices d'électrons ou de trous permettant de faciliter le passage des charges des électrodes aux couches de transports.



FIGURE 2. REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D'UNE OLED MULTICOUCHE.

1.3) Grandeurs caractéristiques

Les OLEDs et les phénomènes liés à l'électroluminescence sont caractérisés par différentes grandeurs.

Le lumen (lm), qui mesure le **flux lumineux**, calibré par la détection de l'œil humain.

Le candela (cd), qui mesure **l'intensité lumineuse** en lumen/stéradian, anciennement défini par l'émission d'une bougie.

La **luminance** (L en cd/m^2), qui est le rapport de l'émission de la diode par sa surface.

La **densité de courant** (J en mA/cm²), qui est le rapport du courant injecté par la surface de la diode.

L'efficacité lumineuse en courant (CE, *luminous Current Efficiency* en cd/A), qui est le rapport de l'émission par le courant, ou de façon expérimentale le rapport de la luminance par la densité de courant (J en mA/cm²) : CE = L/J.

L'efficacité énergétique (PE, *luminous Power Efficiency* en lm/W), qui, à l'inverse de l'efficacité lumineuse, tient compte de la tension appliquée au dispositif : $PE = LE.\pi/V$.

En plus de ces grandeurs, les dispositifs sont décrits par différentes caractéristiques permettant de rendre compte de leurs propriétés :

La **tension de seuil** (V_{on}), qui est la tension à partir de laquelle la diode émet de la lumière, souvent mesurée à $L = 1 \text{ cd/m}^2$. Elle témoigne de l'efficacité de l'injection des charges.

L'efficacité quantique interne (IQE, Internal Quantum Efficiency, η_{int}), définie par l'équation :

 $\eta_{int} = \frac{N_{photons\, \acute{emis\, par\, l'EML}}}{N_{charges\, inject\acute{es}}} = \beta . \rho . \eta_{PL},$ où β représente le rendement de recombinaison c'est-àdire le rendement de formation des excitons. ρ représente la proportion d'excitons pouvant émettre de la lumière (0.25 pour les émetteurs fluorescents et 1 pour les phosphorescents). Et η_{PL} est le rendement quantique de luminescence du chromophore, ce qui suppose qu'il n'y a qu'un émetteur dans l'OLED. Cet IQE est plus un indice théorique qu'une véritable valeur, il ne peut pas être mesuré.

L'efficacité quantique externe (EQE, *External Quantum Efficiency*, η_{ext}), définie par rapport à l'IQE *via* l'équation suivante :

 $\eta_{ext} = \eta_{opt} \cdot \eta_{int}$, Où η_{opt} représente le rendement optique, soit la proportion des photons émis qui sortent de la diode. Ce paramètre évolue grandement en fonction de la structure du dispositif et de l'indice de réfraction (n) des couches constituantes.



FIGURE 3. PRINCIPE DU RENDEMENT OPTIQUE η_{opt} .

Ainsi un rayonnement émis dans la couche émissive sera réfracté et réfléchi plusieurs fois avant d'atteindre l'extérieur de la diode (Figure 3). Dans un cas simple on a : $\eta_{opt} = \frac{1}{2n^2}$, soit 20 % dans le cas du verre (n = 1.5). L'EQE peut être mesuré directement en faisant le rapport des photons mesurés par les charges consommées, c'est une valeur qui ne prend pas en compte la sensibilité de l'œil humain.

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



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

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

I(λ) étant l'intensité de l'émission à la longueur d'onde λ . Ces trois coordonnées (X, Y, et Z) sont ensuite normalisées (x, y, et z respectivement) de sorte que x + y + z = 1. Le système de coordonnées CIE le plus utilisé est le (x,y,Y), dans lequel x et y renseignent sur le chromacité et Y renseigne sur la luminance, \bar{y} étant l'efficacité lumineuse spectrale de l'œil humain.

La couche émissive d'une OLED est composée d'un matériau luminescent : il est capable d'émettre de la lumière en se relaxant. On parle de photoluminescence lorsque l'excitation provient de l'absorption de photons et d'électroluminescence lorsqu'elle provient de l'application un champ électrique.

2) Photoluminescence





FIGURE 5. DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE DE TYPE JABLONSKI-PERRIN.

Quand une molécule absorbe de l'énergie (flèches bleues, Figure 5), elle passe de son état fondamental singulet (S_o) à un état excité singulet. La molécule peut ensuite perdre de l'énergie en se réarrangeant dans une géométrie plus stable par relaxation vibrationnelle (flèches noires) ou conversion interne (flèche mauve). Elle peut retourner à son état fondamental par :

- un processus non radiatif de conversion interne ou externe (flèche mauve):
 l'énergie est perdue sous forme de chaleur,
- émission d'un photon : on parle de fluorescence (flèches vertes).

Enfin, l'état excité singulet (S_1) peut être également converti en état excité triplet (T_1) par croisement inter-systèmes (flèche rose, Figure 5). Là encore à partir de cet état excité triplet (T_1) , le retour à l'état fondamental peut se faire de manière non radiative ou par émission d'un photon, on parle alors de phosphorescence (flèches rouges).

2.2) Grandeurs d'intérêts

Lorsqu'une molécule passe dans son premier état excité singulet (S_1) , on considère qu'un électron passe de la HOMO à la LUMO. L'écart HOMO/LUMO, appelé *gap* ou écart énergétique, est une caractéristique de la molécule qui peut être estimée de différentes manières (optique, électrochimique ou par spectrométrie photoélectronique UV). Nous reviendrons dans le chapitre 2 sur la caractérisation électrochimique. De manière optique, ce *gap* est estimé par observation des transitions électroniques HOMO-LUMO, c'est-à-dire par la transition d'absorption de plus faible énergie ou par la transition d'émission de plus haute énergie. Cependant, ces deux méthodes conduisent rarement à des valeurs identiques étant données les pertes d'énergie induites par relaxation vibrationnelle. Cette divergence est quantifiée par le déplacement de Stokes qui correspond à la différence (aux *maxima* d'absorption et d'émission) entre l'énergie absorbée et l'énergie émise. Il est traditionnellement exprimé en cm⁻¹. Pour plus de clarté, nous ferons référence au *déplacement de Stokes* en considérant l'écart entre le maximum de la dernière bande d'absorption et le maximum de la bande d'émission principale, déterminé directement en longueur d'onde (nm).

Une autre valeur intrinsèque à la molécule est son rendement quantique (RQ_f, Φ_f), c'est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Celui-ci rend compte des phénomènes de conversion interne. En effet une molécule n'est jamais totalement luminescente : une certaine proportion des états excités fera de la conversion interne et le reste conduira à de la luminescence. Le rendement quantique renseigne sur le pourcentage d'états excités conduisant à l'émission d'un photon. D'un point de vue expérimental, cette caractéristique moléculaire est typiquement déterminée par comparaison à des références choisies en fonction de leur longueur d'émission : le sulfate de quinine (55 %, 380-580 nm), la fluorescéine (95 %, 490-620 nm) ou la rhodamine 6G (94 %, 510-700 nm) sont les références les plus utilisées.¹ Il existe également un dispositif, appelé *sphère d'intégration*, ayant la caractéristique réfléchir la totalité de la lumière entrée vers la sortie, qui permet de mesurer des rendements quantiques absolus.

2.3) Fluorescence et phosphorescence

Il est possible de distinguer expérimentalement la fluorescence de la phosphorescence. Du fait du passage par deux états excités différents (singulet et triplet) la molécule phosphorescente perd plus d'énergie en réorganisation, elle présente donc toujours un déplacement de Stokes plus grand que celui des molécules fluorescentes pour lesquelles il peut même être nul.

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, donc \ ``at = \tau, A(\tau) = A_0 e^{-1} \approx A_0 \times 0,37$$

ÉQUATION 1. LOI EXPONENTIELLE DU DÉCLIN DE LUMINESCENCE ET DÉFINITION DE LA DURÉE DE VIE (τ). I EST L'INTENSITÉ DE LUMINESCENCE.

D'autre part la fluorescence est un phénomène rapide ; la durée de vie (τ), qui exprime la durée nécessaire à la disparition de 63 % (Équation 2) des états excités, est inférieure à la microseconde dans le cas de la fluorescence. Le croisement inter-systèmes et la phosphorescence sont des transitions présentant une inversion de spin, ce sont donc des transitions interdites possédant de très faibles probabilités de se produire. De ce fait, la durée de vie de la phosphorescence est beaucoup plus grande, de quelques microsecondes à quelques heures. Enfin, la probabilité d'observer ces transitions augmente dans les systèmes possédant des atomes à fort couplage spin-orbite.² Dans ces éléments, il existe un couplage entre le moment magnétique orbitalaire et le moment magnétique de spin qui augmente la probabilité des transitions entre états de spin différents. D'un point de vue structural, ce paramètre augmente proportionnellement à Z⁴ (Z étant le numéro atomique). La phosphorescence est donc le plus souvent observée dans des complexes organométalliques à base de métaux de transition (Ir, Pt, Ru, etc.).

3) Diodes organiques électrophosphorescentes

3.1) Électroluminescence

Dans une OLED, les molécules sont excitées par le champ électrique. Un électron est retiré de la HOMO à l'anode et un électron est injecté dans la LUMO à la cathode. Après migration, ces charges peuvent se recombiner et former un exciton, c'est-à-dire une molécule à l'état excité. Du fait de la décorrélation des électrons, on observe une distribution statistique entre les états triplets et singulets. Ainsi du fait du ratio 1/3 entre les états singulets et triplets, les électrons vont peupler 25 % d'états singulets et 75 % d'états triplets dans la zone de recombinaison des excitons.

Dans le cas de la molécule fluorescente, une partie des états excités singulets conduisent à de la fluorescence et la totalité des états excités triplets sont perdus en conversion interne du fait de la nature interdite de la transition $T_1 \rightarrow S_0$. Nous avons donc un rendement maximal d'émission théorique, aussi appelé efficacité quantique interne (IQE) de 25 %.

Pour une molécule phosphorescente, les états singulets sont convertis par croisement inter-systèmes en états triplets, et ceux-ci, en plus des 75 % d'états triplets restants conduisent à de la phosphorescence. Dans ce cas, l'IQE théorique est de 100 %.

L'utilisation de molécules phosphorescentes dans les OLEDs semble donc intéressante en vue de maximiser leur rendement. Néanmoins, la préparation d'OLEDs constituées exclusivement de molécules phosphorescentes conduit à une très faible émission.³ En effet, lorsqu'il existe une forte population d'excitons triplets, un phénomène d'annihilation triplettriplet peut avoir lieu (Figure 6). Ce processus consiste en un transfert d'énergie entre deux molécules excitées à leur état T₁. Un donneur (D) transfère son énergie vers un accepteur (A), induisant le retour de D vers son état fondamental et la promotion de A vers un état excité supérieur. Par la suite a lieu un croisement inter-systèmes au sein de A.⁴ Au bilan, un état excité sur deux est désactivé.



FIGURE 6. ANNIHILATION TRIPLET-TRIPLET. *: EXCITÉ; D: DONNEUR; A: ACCEPTEUR.4

Le même phénomène peut apparaitre *via* une interaction triplet-polaron, un polaron désignant une molécule chargée et son voisinage qui se retrouve polarisé.^{5,6} Dans les systèmes où l'on rencontre une forte concentration d'excitons et de polarons, une désactivation de ces états excités est donc également possible (Figure 7).⁷



FIGURE 7. DÉSACTIVATION DES ÉTATS EXCITÉS TRIPLETS PAR INTERACTION AVEC UN POLARON.7

3.2) Principe

Afin de s'approcher d'un IQE théorique de 100 % tout en s'affranchissant des phénomènes de neutralisation des états excités décrits, une architecture matrice organique - dopant phosphorescent a été imaginée par les équipes de Forrest et Thomson en 1998.⁸ Les dispositifs à couche active conçue selon cette architecture sont appelés *Phosphorescent OLEDs* (PhOLEDs). Ce système matrice-dopant consiste à disperser quelques pourcents de complexe phosphorescent (dopant) dans la couche émissive composée d'une molécule organique (matrice). Les molécules voisines du complexe phosphorescent sont des molécules organiques, ce qui supprime les interactions destructives entre complexes mais crée de nouvelles interactions entre la matrice et le dopant. Lorsque la matrice hôte et le dopant sont bien adaptés, l'énergie injectée dans l'hôte organique est transférée vers l'état T₁ émissif du dopant phosphorescent qui émet alors de la lumière.

3.3) Transferts d'énergie

Il existe deux types de transfert d'énergie entre un exciton et une molécule dans son état fondamental (Figure 8). Lors d'un transfert d'énergie Förster, l'exciton retourne à son état fondamental en transférant son énergie à une molécule proche qui passe à son tour à l'état excité. Ce type de transfert obéit aux mêmes règles qu'une transition électronique, les transferts d'énergies entre des configurations électroniques d'états de spin différent sont donc interdits (principe d'exclusion de Pauli)⁹. Le transfert d'énergie Dexter s'apparente à un transfert d'électrons, l'exciton et une molécule vont s'échanger un électron de la LUMO et un électron de la HOMO. Ce transfert conserve donc le spin de l'exciton, les transferts singuletsingulet et triplet-triplet sont donc possibles. Enfin, le transfert Förster décroit avec la distance entre les deux espèces (D) comme 1/D⁶, et le transfert Dexter décroit comme e^{-D}. Ceci implique que le transfert Dexter décroit plus rapidement que le Förster, et qu'il nécessite un recouvrement entre les deux molécules. Pour conclure, les transferts singulet-singulet se font à courte distance par un transfert Förster et les transferts triplet-triplet se font par contact par un transfert Dexter.



FIGURE 8. TRANSFERTS D'ÉNERGIE FÖRSTER ET DEXTER (REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE).

Afin d'optimiser ces transferts, les différents niveaux d'énergie doivent être adaptés aux molécules choisies. Pour observer un transfert, les deux niveaux concernés doivent être proches en énergie. Avec une différence d'énergie de l'ordre de 0.2 eV,⁸ il est possible d'avoir un transfert exothermique total dans lequel l'exciton de la matrice va transférer son énergie vers le complexe de façon non réversible. En effet, si les deux états sont proches, on peut observer un transfert inverse du dopant vers la matrice et la multiplication de ces transferts conduit à une perte d'énergie.



MATRICE DOPANT

FIGURE 9. CASCADE D'ÉNERGIE DANS UN SYSTÈME MATRICE/DOPANT.

Dans une PhOLED, les excitons singulets et triplets vont être générés dans une couche mixte composée de la matrice et du dopant (Figure 9). Dans la matrice, les excitons singulets et triplets vont être transférés vers le dopant par transfert Förster (flèche orange) et Dexter (flèches jaunes). Les excitons singulets du dopant peuvent être convertis en excitons triplets (par croisement inter-systèmes, flèche rose) qui conduiront à de la phosphorescence (flèche
rouge). Ainsi l'architecture matrice-dopant conserve un rendement théorique de 100 % tout en s'affranchissant des phénomènes d'annihilation triplet-triplet.



3.4) Couple matrice-dopant

FIGURE 10. REPRÉSENTATION DES NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES REQUIS POUR PRODUIRE LA LUMIÈRE VISIBLE.

Afin d'obtenir les meilleures performances possibles, il faut bien choisir le couple matrice/dopant. En effet, il est capital que les niveaux d'énergie des états singulets (E_s) et triplet (E_T) de la matrice soit supérieurs à ceux du dopant afin que le transfert d'énergie matrice vers dopant soit total. Typiquement, afin d'optimiser le transfert S_1 - S_1 , les niveaux de la HOMO et LUMO de la matrice englobent ceux du dopant (LUMO du dopant plus basse que celle de la matrice et HOMO du dopant plus haute que celle de la matrice). Cependant, il ne s'agit pas d'une condition *sine qua non* : il sera parfois plus important de faire correspondre les niveaux des OFs avec les couches avoisinantes pour obtenir des dispositifs performants.¹⁰ Enfin, le choix du dopant va directement influencer la longueur d'onde d'émission, étant donné que c'est à partir de son niveau triplet que la lumière sera émise (Figure 10). Pour les applications d'éclairage ou d'affichage, on cherchera à reproduire les trois couleurs principales qui composent la lumière visible : le rouge, le vert et le bleu. Il est important de noter qu'il existe un enjeu particulier de recherche autour des OLEDs bleues et particulièrement dans les PhOLEDs, du fait de la difficulté d'obtenir des dispositifs performants et stables en comparaison aux dispositifs rouges et verts.

Une grande partie de l'attention de la communauté scientifique investie dans les PhOLEDs porte sur le design moléculaire de la matrice hôte. En effet, du fait qu'elle constitue la grande majorité de la couche émissive, elle joue un rôle clé vis-à-vis des propriétés et performances du dispositif. La matrice hôte doit avoir des caractéristiques proches de celles des molécules utilisées en OLED, c'est-à-dire :

- Posséder une bonne mobilité d'électrons et de trous, afin de permettre aux excitons de se recombiner au centre de la couche émissive et ainsi de maximiser l'émission de la diode.
- Un écart HOMO-LUMO relativement grand : en pratique il faut que les niveaux énergétiques soient proches de ceux des couches avoisinantes (soit la LUMO du transporteur d'électrons et la HOMO du transporteur de trous).
- Avoir une bonne stabilité thermique, la température de fonctionnement d'une diode pouvant atteindre 80 °C,¹¹ il est nécessaire d'avoir une haute température de décomposition du matériau (T_d). Il faut également, pour que la morphologie des couches reste intacte, que le matériau ne subisse pas de transition vitreuse dans la gamme de température de fonctionnement de la diode.

À ces critères viennent s'ajouter ceux du système matrice-dopant à savoir que les énergies des états excités singulet et triplet de la matrice doivent être supérieures à celles du dopant. Dans le cas des états excités singulets on parle de recouvrement spectral. C'est-à-dire que si l'énergie de l'état excité singulet de la matrice est supérieure à celle du dopant, on observe expérimentalement un recouvrement des spectres d'émission de la matrice et d'absorption du dopant.

Les matériaux qui vont constituer de bons candidats pour remplir ces critères sont les molécules π -conjuguées. Ainsi, le concept de conjugaison et sa modulation se révèle central dans le design moléculaire de matrices hôtes pour PhOLEDs. Nous allons donc nous intéresser plus précisément à la conjugaison et à son influence sur les propriétés électroniques des molécules dans la perspective de l'application visée.

II. Conjugaison des oligophénylènes

1) La conjugaison π

1.1)La liaison double

L'atome de carbone possède la configuration électronique suivante à l'état fondamental : $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, soit :

$$C \quad \frac{\uparrow\downarrow}{1s} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{2s} \quad \frac{\uparrow}{2p_x} \quad \frac{\uparrow}{2p_y} \quad \frac{\uparrow}{2p_z}$$

Lorsqu'il est engagé dans un édifice moléculaire où l'orbitale atomique (OA) 2s s'hybride avec chacune des trois orbitales $2p (2p_x, 2p_y, 2p_z)$, celle-ci devient donc : $(1s)^2 (sp_3)^4$. Dans ce cas-là, le matériau correspondant est un isolant (ex : diamant).

Dans un système π , la combinaison des orbitales se limite à l'orbitale 2s et deux orbitales 2p (2p_x, 2p_y), donnant lieu à trois nouvelles orbitales hybrides sp² tandis qu'une orbitale 2p_z subsiste (Figure 11). Sa configuration est ainsi :

$$C \quad \frac{\uparrow\downarrow}{1s} \quad \frac{\uparrow}{sp^2} \quad \frac{\uparrow}{sp^2} \quad \frac{\uparrow}{sp^2} \quad \frac{\uparrow}{2p_z}$$



FIGURE 11. REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES ORBITALES D'UN CARBONE SP².

Chaque orbitale sp² pointe vers l'atome voisin et forme une liaison covalente σ , dont les électrons sont peu mobiles. Ces liaisons constituent le squelette plan saturé de la molécule. L'orbitale 2p_z est perpendiculaire au plan des OA sp². Les OA 2p_z, orientées parallèlement et contenant chacune un électron non apparié, se recouvrent latéralement entre voisines, créant une orbitale moléculaire (OM) liante π remplie et une OM anti-liante π^* vide en plus des OM σ issues du recouvrement des orbitales sp² : il s'agit d'une liaison double. Ceci peut être visualisé aisément avec le système π le plus simple : l'éthylène (Figure 12).





FIGURE 12. REPRÉSENTATION ORBITALAIRE D'UNE MOLÉCULE D'ÉTHYLÈNE (GAUCHE) ET SON DIAGRAMME MOLÉCULAIRE PARTIEL (DROITE).

Lorsqu'il y a plus de deux atomes de carbone adjacents hybridés sp², chaque orbitale $2p_z$ se recouvre symétriquement avec ses deux voisines et les électrons π correspondants ne peuvent être assignés à un atome en particulier : c'est le phénomène de conjugaison. Ces derniers sont délocalisés sur l'ensemble du recouvrement orbitalaire. Cette délocalisation entraîne une stabilisation énergétique (énergie de résonance).

1.3) Modulation de la conjugaison

En augmentant le nombre d'atomes de carbones hybridés sp² dans une structure, le nombre d'OM grandit et l'écart entre les niveaux π et π^* se réduit (Figure 13). Ces orbitales sont si proches en énergie qu'elles deviennent indiscernables les unes des autres. Elles constituent alors des bandes d'énergie appelées bande de conduction (π^*) et bande de valence (π). La HOMO et la LUMO jouent un rôle particulier car elles sont associées respectivement au potentiel d'oxydation et à l'affinité électronique du composé. La différence entre ces deux niveaux, appelée écart énergétique, *gap*, *band gap* ou bande interdite (par analogie aux semiconducteurs inorganiques), dépend de plusieurs facteurs, soit :

- la résonance aromatique,
- les effets électroniques des substituants,
- la longueur du système conjugué,
- la planéité du système,
- les interactions intermoléculaires.



La conjugaison est donc un principe central qui régit les niveaux énergétiques des molécules et donc leurs propriétés électroniques. Ainsi, les niveaux d'énergie des états excités seront affectés au même titre que les niveaux HOMO et LUMO (voir Figure 14). Cependant, et comme nous le verrons plus tard, les tendances de modification s'avèrent non triviales et difficiles à anticiper. Il s'agira donc par la suite de s'intéresser à la modulation de la conjugaison *via* l'ingénierie moléculaire et aux conséquences sur les propriétés d'intérêt pour notre application (niveaux HOMO/LUMO, S₁, T₁...) à travers des études électrochimiques et photophysiques, rationalisées par la modélisation moléculaire.



Figure 14. Comparaison d'un diagramme HOMO-LUMO et d'une description en états énergétiques.¹² La configuration Π^2 donne l'état S_0 tandis que la configuration $\Pi^1\Pi^{*2}$ donne quatre états excités différents : un état singulet S1 et un état triplet T_1 constitué de trois composantes. Les interactions électron-électron induisent une séparation $\Delta E(S_1-T_1)$.

2) Phénylènes pontés et fluorène



Les polymères à base de phénylène ont représenté la première classe importante de matériaux π -conjugués. Le plus étudié fut le poly(para-phénylène) (PPP, Schéma 1a). Les PPPs s'avèrent être en effet d'excellents conducteurs organiques une fois dopés.¹³ Des recherches se sont également déployées vers leur application en couche active pour OLED. En effet, ils ont, du fait de leur écart énergétique adapté, l'intérêt d'être de potentiels émetteur bleus.¹⁴ En revanche, ces composés présentent un certain nombre d'inconvénients, en particulier celui d'une très faible solubilité. La substitution par des chaînes alkyle ou alcoxyle permet d'améliorer la solubilité.¹⁵ En revanche, il apparaît alors une répulsion stérique inter-chaîne qui perturbe le corps π -conjugué en induisant un décalage hypsochrome de l'émission.¹⁶ L'idée de relier des phénylènes d'un PPP par un simple pont méthylène pour porter les substituants est alors apparue : cela permet à la fois d'améliorer la solubilité et de garantir l'intégrité du corps π -conjugué.^{17,18} Cette approche conceptualise en fait deux motifs aujourd'hui largement utilisés en électronique organique : le fluorène (biphényl ponté, cf. Schéma 1b) et le dihydroindénofluorène (terphényl ponté, cf. Schéma 1c). Nous allons nous intéresser particulièrement à l'ingénierie moléculaire du fluorène.

Avant cela, il est utile de s'intéresser aux efforts d'élucidation des relations structurepropriétés des enchaînements de paraphénylènes non pontés. En effet, la stratégie qui consiste à s'intéresser aux oligomères analogues d'un polymère, afin de comprendre et anticiper ses propriétés, s'est largement développée au sein de la chimie des semi-conducteurs organiques. Cependant, il existe peu d'exemples¹⁹⁻²¹ de tentative de rationalisation complète des propriétés des oligomères de paraphénylènes au vu de l'intérêt rencontré par les PPPs. La raison principale est la très faible solubilité des paraphénylènes non substitués, évoquée plus haut, qui rend complexes leurs synthèses et analyses expérimentales.

Pour la suite (et en particulier en contraste avec les objets présentés au chapitre 5), nous appellerons ces objets **[n]LPPs** (pour *Linear* paraphénylènes, avec n le nombre d'unités phényles).ⁱ Leur étude, mise en regard avec celle de leurs analogues pontés (fluorènes), nous

ⁱ L'acronyme LPP est parfois utilisé dans la littérature pour désigner un *ladder-type polyparaphenylene*, enchaînement de phényles totalement pontés.

permettra d'observer leurs différences et de tirer l'effet du pont méthylène sur la conjugaison et les propriétés.

Nijegorodov et son équipe ont réalisé en 2000 une étude de propriétés systématique sur une famille d'oligomères de phénylènes avec enchaînements *para* et *meta*.²¹ Nous allons nous intéresser à l'aspect photophysique expérimental de l'analyse des **[2]-[6]LPPs** (Figure 15). Ces travaux ayant été établis du point de vue de la physique avec des considérations différentes des nôtres, certaines données d'intérêts ont été relevées graphiquement et rapportées dans le Tableau 1. Nous mettrons ces résultats en regard d'un travail théorique de rationalisation présenté par Brédas et Müllen.¹⁹



FIGURE 15. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION DES **[2]-[6]LPPS** DANS UN MÉLANGE CYCLOHEXANE/BENZÈNE RAPPORTÉS PAR NIJEGORODOV *ET AL.*²¹

Les spectres d'absorption (Figure 15) montrent une bande principale peu résolue qui subit un décalage bathochrome et hyperchrome avec l'augmentation de n. La largeur du pic (caractéristique des hydrocarbures π -conjugués peu rigides)²² est attribuée à la superposition d'absorptions de différentes structures vibroniques issues de la forte liberté en torsion interphényle des LPPs :¹⁹ les unités phényles subissent en effet une vrille selon leurs liens σ produite par un équilibre entre répulsion stérique des hydrogènes *ortho* et aplanissement du système π (cf. Schéma 2).



Le décalage bathochrome et l'augmentation du coefficient d'absorption molaire (augmentation de la force d'oscillateur de la transition $S_0 \rightarrow S_1$) sont les conséquences attendues de l'extension de la conjugaison (et de la contraction de l'écart énergétique qui en résulte) le long du squelette π -conjugué.

[n]LPP	λ _{ABS} (ε) [nm] (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ _{εM} ª [nm]	Déplacement de Stokes [nm]	RQ _f	τ _f [ns]	k _r [×10 ⁷ s⁻¹]	k nr [×10 ⁷ s ^{−1}]
[2]LPP	250 (1.6)	305, 318 , 330*	68	0.17	16	1.06	5.19
[3]LPP	276 (3.4)	328, 343 , 360*	67	0.84	1.0	84.0	16.0
[4]LPP	294 (4.0)	355, 371 , 389*	77	0.81	0.85	95.3	22.3
[5]LPP	303 (4.7)	368, 386 , 405*	83	0.89	0.82	108	13.4
[6]LPP	308 (5.5)	364, 394 , 413*	86	0.93	0.78	119	8.97

TABLEAU 1. DONNÉES OPTIQUES EXPÉRIMENTALES DES [N]LPPS ÉTUDIÉS PAR NIJEGORODOV ET AL.²¹

^a Bande principale, *épaulement.

Les spectres d'émission (Figure 15) présentent également un décalage bathochrome avec l'augmentation de n. On remarque cependant un déplacement de Stokes important (67-86 nm) qui augmente avec n et une structure de bande résolue en comparaison à l'absorption. Ces caractéristiques sont expliquées par une forte réorganisation de la molécule à l'état excité (baisse d'énergie de l'état S₁ donc décalage vers les hautes longueurs d'onde)¹⁹ vers une géométrie plus rigide (de type quinoïde) par rapport à celle de l'état S₀ (de type benzenoïde) qui réduit la liberté de torsion inter-phényle et aplanit le système : les liens inter-phényles se raccourcissent et prennent un caractère de liaison double (Figure 16).²⁰



FIGURE 16. ÉQUILIBRE ENTRE LES FORMES BENZEOÏDE ET QUINOÏDE D'UN NOYAU PHÉNYLE.

Le rendement quantique (RQ_f) de fluorescence augmente avec n, brusquement du **[2]LPP** au **[3]LPP** (0.17 à 0.84), puis semble se stabiliser. À l'inverse, on note une chute brutale de la durée de vie de fluorescence qui se stabilise à partir du **[3]LPP**. Nos calculs à partir de ces valeurs montrent une augmentation de la constante radiative k_r et une diminution

de la constante non radiative k_{nr} (avec un point d'inflexion au **[3]LPP**) avec l'augmentation de n et la longueur de conjugaison.

Rathore et son équipe ont proposé en 2009 un travail analogue : la synthèse et l'étude d'une famille de six paraphénylènes (de 2 à 7 unités phényles) substitués en bouts de chaînes par des groupements alkyles solubilisants (cf. Schéma 3) : nous les appellerons **[n]a-LPP**.



SCHÉMA 3. STRUCTURE DES **[N]a-LPPS** SYNTHÉTISÉS PAR RATHORE *ET AL*.

Les propriétés photophysiques (cf. Figure 17) et électrochimiques de ces six composés ont été étudiées. Les données expérimentales d'intérêt ont été reportées dans le Tableau 2.

	λ _{ABS} (ε) [nm] (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ _{εΜ} [nm]	Déplacement de Stokes [nm]	RQ _f	τ _f [ns]	E _{OX} [V <i>vs</i> ECS]
[2]a-LPP	260 (2.5)	324	64	0.2	2.3	1.67
[3]a-LPP	290 (3.8)	354	64	0.98	2.1	1.54
[4]a-LPP	305 (5.6)	378	73	1.0	2.0	1.49
[5]a-LPP	314 (6.8)	394	80	0.98	1.9	1.45
[6]a-LPP	322 (8.8)	402	80	1.0	1.8	1.42
[7]a-LPP	326 (9.2)	408	82	1.0	1.6	1.41

TABLEAU 2. DONNÉES OPTIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES DES [2]-[7]LPP.²⁰



FIGURE 17. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION DES [2]-[7]A-LPP DANS LE DCM RAPPORTÉS PAR RATHORE ET AL.²⁰

Les spectres optiques (Figure 17) présentent les même tendances discutées plus haut avec l'étude de Nijegorodov. On note en revanche un décalage bathochrome de l'absorption et de l'émission (les déplacements de Stokes restent similaires), des **[n]a-LPPs** vis-à-vis de leurs analogues non alkylés **[n]LPPs**, ainsi qu'une augmentation plus nette du coefficient d'absorption molaire avec n. L'explication de cet effet est difficile car en plus de la présence ou non de chaînes alkyles aux extrémités des oligomères de phénylènes, les solvants utilisés pour les mesures ne sont pas les mêmes (cyclohexane/benzène *vs* DCM). À priori, aucun de ces deux éléments ne devrait avoir d'effet (ou alors minime) sur les caractéristiques photophysiques en solution de composés purement hydrocarbures.

Les expériences de voltampérométrie cyclique montrent pour chaque a-LPP une oxydation réversible. La valeur de potentiel d'oxydation (cf. Tableau 2) diminue avec l'augmentation de n ce qui témoigne de l'augmentation du niveau HOMO attendue avec l'extension de la conjugaison. Une seconde oxydation quasi-réversible est observée uniquement pour les **[4]-[7]a-LPP**. Aucune exploration en réduction n'est rapportée.

Après cet aperçu des propriétés optiques et de la modulation de la conjugaison dans les LPPs, nous allons nous intéresser à leurs analogues pontés : les dérivés du fluorène.

2.2) Fluorène et oligoparafluorènes



SCHÉMA 4. STRUCTURE DU FLUORÈNE AVEC NOMENCLATURE DES POSITIONS DE SUBSTITUTION (a) ET REPRÉSENTATION DE L'ANGLE ENTRE LE PLAN DU FLUORÈNE ET LE PLAN DES SUBSTITUANTS DU PONT MÉTHYLÈNE (b).

Le fluorène est un hydrocarbure bicyclique aromatique connu pour sa fluorescence dans le violet qui lui a valu son nom.²³ Il consiste en un biphényle avec un simple pont méthylène (Schéma 4a) qui permet de rigidifier le système en bloquant la rotation interphényle. Les oligomères de fluorène émettent dans le bleu profond avec des rendements quantiques qui peuvent atteindre 99 % en solution et 90 % en film,²⁴ propriété rare dans cette gamme spectrale et qui explique la popularité de ces oligomères pour des applications de type OLED.

Une autre caractéristique intéressante est le découplage électronique offert par la substitution du pont en position 9,9 du fait de la rupture de conjugaison induite par l'angle de 90° vis-à-vis du système π du fluorène (voir Schéma 4b). Cela permet la modulation des propriétés thermiques, de solubilité, et d'agrégation des composés sans modification des propriétés électroniques.²⁵

Il est important de noter la réactivité intrinsèque du fluorène vis-à-vis des électrophiles : les positions 2,7 (*para* vis-à-vis du lien biphényle) sont activées préférentiellement par rapport aux autres positions. De plus, c'est l'extension de la conjugaison (maximale en enchaînement *para*), en vue de réduire l'écart énergétique et d'obtenir des émetteurs dans le visible, qui était visée au départ. Pour ces raisons, la vaste majorité des dérivés du fluorène présentés ces 30 dernières années exploitent ces positions. Ce n'est que relativement tardivement (il y a moins de 10 ans) que les autres positions (3/6, 4/5, et 1/8), moins accessibles en termes de synthèse mais intéressantes pour d'autres applications (notamment en matrice hôte pour PhOLED), ont été exploitées. Dans ce cadre, les travaux de notre équipe font office de références. Une partie des travaux, présentée dans les chapitres suivants, a consisté à s'intéresser à la position 1, jamais traitée dans la littérature avant cette thèse.

Dans le but de mieux appréhender les propriétés des polyparafluorènes, des études expérimentales ont été réalisées sur des oligomères afin d'élucider plus clairement les relations structure-propriétés et notamment l'influence du nombre d'unité.²⁶⁻²⁹ Nous ferons référence, par souci de cohérence avec les autres familles d'oligophénylènes (pontés ou non) discutées dans cette thèse, à ces composés en tant que **[n]LPF** (pour *Linear* Parafluorènes, n étant le nombre d'unités fluorènes).



Nous allons présenter les résultats de quatre études expérimentales distinctes : trois concernant des familles de **[n]LPF** à chaînes hexyles, à température ambiante^{28,29} et à 80 K,²⁷ et une concernant une famille de **[n]LPF** à chaînes 2-éthylhexyles²⁶ (Schéma 5). Les données d'intérêt ont été rassemblées dans le Tableau 3 pour ce qui concerne les études à température ambiante et dans le Tableau 4 pour ce qui concerne celles à 80 K.

[n]LPF	Chaîne	λ _{ABS} (ε) [nm] (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ _{εΜ*} [nm]	Déplacement de Stokes [nm]	RQ _f	τ _f [ns]
[1]LPF ^a	R ₁	304 (0.1)	320	16	<0.01	2.00
	R_1^{b}	330 (5.4)	370	40	-	1.03
[Z]LPF	R_2^c	327 (4.9)	365	38	-	-
[3]LPF	R1	355 (7.5)ª 352 (9.1) ^b	398 ^a 400 ^b	43ª 48 ^b	0.96ª -	1.70ª 0.81 ^b
	R ₂ ^c	348 (8.1)	394	46	-	-
	R_1^{b}	364 (12.4)	411	47	-	0.76
[4]LPF	R_2^c	358 (11.1)	404	46	-	-
[5]LPF	R1	369 (14.0) ^a 370 (14.7) ^b	413 ^a 416 ^b	44ª 46 ^b	0.89ª -	1.60ª 0.65 ^b
	R_2^c	365 (14.2)	409	44	-	-
	R_1^{b}	375 (17.4)	418	43	-	0.60
LOJLAL	R_2^c	368 (17.3)	411	43	-	-
[ק]ו הב	R_1^a	375 (22.0)	415	40	0.88	1.90
[/]LPF	R ₂ ^c	372 (20.0)	412	40	-	-

TABLEAU 3. DONNÉES EXPÉRIMENTALES DES [N]LPFS ÉTUDIÉS À TEMPÉRATURE AMBIANTE.

^aChloroforme : Ref.²⁹, ^bDCM pour l'absorption et chloroforme pour l'émission : Ref.²⁸ ^cChloroforme : Ref.²⁶

Tout d'abord, il convient au vu de ces résultats de relativiser l'indépendance des propriétés optiques en solution vis-à-vis des chaînes alkyles portées par le pont du fluorène. On observe en effet une différence de l'ordre de quelques nanomètres entre les *maxima* d'absorption et d'émission lorsque l'on compare les **[n]LPFs** hexyles aux **[n]LPFs** éthylhexyles. Cependant, cette différence reste minime et le déplacement de Stokes semble quant à lui rester inchangé. De nombreuses autres chaînes alkyles sont utilisées dans la littérature, mais pas dans le contexte d'une étude complète des **[n]LPFs**.



FIGURE 18. SPECTRES D'ABSORPTION (GAUCHE) ET DE FLUORESCENCE (DROITE) DES [2]-[7]LPF À CHAÎNE R_2 .²⁶

Les spectres optiques des LPFs (Figure 18) montrent, de façon analogue aux LPPs, une bande d'absorption principale peu résolue et une structuration de l'émission. La rigidité induite par le pont méthylène n'est pas suffisante pour faire disparaître l'effet de la liberté de torsion inter-phényle à l'état S_0 et on observe une rigidification à l'état S_1 .

Cependant, le déplacement de Stokes des **[n]LPFs** est plus faible (40-46 nm *vs* 64-82 nm) et ne semble pas augmenter avec n, contrairement aux **[n]LPPs**. On peut en conclure que la rigidité conférée par les ponts méthylènes réduit la différence de géométrie entre l'état S_0 et S_1 . Avec moins de réorganisation à l'état excité, l'écart énergétique S_1 - S_0 est plus grand donc le déplacement de Stokes est plus petit. L'augmentation du nombre d'unités et donc de la liberté torsionnelle inter-fluorène semble compensée par la rigidification des ponts puisque le déplacement de Stokes reste stable avec n.

Si l'on compare les LPFs à leurs analogues LPPs (au même nombre d'unités phényles) deux par deux (**[1]LPF** avec **[2]LPP**, **[2]LPF** avec **[4]LPP**, **[3]LPF** avec **[6]LPP**), on constate un décalage bathochrome (entre 25 et 44 nm) de l'absorption. Cet effet s'explique par la rigidification apportée par le pont qui aplanit la structure et donc étend la conjugaison. Les *maxima* d'émission sont cependant très similaires ($\Delta\lambda_{EM}$ = 4-8 nm) du fait du déplacement de Stokes plus faible pour les LPF.

Hormis le fluorène (**[1]LPF**)ⁱⁱ, les **[n]LPFs** présentent des rendements quantiques de fluorescence proches de 1 et des durées de vie de fluorescence de l'ordre de 1 ns. Cependant, les données disponibles ne permettent pas de tirer de tendances nettes.

L'équipe de Janssen s'est intéressée à étudier une famille de [n]LPF (n = 1, 3, 5, 7) ainsi qu'un polyparafluorène à chaînes héxyles en solution gelée de 2-méthyle-THF par azote

ⁱⁱ Les valeurs rapportées pour le fluorène sont en contradiction avec nos propres mesures (présentées dans le chapitre 2).

liquide (80 K) (Figure 19). L'idée est de s'affranchir des mécanismes non radiatifs afin de s'approcher des niveaux énergétiques effectifs des composés. Notamment, l'émission à partir du premier état excité triplet T_1 est rendue possible. Les données d'intérêt ont été rassemblées dans le Tableau 4.



FIGURE 19. SPECTRES D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE COMBINÉS (GAUCHE) ET DE PHOSPHORESCENCE (DROITE) DES [N]LPF À 80 K ÉTUDIÉS PAR JANSSEN *ET AL.*²⁷

[n]LPF (R ₁)	λ _{ABS} [nm]	λ _{εΜ} [nm]	Déplacement de Stokes [nm]	ΔE _{opt} ^a [eV]	Es ^a [eV]	E _T ª [eV]	τ _f [ns]
[1]LPF	304	304	0	4.08	4.08	2.86	0.80
[3]LPF	385	396	11	3.22	3.13	2.25	0.83
[5]LPF	408	417	9	3.04	2.97	2.18	0.56
[7]LPF	415	422	7	2.99	2.94	2.11	0.48

TABLEAU 4. DONNÉES EXPÉRIMENTALES DES [N]LPFS À CHAÎNES HÉXYLES (R1) ÉTUDIÉS À 80 K DANS LE 2-MÉTHYLE-THF.

^a à partir des λ_{max} .

La première caractéristique remarquable des spectres est la structure vibronique claire des bandes d'absorption et de fluorescence (Figure 19, gauche). À 80 K, le désordre conformationnel dû aux angles inter-phényles est grandement réduit : la diminution du nombre de modes vibrationnels peuplés à cette température structure le spectre d'absorption. L'augmentation de la planéité à basse température provoque son décalage bathochrome par contraction de l'écart énergétique.²⁷ De plus, le déplacement de Stokes se trouve grandement réduit (jusqu'à être nul pour le **[1]LPF**). En effet, les spectres de fluorescence ne subissent pas de décalage, ce qui indique une faible réorganisation géométrique à l'état excité S1 par rapport à l'état fondamental S₀. La forte diminution des processus non radiatifs (durées de vie courtes) permet d'observer la relaxation radiative à partir de l'état excité T_1 (durée de vie longue) non détectable à température ambiante : la phosphorescence. Les spectres sont présentés à droite de la Figure 19. Ils présentent, à l'instar des spectres de fluorescence, un décalage bathochrome avec n qui grandit : l'extension de la conjugaison stabilise les états S_1 et T_1 .

Les auteurs ont relevé de cette étude (par les *maxima* d'absorption, de fluorescence, et du premier pic de phosphorescence) les valeurs énergétiques des transitions : $S_1 \rightarrow S_0$ (qui correspondent à l'écart énergétique HOMO-LUMO, rapportées dans le Tableau 4 sous l'appellation ΔE_{opt}), $S_1 \rightarrow S_0$ (le niveau d'énergie du premier état excité singulet S_1 , E_8), et $T_1 \rightarrow S_0$ (le niveau d'énergie du premier état excité triplet T_1 , E_T). Celles-ci sont également rapportées graphiquement en fonction de n (Figure 20).



FIGURE 20. ÉVOLUTION DES TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES DES [N]LPFS ÉTUDIÉS PAR JANSSEN ET AL.²⁷

On note ainsi une baisse linéaire de ces énergies de transitions avec n puis une stabilisation à partir de 5 unités fluorènes (soit 10 fragments aromatiques phényles). Cette propriété a été expliquée par la théorie de la longueur de conjugaison effective (ECL, *Effective Conjugation Length*). ³⁰ Le nuage électronique π reste confiné sur un certain nombre d'unités répétées plutôt que de s'étendre sur l'ensemble du squelette. Les auteurs définissent une relation empirique (Équation 2) entre l'énergie d'une transition et le nombre d'unités de leurs LPFs. Dans celle-ci, E₁ désigne l'énergie de transition du monomère (le fluorène), E_∞ l'énergie de transition à n infini, et *a* le paramètre de saturation.

TABLEAU 5. PARAMÈTRES DE L'ÉQUATION DE DÉPENDANCE DES ÉNERGIES DE TRANSITION À LA LONGUEUR DE CONJUGAISON.

$$E_n = E_{\infty} + [E_1 + E_{\infty}] \times e^{-a(n-1)}$$

ÉQUATION 2. RELATION ENTRE ÉNERGIE DE TRANSITION ET LONGUEUR DE CONJUGAISON.

Énergie de transition	а	E1 (eV)	E∞ (eV)
ΔE_{opt}	0.74	4.08	2.97
Es	0.82	4.08	2.91
Eτ	0.91	2.86	2.14

Les grandeurs de l'équation sont rapportées Tableau 5. On remarque ainsi que le paramètre de saturation (plus celui-ci est grand, plus *vite* la baisse d'une énergie de transition avec n sera réduite) de la phosphorescence est plus grand que celui de la fluorescence (luimême plus grand que celui de l'absorption). Cela indique que le niveau T₁ est davantage confiné que le niveau S₁. De plus, la différence E_1-E_{∞} , qui reflète la dispersion de l'énergie de l'état excité, est plus petite pour T₁ (0.72 eV) que pour S₁ (1.17 eV).

L'essentiel de la recherche autour du fluorène dans le domaine de l'électronique organique s'est tourné dans un premier temps vers les polymères. Par la suite, de l'intérêt a été porté aux oligomères et petites molécules dérivés du fluorène : d'abord en tant que modèle d'étude des relations structure-propriétés pour les polymères puis pour leurs propriétés intrinsèques (meilleures contrôle synthétique et purification, molécules monodisperses ; mise en forme plus aisée, etc.).³¹ C'est ce type de composés auxquels nous allons nous intéresser dans ce chapitre et tout au long de ce manuscrit.

2.3)Le concept spiro



SCHÉMA 6. REPRÉSENTATION DU CONCEPT SPIRO (a) ET DU 9,9'-SPIROBI[FLUORENE] (b).

Afin d'améliorer la stabilité morphologique des petites molécules π -conjuguées tout en conservant les propriétés électroniques intrinsèques des fragments utilisés dans leur design, le concept *spiro* a été imaginé par Salbeck et son équipe dans les années 90.³² Il s'agit d'un concept essentiel que l'on retrouvera dans la plupart des composés étudiés ici. L'idée est de connecter deux systèmes π avec des propriétés propres similaires ou différentes *via* un pont carbone sp³ (Schéma 6a). Ce pont *spiro* présente plusieurs avantages :

- Il apporte une stabilité thermique au matériau du fait du caractère très contraint du lien.
- Avec un arrangement orthogonal, il diminue fortement les interactions entre les deux fragments qu'il relie ce qui a pour effet d'améliorer la solubilité (comparativement aux fragments séparés) et de conserver les propriétés électroniques des fragments isolés.
- Il empêche les interactions intermoléculaires à l'état excité et permet donc de stabiliser les propriétés d'émission, notamment à l'état solide.
- Il facilite un arrangement amorphe à l'état solide et par conséquent empêche des phénomènes de recristallisation qui peuvent nuire aux performances en dispositif.



SCHÉMA 7. ARCHITECTURE DONNEUR-SPIRO-ACCEPTEUR PRÉSENTÉE PAR NOTRE ÉQUIPE.³³

Le concept *spiro* a été utilisé avec succès par notre équipe avec l'introduction en 2015 de l'architecture ambipolaire Donneur-*spiro*-Accepteur (Schéma 7) visant l'application de matrice hôte pour PhOLED.³³ Le pont *spiro* permet de rompre la conjugaison entre un fragment donneur, qui fixe ainsi la HOMO, et un fragment accepteur, qui fixe donc la LUMO. C'est alors le fragment le plus conjugué qui fixe l' E_T de la molécule.

Le système *spiro* le plus élémentaire est le 9,9'-spirobi[fluorene] (**SBF**, Schéma 6b). Il a été décrit pour la première fois en 1930 par Clarkson et Gomberg.³⁴ Ses premiers dérivés, substitués en position 2 et 7 apparaissent en 1950 avec les travaux de Weisburger.³⁵ Cependant, c'est par les travaux de Salbeck en 1997 qu'il fut considéré pour des applications en électronique organique.³² En revanche, l'utilisation du SBF seul en tant que matrice hôte dans une PhOLED (rapportée seulement récemment, en 2014, par notre équipe) ne conduit pas à des dispositifs à haute performance.³⁶ Notamment, ses caractéristiques thermiques sont mises en cause : la sublimation du matériau peut se suivre de phénomènes de recristallisation qui dégradent le dépôt et nuisent au transport de charges. Ainsi, la force de ce fragment réside en sa capacité d'unité de base pour le design moléculaire.

Une exploitation possible de cette architecture, et qui permet de pallier les limites du SBF, est de substituer les unités fluorènes par d'autres fragments.

3) Position de substitution des oligophénylènes

Dans le contexte de développement de petites molécules pour applications en électronique, il est apparu intéressant d'exploiter les différentes positions de substitution du fluorène afin de moduler ses propriétés. En particulier, la nécessité de garder un niveau E_T relativement élevé pour réaliser des PhOLEDs bleues pousse le design moléculaire vers le confinement de la conjugaison. Cependant, il n'existait jusqu'à nos travaux aucune tentative de rationalisation des caractéristiques de dérivés de fluorènes par rapport à leurs positions de substitution. Ainsi, nous allons dans le chapitre 2 nous intéresser à la modulation de la conjugaison et des propriétés électroniques par la position de substitution du fluorène et du SBF.

Avant cela, et afin de montrer l'importance de la position de substitution, nous allons nous pencher sur le cas des polymères et oligomères de phényles non pontés à enchaînements *para, méta*, et *ortho* (cf. Schéma 8a). Ces composés ont été étudiés, avec une approche systématique, dans le but de comprendre l'influence de la nature du lien sur la conjugaison, et l'évolution de cette dernière avec le nombre de motifs. Ensuite, nous présenterons un travail antérieur de notre équipe portant sur les trois isomères du terphényle,³⁷ analogues non pontés des phényl-fluorènes présentés dans l'étude de régioisomérie du chapitre 2.

3.1) Polymères et oligomères de phényles à liens para, méta et ortho

Alors qu'on pourrait s'attendre à ce que la conjugaison suive la séquence dictée par la densité électronique des formes de résonance du phényle (soit étendues aux positions *para* et *ortho* et rompue en *méta*, cf. Schéma 8b), nous allons voir que l'influence de la position de substitution n'est pas si triviale. Les paramètres à prendre en compte sont multiples et de natures (électronique, topologique, structurelle) différentes.



Schéma 8. a) Les trois types d'enchaînements de phényles. b) Formes de résonance d'une unité phényle.

Un certain nombre d'études théoriques et expérimentales ont tenté de rationaliser les propriétés des polymères et oligomères de phényles liés en *para*, *méta* et *ortho*, la plupart du temps en ne considérant qu'un seul type d'enchaînement à la fois.^{21,38-40} Expérimentalement et comme nous l'avons vu plus haut, il est observé une extension de la conjugaison, qui se révèle par une diminution des énergies de transitions (ΔE_{opt} , E_s) avec le nombre d'unités dans un LPP (enchaînement *para*).

Ce n'est pas le cas pour un enchaînement *méta* d'unités phényles pour lequel les propriétés optiques sont quasiment indépendantes de la taille de la chaîne.³⁸ Cet effet ne peut être expliqué par la torsion inter-phényle qui est semblable pour les isomères *para* et *méta*.⁴¹ Hong et son équipe ont montré par une étude théorique que l'extension de la conjugaison demeure très faible pour un enchaînement *méta* dans une conformation imaginaire plane, et explique ce phénomène par la nature nodale et le coefficient des orbitales frontières (Figure 21).³⁸ Cette caractéristique a conféré au lien *méta* l'appellation dans la littérature de *conjugation breaker*.^{38,41}



FIGURE 21. DIAGRAMME DE CORRÉLATION DES ORBITALES MOLÉCULAIRES FRONTIÈRES DU POLY(*PARA*-PHÉNYLÈNE), DU BENZÈNE ET DU POLY(*MÉTA*-PHÉNYLÈNE) [CONFORMATION PLANE].³⁸

Une explication complémentaire est celle de l'*omniconjugaison*, concept introduit par Van der Veen et son équipe en 2004.⁴² Considérons le plus petit enchaînement de phényle (trois unités) qui peut présenter différentes natures de lien (voir Schéma 9). Les enchaînements *para* et *ortho* offrent un chemin direct de conjugaison (alternance de doubles et de simples liaisons) sur l'ensemble du squelette π -conjugué, ils sont dits *omniconjugués*. À l'inverse, l'enchaînement *méta* n'offre un tel chemin direct que sur deux unités phényles, il est dit *conjugué croisé*.



SCHÉMA 9. CHEMINS DE CONJUGAISON DANS LES TROIS ENCHAÎNEMENTS POSSIBLES DE TROIS PHÉNYLES.

D'après ces considérations, on s'attend à ce qu'un enchaînement *ortho* suive le même comportement qu'un enchaînement *para*. En 2015, l'équipe de Guiglion qui montre, *via* une

étude théorique, que la conjugaison s'étend en augmentant le nombre d'unités phényles liées en *ortho*, mais de façon moins forte qu'en *para* :⁴¹ l'énergie de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ (ΔE_{opt}) diminue de façon moins significative avec n. Cela s'explique par un facteur géométrique : l'angle de torsion inter-phényle, supérieur en *ortho* (~ 50°) par rapport à celui adopté en *para* (~ 35°), limite la superposition des orbitales et perturbe la conjugaison. Cet angle supérieur est attribué à la gêne stérique induite par les protons ortho des liens inter-phényles (cf. Schéma 9) De plus, là où on observe une diminution de l'énergie de la transition $S_1 \rightarrow S_0$ (Es) avec n pour un enchaînement *para*, on observe l'inverse pour un enchaînement *ortho*.⁴¹ Cette caractéristique est expliquée par l'augmentation de l'angle inter-phényle à l'état excité avec n dans le cas d'un enchaînement ortho, dont l'effet surpasse celui de la stabilisation de l'état S_1 avec l'augmentation de la longueur du squelette π .

Nous allons à présent nous concentrer sur le plus petit enchaînement de phényles qui peut présenter différentes natures de liens : le terphényle.

3.2) Étude des terphényles

Le fluorène étant constitué de deux noyaux phényles reliés par un pont méthylène, le terphényle s'avère être un bon modèle d'étude de la position de substitution puisque l'ajout d'un phényle à un biphényle peut se faire sur trois positions différentes (*para, méta, ortho,* voir Schéma 8a). Ainsi, on s'affranchit pour le moment du potentiel effet du pont du fluorène sur la conjugaison et les propriétés. Nous appellerons les trois isomères terphényles possibles *p***-TP**, *m***-TP**, *o***-TP** (voir Schéma 10) pour les isomères *para, méta*, et *ortho* respectivement.

Notre équipe s'est attachée en 2015 à décrire les propriétés des trois terphényles.³⁷ Nous avons rapporté ici, en plus, celles du biphényle issues et interprétées de la littérature.⁴³ Les données d'intérêt ont été rassemblées dans le Tableau 6.

		 ~ /										/	
1114	DIEATTA	 ONNEED	EVDEDIM	CNTTAT DO	DEC	TDOIO	TEDDITENT	I DO 1	DDECEN	TTTTOI	TTOTT	DIDITENTAT	T.
- I A	BLEAU U	 JUNNEES	EAPERINE	ENTALES	ロリヒろ	IRUIS	IERPHENT	LES	PRESE	VI P.5 I	5 I I JI J	DIPHENT	. P.,
	DIDLIC O	 				11010	T THEFT TITLET			1220 2		DIT TTTT (T T	

			Biphényle	<i>р</i> -ТР	<i>m</i> -TP	<i>о</i> -ТР
Biphényle	λ _{ΑΒ:} (n (×10 ⁴ L.r	λ _{ABS} (ε) ^a (nm) (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)		277 (3.16)	247 (3.61)	279 (0.25) 233 (2.91)
p-TP	λ, (n	λ _{εΜ} ª (nm)		325 339	325 339	358
	LUMO	Elb	-	-2.00	-1.91	-1.89
	(eV)	Calc ^d	-1.17	-1.40	-1.25	-1.14
	номо	Elb	-	-5.96	-6.04	-6.07
11-1P 0-1P	(eV)	Calc ^d	-6.39	-6.13	-6.32	-6.27
SCHÉMA 10. STRUCTURES DES TROIS ISOMÈRES	A.E.	Opt ^c	4.44	4.03	4.38	4.23
DE POSITION DU TERPHÉNYLE.		Elb	-	3.96	4.13	4.18
	(ev)	Calc ^d	5.22	4.44	5.07	5.14
	ET	Opt ^e	2.83 ^g	2.55 ^f	2.82 ^f	2.67 ^f
	(eV)		-	2.67	2.98	2.87

^a dans le cyclohexane (**bande principale**), ^b*via* électrochimie, ^c par UV-vis, ^d B3LYP/6-311G+(d,p) ^e à 77 K dans matrice gelée de méthylcyclohexane/2-méthylpentane(1/1), ^f Ref. ⁴⁴, ^g Ref. ⁴⁵.



FIGURE 22. SPECTRES D'ABSORPTION (TRAITS CONTINUS) ET D'ÉMISSION (TRAITS DISCONTINUS) COMBINÉS DES TROIS TERPHÉNYLES ET DU BIPHÉNYLE DANS LE CYCLOHEXANE.

Les spectres d'absorption (Figure 22) présentent tous un aspect non structuré tel qu'attendu (voir section sur les LPPs II.2.1). L'isomère *para* **p-TP** présente une absorbance décalée vers le rouge avec une bande à 277 nm vis-à-vis du **biphényle** (247 nm) ainsi qu'un coefficient d'absorption molaire plus fort. Ces bandes sont attribuées par TD-DFT respectivement aux transitions HOMO-LUMO de chaque molécule.³⁷ On observe ainsi une extension de la conjugaison nette dans le cas de *p***-TP**. L'écart énergétique optique (ΔE_{opt}) est réduit de 4.44 eV à 4.03 eV.

L'isomère méta *m*-**TP** présente quant à lui une bande d'absorption à 247 nm (identique au **biphényle**) qui indiquerait une absence d'extension de la conjugaison. Le doublement du coefficient d'absorption molaire par rapport au **biphényle** peut s'expliquer par le fait que ce dernier est en fait constitué de deux biphényles absorbants (avec le phényle central en commun). On note tout de même un léger décalage de la queue de bande qui se traduit par un ΔE_{opt} plus faible (4.38 eV) que celui du **biphényle** (4.44 eV), signe d'une très légère extension de la conjugaison.

o-TP présente une bande correspondant à une transition HOMO-LUMO au même niveau (279 nm) que celle de **p**-TP (277 nm) mais celle-ci est très peu intense. Cela s'explique par le fait que le conformère plan 1 (cf. Schéma 11), qui maximise la conjugaison, est minoritaire face au conformère le plus stable 3. Dans ce dernier, les phényles *ortho* adoptent un fort angle du fait de la gêne stérique induite par leur proximité, entravant la conjugaison. C'est cette rupture de conjugaison qui est ainsi responsable de la bande principale à 233 nm, provoquant l'isolement de chaque unité phényle. De plus, on observe un épaulement vers 250 nm qui pourrait correspondre à un conformère (2) possédant deux phényles dans le même plan (comportement d'un **biphényle**). La valeur de ΔE_{opt} rapportée dans le tableau, relevée sur la bande à 279 nm, est à relativiser car elle ne représente pas l'écart énergétique du conformère le plus stable.



SCHÉMA 11. REPRÉSENTATION DES TROIS CONFORMÈRES DE O-TP.

Les niveaux énergétiques des OFs ont été déterminés par électrochimie (Tableau 6 et Figure 23, gauche). On observe une contraction de l'écart énergétique pour *p***-TP** par rapport à *m***-TP** et *o***-TP**. L'écart énergétique de l'isomère *ortho* est légèrement plus élevé que celui de l'isomère *méta*, ce qui peut être mis en lien avec la bande d'absorption principale de *o***-TP** la plus décalée vers les petites longueurs d'onde. Ainsi, à l'état fondamental, la conjugaison semble étendue sur les trois unités phényles dans le cas de l'isomère *para* tandis qu'elle semble confinée sur deux unités dans le cas de l'isomère *méta* (effet de lien) et confinée encore davantage dans le cas de l'isomère *ortho* (effet structurel).



FIGURE 23. DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE DES OM FRONTIÈRES DES TROIS TERPHÉNYLES DÉTERMINÉES PAR ÉLECTROCHIMIE (GAUCHE) ET PAR MODÉLISATION MOLÉCULAIRE (DROITE).

Les niveaux des OFs ont également été déterminés par modélisation moléculaire (Tableau 6 et Figure 23, droite). On note la même tendance qu'observée en électrochimie. Nous avons rajouté à ces valeurs celles calculées pour le **biphényle** (discutées dans le chapitre 2). On observe ainsi que la théorie prédit une contraction de l'écart énergétique à *l'ajout* d'un phényle quelle que soit la position de substitution. Cette contraction est la plus forte pour *p*-**TP** ($\delta = 0.82 \text{ eV}$) et la plus faible pour *o***-TP** ($\delta = 0.08 \text{ V}$) où elle est essentiellement due à une hausse de la HOMO. La LUMO affichée de *o***-TP** est en effet légèrement plus haute que celle du **biphényle**, ce qui pourrait être corrélé à l'aspect rompu de l'isomère ortho par rapport à un **biphényle** (Schéma 11). *m***-TP** présente une contraction intermédiaire ($\delta = 0.15 \text{ eV}$) qu'on peut rapprocher de la contraction analogue de ΔE_{opt} .

De façon surprenante, les isomères *para* et *méta* présentent un spectre d'émission (Figure 22) quasi-identique composé de deux bandes à 325 et 339 nm. Ainsi, les déplacements de Stokes sont de 62 nm et de 92 nm pour *p*-**TP** et *m*-**TP** respectivement (78 nm pour le **biphényle**). Cela signifie que la réorganisation vers la géométrie plane de l'état excité induit une perte d'énergie plus grande pour l'isomère *méta* que pour l'isomère *para*. L'émission structurée témoigne d'une géométrie de l'état excité rigide de type quinoïde analogue pour *p*-**TP** et *m*-**TP**. *o*-**TP** présente quant à lui un spectre d'émission non structuré avec un décalage bathochrome ($\lambda_{EM} = 358$ nm) par rapport à ses isomères. Le décalage peut s'expliquer par la plus grande réorganisation géométrique à l'état S₁ du fait des angles inter-phényles plus grands à l'état S₀. L'émission non structurée provient des nombreux conformères induits par la gêne stérique des phényles *ortho* (qui entrave l'aplanissement) à la rigidification de S₁. On peut noter qu'à l'époque, l'équipe évoquait l'hypothèse d'interactions intramoléculaires à l'état excité entre les deux phényles *ortho*.

Les énergies du premier état triplet (E_T) ont été déterminées avec le maximum de la bande d'émission la moins énergétique des spectres de phosphorescence (mesurés en matrice

gelée). La valeur la plus élevée est celle de *m*-TP (2.82 eV), très proche de celle du **biphényle** (2.83 eV). La densité électronique semble donc confinée à deux unités phényles ce qui confirme l'absence d'extension de la conjugaison par substitution en *méta*. On trouve ensuite des valeurs d'E_T de 2.67 eV pour *o*-TP et 2.55 eV pour *p*-TP. Avec une géométrie à l'état excité T₁ aplanie, on observe donc une tendance qui suit l'effet du lien. L'E_T de l'isomère *ortho* reste cependant plus élevé que celui de l'isomère *para* ce qui semble indiquer une moins bonne délocalisation de la densité électronique pour *o*-TP, dont la planéité est limitée du fait de sa contrainte structurelle.

En conclusion, nous avons pu rendre compte de l'influence de la position de substitution sur la conjugaison et les propriétés des trois isomères du terphényle. L'explication des caractéristiques observées n'est possible que par une combinaison de contributions de natures différentes, principalement un effet électronique relatif à la nature du lien et un effet structurel relatif aux angles de torsion inter-phényle. Avec ces éléments intégrés, il s'agira par la suite de s'intéresser à la modulation de la conjugaison par la substitution du fluorène. L'ajout du pont méthylène vis-à-vis d'un biphényle, qui disymmétrise la molécule, crée deux positions de substitution *méta* au lieu d'une : les positions 1 et 3 (voir Schéma 4). Ces travaux seront présentés dans le chapitre suivant.

Bibliographie du chapitre

- (1) Brouwer, A. M. Pure Appl. Chem. **2011**, *83*, 2213.
- (2) Valeur, B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*; de boeck, 2004.
- (3) Zhang, Y.; Forrest, S. R. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *590*, 106.
- (4) Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10967.
- (5) Landau, L. D. *Phys. Z. Sowjet.* **1933**, *3*, 664.
- (6) Fröhlich, H. *Advances in Physics* **1954**, *3*, 325.
- (7) Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K. Phys. Rev. B 2007, 75, 125328.
- (8) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest,

S. R. Nature **1998**, 395, 151.

- (9) Pauli, W. Zeitschrift für Physik **1925**, *31*, 765.
- (10) Bin, J.-K.; Cho, N.-S.; Hong, J.-I. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2911.
- (11) Chung, S.; Lee, J.-H.; Jeong, J.; Kim, J.-J.; Hong, Y. Appl. Phys. Lett. 2009, 94, 253302.
- (12) In Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials.
- (13) Martin, R. E.; Diederich, F. Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 1350.
- (14) Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. Adv. Mater. **1992**, *4*, 36.
- (15) A.-D., S.; G., W. Acta Polym. **1993**, 44, 59.
- (16) Park, K. C.; Dodd, L. R.; Levon, K.; Kwei, T. K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7149.
- (17) Masahiko, F.; Keiji, S.; Katsumi, Y. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 1993, 31, 2465.
- (18) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. Adv. Mater. **1997**, *9*, 798.
- (19) Heimel, G.; Daghofer, M.; Gierschner, J.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.;

Beljonne, D.; Brédas, J.-L.; Zojer, E. J. Chem. Phys. 2005, 122, 054501.

- (20) Banerjee, M.; Shukla, R.; Rathore, R. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1780.
- (21) Nijegorodov, N. I.; Downey, W. S.; Danailov, M. B. Spectrochim. Acta Part A 2000, 56,

783.

- (22) Nijegorodov, N. I.; Downey, W. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5639.
- (23) Birks, J. B. *Photophysics of aromatic molecules*; Wiley-Interscience: London; New York, 1970.
- (24) Wong, K.-T.; Chien, Y.-Y.; Chen, R.-T.; Wang, C.-F.; Lin, Y.-T.; Chiang, H.-H.; Hsieh, P.-Y.; Wu, C.-C.; Chou, C. H.; Su, Y. O.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11576.

(25) Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Weil, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K.; Meghdadi, F.; List, E. J. W.; Leising, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 946.

- (26) Jo, J.; Chi, C.; Höger, S.; Wegner, G.; Yoon, D. Y. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2681.
- (27) Wasserberg, D.; Dudek, S. P.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411, 273.

(28) Anémian, R.; Mulatier, J.-C.; Andraud, C.; Stéphan, O.; Vial, J.-C. *Chem. Commun.* **2002**, 1608.

(29) Dudek, S. P.; Pouderoijen, M.; Abbel, R.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11763.

(30) Rissler, J. Chem. Phys. Lett. 2004, 395, 92.

(31) Wallace, J. U.; Chen, S. H. In *Polyfluorenes*; Scherf, U., Neher, D., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008, p 145.

(32) Salbeck, J.; Yu, N.; Bauer, J.; Weissörtel, F.; Bestgen, H. Synth. Met. 1997, 91, 209.

(33) Romain, M.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Jacques, E.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9426.

(34) Clarkson, R. G.; Gomberg, M. J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 2881.

(35) Weisburger, J. H.; Weisburger, E. K.; Ray, F. E. J. Am. Chem. Soc. **1950**, 72, 4253.

(36) Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriel, C. J. Mater. Chem. C **2014**, *2*, 4156.

(37) Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1176.

(38) Hong, S. Y.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y.; Hoffmann, R. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6474.

(39) Lukeš, V.; Aquino, A. J. A.; Lischka, H.; Kauffmann, H.-F. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 7954.

(40) He, J.; Crase, J. L.; Wadumethrige, S. H.; Thakur, K.; Dai, L.; Zou, S.; Rathore, R.; Hartley,

C. S. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 13848.

(41) Guiglion, P.; Zwijnenburg, M. A. *PCCP* **2015**, *17*, 17854.

(42) van der Veen, M. H.; Rispens, M. T.; Jonkman, H. T.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 215.

(43) Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *Photochem. Photobiol.* **2018**, *94*, 290.

(44) Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Wiley-VCH:Verlag GMbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.

(45) Gomes, P. J. S.; Serpa, C.; Arnaut, L. G. J. Photochem. Photobiol. A 2006, 184, 228.

- CHAPITRE 2-RÉGIOISOMÉRIE DU FLUORÈNE ET DU SPIROBIFLUORÈNE

Dans le chapitre précédent, après avoir posé les bases théoriques mises en jeu dans le domaine des diodes électroluminescentes, nous avons discuté de la conjugaison dans les oligomères de phényles et de fluorènes liés en *para*. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux deux autres types d'enchaînement de phényles : *méta* et *ortho*. Finalement, nous avons abordé l'influence de la position de substitution du phényle sur les propriétés électroniques, en rapportant des travaux antérieurs de l'équipe réalisés sur les trois isomères du terphényle, analogues non pontés des phényl-fluorènes présentés dans ce chapitre.

Il n'existe à notre connaissance aucune tentative de rationalisation de l'effet de la substitution du fluorène et du SBF. Nous nous sommes donc attachés à synthétiser et étudier deux familles de composés modèles dérivés de ces architectures : quatre isomères de position fluorènes chacun substitué par une unité phényle sur la position 1, 2, 3, et 4, et leurs quatre analogues SBF (au pont substitué par un second fluorène).

L'étude présentée dans ce chapitre a pour objectif d'établir les relations structures propriétés de ces molécules, pour mieux comprendre l'influence de la position de substitution, du pont et de sa nature sur la conjugaison et les propriétés électroniques induites. Nous souhaitons ainsi montrer comment la régioisomérie peut être une approche intéressante pour le design moléculaire de matériaux pour l'électronique organique. De plus, ces travaux présentent le premier exemple d'un SBF substitué en position 1. À l'aide de nos analyses et de l'intégration des dérivés SBFs éligibles comme matrices hôtes en PhOLEDs bleues, nous allons montrer que cette position de substitution, jamais exploitée jusqu'à nos travaux, s'avère prometteuse pour l'électronique organique.

La première partie de ce chapitre présentera l'étude des quatre phényl-fluorènes, qui permet de considérer l'effet de *l'ajout* du pont méthylène vis-à-vis des terphényles présentés en fin du chapitre précédent. La seconde partie exposera l'étude des quatre phényl-SBFs, de leurs synthèses jusqu'à leur intégration en PhOLEDs bleues en tant que matrices hôtes, en passant par leurs propriétés.

TABLE DES MATIÈRES

I.	Ison	nères phényl-fluorènes54
	1)	Introduction54
	1.1)	Du biphényle au fluorène54
	1.2)	Phényl-fluorènes57
:	2)	Synthèse
	2.1)	Analyse rétrosynthétique58
	2.2)) Synthèse de la 1-halogène-fluorénone58
	2.3)) Synthèse des 3-, 4-halogène-fluorénone 60
	2.4)) Greffage des phényles pendants61
	2.5)	Réduction des phényl-fluorénones61
	3)	Propriétés62
	3.1)	Modélisation moléculaire de l'état fondamental (DFT)62
	3.2)) Études électrochimiques67
	3.3)	9 Spectroscopie d'absorption UV-vis69
	3.4)) Études TD-DFT73
	3.5)	Spectroscopie d'émission77
	3.6)) Bilan des propriétés et conclusion
II.	Ison	nères phényl-SBFs85
	1)	Introduction
	1.1)	Du fluorène au SBF85
	1.2)	Les dérivés phényl-SBFs

2) S	ynthèse
2.1)	Analyse rétrosynthétique
2.1)	Voie A vers les 2- et 4-Ph-SBF
2.2)	Tentative d'utilisation de la voie A pour le 1-Ph-SBF
2.3)	Voie B vers les 1- et 3-Ph-SBF 91
3) S	pectroscopie RMN92
3.1)	Méthodologie d'assignation92
3.2)	Cônes de blindages92
3.3)	Assignations des spectres ¹ H des quatre isomères du phényl-SBF93
4) F	Propriétés97
4.1)	Modélisation moléculaire (DFT)97
4.2)	Études électrochimiques102
4.3)	Spectroscopie d'absorption UV-vis en solution103
4.4)	Études TD-DFT105
4.5)	Spectroscopie d'émission en solution109
4.6)	Étude photophysique de films minces 114
4.7)	Étude des structures cristallographiques115
4.8)	Études thermiques120
4.9)	Bilan des propriétés et conclusion123
5) I	ncorporation en PhOLEDs 125
5.1)	Architecture des dispositifs125
5.2)	Résultats 127
Bibliogra	phie du chapitre130

I. Isomères phényl-fluorènes

1) Introduction

Même si le **fluorène** a été étudié très largement et ce dans de nombreux domaines, il n'est pas pour autant aisé de trouver des études mises à jour qui présentent et rationalisent ses propriétés clairement. De façon générale, alors que les polymères π -conjugués ont été décrits en détail, le comportement de leurs monomères n'a pas toujours été explicité. Alors que l'électronique organique connaît ces dernières années un gain d'intérêt pour les oligomères et petites molécules, il nous est apparu pertinent de nous intéresser aux fragments simples, afin d'aborder les constructions moléculaires plus complexes par la suite.

Après avoir brièvement comparé le **fluorène** au **biphényle**, nous présenterons la synthèse et l'étude des propriétés des isomères de phényl-fluorène substitués respectivement sur les quatre positions accessibles : **1-**, **2-**, **3-**, et **4-Ph-F** en les comparant au **fluorène**. Par l'étude de ces composés modèles, l'idée est de comprendre l'influence de la position de substitution du phényle du fluorène (ce dernier étant symétrique) sur les propriétés.

1.1) Du biphényle au fluorène



BiphényleFluorèneSchéma 1. Passage du Biphényle au Fluorène.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la liaison de deux phényles induit une vrille au niveau du lien inter-phényle et une liberté torsionnelle de celui-ci. L'ajout d'un pont méthylène au **biphényle**, pour former le **fluorène**, provoque l'aplanissement du système et une rigidification de la structure (cf. Schéma 1). Nous allons voir que l'aplanissement provoque un meilleur recouvrement orbitalaire sur le squelette π et donc une extension de la conjugaison plus efficace. La rigidification va réduire le nombre d'états vibrationnels et les processus de relaxation non radiatifs.

Pour illustrer ces effets, nous avons mesuré les propriétés optiques du **fluorène** pour les comparer aux données du **biphényle** (Figure 1) disponibles dans la littérature.^{1,2} Nous avons également réalisé des calculs de modélisation moléculaire afin d'obtenir des valeurs théoriques des niveaux énergétiques des OFs des deux molécules. L'ensemble des données a été rapporté dans le Tableau 1. Nous reviendrons sur les détails et méthodes de mesures des différentes propriétés au moment de l'étude des phényl-fluorènes.



FIGURE 1. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION (λ_{EXC} = 233 nm pour le **Biphényle** et 280 nm pour le **Fluorène**) Combinés du biphényle et du fluorène en solutions diluées dans le cyclohexane.

La première caractéristique notable en absorption (Figure 1, traits continus) est l'aspect résolu du spectre du fluorène vis-à-vis du spectre du **biphényle**. La liberté torsionnelle du lien inter-phényle ayant disparu et la structure ayant gagné en rigidité, le nombre de modes vibrationnels est grandement réduit : on voit ainsi apparaître une structure de bandes. De plus, on observe un décalage bathochrome de l'absorbance du **fluorène** par rapport au **biphényle** et le détachement net de trois bandes à hautes longueurs d'onde, avec une bande correspondant à la transition HOMO \rightarrow LUMO située à 301 nm. L'écart énergétique optique du **fluorène** est évalué (cf. I.3.3 p69) à 4.02 eV contre 4.44 eV pour le **biphényle**. On comprend ainsi que l'aplanissement à l'état fondamental permet une meilleure délocalisation du nuage électronique π qui induit une contraction de l'écart énergétique. Les calculs théoriques confirment cette contraction (Tableau 1) : On passe d'un écart énergétique de 5.22 eV (**biphényle**) à 4.91 eV (**fluorène**), principalement du fait de la hausse de la HOMO.

Le **fluorène** présente un spectre d'émission (Figure 1, traits discontinus) en miroir de son spectre d'absorption, élément caractéristique des systèmes π -conjugués rigides. On observe un déplacement de Stokes quasi-nul (2 nm), là où le **biphényle** présente une valeur de l'ordre de 60 nm. On comprend donc qu'il n'y a pas de réorganisation géométrique à l'état excité pour le **fluorène**, du fait de la rigidification conférée par le pont méthylène. Le spectre d'émission du **fluorène** est partiellement superposé à celui du **biphényle**, qui s'étend vers les hautes longueurs d'ondes du fait d'états vibrationnels supplémentaires). La géométrie aplanie de l'état S₁ du biphényle permet donc une délocalisation de la densité électronique analogue à celle du fluorène déjà plan (voir Schéma 2).



SCHÉMA 2. REPRÉSENTATION DE LA RÉORGANISATION GÉOMÉTRIQUE À L'ÉTAT EXCITÉ DU BIPHÉYLE ET DU FLUORÈNE.

Le rendement quantique de fluorescence (RQ_f) du **fluorène** est très élevé (0.88) par rapport à celui du **biphényle** (0.18). La constante radiative du **fluorène** (17.4 × 10⁷ s⁻¹) est sept fois plus grande que sa constante non radiative ($2.37 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$), tandis que la constante radiative du **biphényle** ($1.13 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) est presque cinq fois plus faible que sa constante non radiative ($5.13 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$). La plus grande rigidité du **fluorène** élimine donc les voies de relaxation non radiatives qui prévalent dans le **biphényle**.

Les valeurs d'énergie de l'état triplet (E_T) ont été déterminées à partir des *maxima* de la bande la moins énergétique des spectres de phosphorescence (mesurée en matrice de solvant gelé). La valeur d' E_T du **fluorène** (2.93 eV) est légèrement plus grande que celle du **biphényle** (2.83 eV). Cela s'explique par le fait qu'on observe pour le **biphényle** une transition vers un état fondamental plan figé qui diffère de l'état fondamental relaxé non plan.

		Biphényle ^a	Fluorène				
λ _{ABS} (ε) ^b [nm] (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)		247 (1.60)	256 (1.75), 263 (1.95), 272 (1.39), 290 (0.63), 294 (0.53), 301 (0.93)				
λ _{EM} b	[eV]	302, 312, 325, 336	303, 310				
Δν [nm]	68	2				
RQ f ^b		0.18	0.88				
τ ^b [ns]	16.0	5.06				
k _r (×10) ⁷) [s⁻¹]	1.13	17.4				
k _{nr} (×1	0 ⁷) [s ⁻¹]	5.13	2.37				
LUMO	calº[eV]	-1.17	-1.22				
HOMO cal ^c [eV]		-6.39	-6.13				
ΔE [eV]	Opt ^a	4.44	4.02				
	Calc	5.22	4.91				
E _T [eV]		2.83 ^d	2.93 ^d / 2.93 ^e				

TABLEAU 1. DONNÉES D'INTÉRÊTS DU BIPHÉNYLE ET DU FLUORÈNE.

^a Ref.¹, ^b dans le cyclohexane, ^c DFT B3LYP/6-311+G(d,p), ^d dans le 3-méthyle-pentane Ref.³, ^e dans le 2-méthyl-THF.

En conclusion, nous avons pu observer l'influence du pont méthylène du **fluorène**, par rapport au **biphényle**, sur les propriétés et donc la conjugaison. Nous allons à présent nous intéresser, à travers l'étude d'une série de quatre isomères phényl-fluorènes, à l'influence de la position de substitution.

1.2) Phényl-fluorènes

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, un certain nombre d'exemples de fluorènes (la plupart avec un pont *spiro*) substitués sur les positions 3 et 4 sont apparus dans la littérature ces dix dernières années, venant s'ajouter aux nombreux exemples de composés substitués en 2. Cependant, il n'existait pas, jusqu'à nos travaux, d'étude systématique complète (concernant les quatre positions) de la substitution du fluorène ou du SBF. De plus la position 1 n'avait quant à elle jamais été exploitée. Dans la perspective de concevoir des matériaux hôtes dérivés du SBF pour PhOLEDs bleues efficaces, il nous a paru utile de tenter de rationaliser l'influence de la position de substitution à travers une étude structure-propriétés de composés modèles. Ainsi, nous avons choisi de substituer le fluorène par fragment π -conjugué classique : le phényle. De cette façon, nous pourrons, par analogie aux études sur les oligomères de phényles présentés au chapitre 1, raisonner sur la modulation des propriétés par la position du substituant.



Dans cette partie, nous allons présenter la synthèse et les propriétés des quatre isomères de position du phényl-fluorène : le **1-Ph-F**, **2-Ph-F**, **3-Ph-F** et **4-Ph-F** (cf. Schéma 3). Ces molécules sont en fait les analogues pontés des terphényles (surlignés en bleus) présentés à la fin du chapitre 1. La disymétrisation induite par le pont méthylène crée deux

2) Synthèse





SCHÉMA 4. RÉTROSYNTHÈSE DES QUATRE ISOMÈRES PHÉNYL-FLUORÈNES

La synthèse des **1-**, **2-**, **3-**, et **4-Ph-F** peut s'approcher par deux voies principales (cf. Schéma 4) : le greffage d'une unité phényle par couplage Suzuki-Miyaura directement sur les dérivés fluorènes halogénés correspondants (voie B), ou bien par la réduction des phényl-fluorénones correspondantes (voie A). Les fluorénones, plateformes clefs dans la préparation des composés *spiro*, ont été préparées pour d'autres travaux. Il est donc apparu sensé d'utiliser la voie A pour préparer les **1-**, **3-**, et **4-Ph-F** à partir des fluorénones déjà disponibles. La voie B, plus directe que la voie A, a été utilisée pour préparer le **2-Ph-F**, dont l'intermédiaire 2-Bromo-9H-fluorene (**2-Br-F**) est le seul disponible commercialement.

Nous allons présenter en premier lieu les synthèses des fluorénones halogénées en position 1, 3 et 4, et dans un second temps le greffage des phényles pendants sur les fluorénones et sur le fluorène en position 2. Pour finir, nous aborderons la réduction des phényl-fluorénones en leurs phényl-fluorènes correspondants.

2.2) Synthèse de la 1-halogène-fluorénone

À l'époque de ces travaux, démarrés en 2015 et publiés en 2017,⁴ il n'existait pas d'exemple de fluorène ou de SBF substitués en 1 étudiés pour l'électronique dans la littérature. Ils constituent en effet un défi synthétique par rapport à leurs analogues substitués aux autres positions. Les dérivés de fluorénones étant largement utilisés dans des applications biomédicales⁵⁻⁸, on pouvait cependant trouver quelques propositions de méthodes de préparation régiosélective de 1-fluorénones.⁹⁻¹³ Malheureusement, aucune de ces méthodes (parmi celles accessibles vis-à-vis des réactifs utilisés) ne nous a permis d'accéder efficacement à un dérivé 1-halogène-fluorénone, intermédiaire clef dans la construction de composés *spiro* pour l'électronique organique. Nous nous sommes alors penchés sur une approche synthétique qui s'avère, sans être régiosélective, simple et accessible (Figure 2).



FIGURE 2. SYNTHÈSE DE L'INTERMÉDIAIRE 1-I-FO.

Notre méthode consiste, de façon classique dans les synthèses de fluorénones, en la formation d'un biphényle substitué puis en une substitution électrophile aromatique intramoléculaire pour former la fluorénone désirée.

Ainsi, les composés **1** et **2**, disponibles commercialement à un faible coût, sont liés par un couplage de Suzuki-Miyaura catalysé au palladium pour former le biphényle **3** avec un rendement de 41 %.

Le chauffage de **3** dans l'acide méthylsulfonique pur provoque sa substitution électrophile aromatique intramoléculaire *via* l'ester porté en position 2 pour former les deux aminofluorénones **1-NH₂-FO** et **3-NH₂-FO**. La libre rotation autour du lien biphényle donne donc une répartition statistique (à partir des RMN de bruts réactionnels) des dérivés 1 et 3.



Schéma 5. Liaison hydrogène entre l'oxygène du carbonyle et le groupement amine du $1-NH_2-FO$.

Cette étape n'étant pas régiosélective, nous avons choisi d'utiliser un groupement amine plutôt que directement un halogène, pour faciliter la séparation des deux isomères. En effet, nous avons observé que le **1-NH₂-FO** présente beaucoup moins d'affinité avec la silice que le **3-NH₂-FO**, avec un Δ Rf de 0.5. La purification par chromatographie sur gel de silice est ainsi rendue très aisée. L'explication la plus plausible de ce phénomène est la présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires entre le groupement amine et l'oxygène du carbonyle pour le **1-NH₂-FO** (cf. Schéma 5). Cette interaction intramoléculaire va diminuer les interactions avec la silice par rapport au **3-NH₂-FO** où ces liaisons hydrogènes n'existent pas. Cette réaction est donc intéressante car elle permet l'accès à deux isomères d'une plateforme clef avec des rendements acceptables (43 et 40 %) et une séparation simple.
Une fois le $1-NH_2$ -FO isolé, il subit une réaction de Sandmeyer : l'amine est transformée en diazonium (4) qui est substitué par un iode en présence d'iodure de potassium. Le 1-I-FO est ainsi obtenu avec un rendement total de 13 % sur quatre étapes. Tandis que ce dernier peut sembler faible, il est important de noter que les réactions mises en jeu fonctionnent sur de très grandes quantités à partir de réactifs très peu coûteux, permettant d'obtenir relativement efficacement le 1-I-FO à l'échelle de plusieurs grammes. L'iode a été choisi dans ce cas plutôt que le brome en raison de sa plus grande réactivité vis-à-vis des couplages organométalliques et parce que nos essais de réaction de Sandmeyer avec des réactifs bromés ont conduit à des rendements plus faibles.

2.3) Synthèse des 3-, 4-halogène-fluorénone



Tandis que nous aurions pu utiliser la plateforme **3-NH₂-FO** pour accéder au dérivé halogéné, nous avons préféré utiliser une voie plus accessible en termes de purification. La synthèse de la fluorénone bromée en position 3, **3-Br-FO**, a été réalisée selon une méthode rapportée par Liaoⁱ et son équipe en 2013¹⁴ (Figure 3), et décrite pour la première fois en 1935 par Miller.¹⁵ Il s'agit d'une cyclisation de Pschorr.¹⁶ À partir de la benzophénone commerciale **5**, est formé le dérivé le diazonium intermédiaire **6** qui subit une substitution nucléophile aromatique (avec départ de diazote) pour former le **3-Br-FO** avec un rendement global de 55 %.



La synthèse de la fluorénone bromée en position 4, **4-Br-FO**, a été développée par notre équipe dans des travaux antérieurs.^{17,18} Le biphényle **9** est obtenu par réaction de couplage de Suzuki-Miyaura entre **7** et **8** avec un rendement de 65 %. La substitution électrophile aromatique intramoléculaire dans l'acide méthylsulfonique forme exclusivement le **4-Br-FO** avec un rendement quantitatif. Le rendement global de la réaction est élevé : 65 %.

ⁱ Durant cette thèse, notre équipe a démarré une collaboration forte avec les équipes des professeurs Liao et Jiang (Université de Soochow, Chine), leaders dans le domaine des OLEDs.

2.4) Greffage des phényles pendants

Le greffage des phényles pendants sur les trois fluorénones halogénées (Figure 5) et sur le 2-Br-F (Figure 6) est réalisé par couplage de Suzuki-Miyaura dans des conditions classiques. Celles-ci ont été ajustées pour le 1-I-FO afin d'obtenir des rendements au niveau de ceux des autres positions. Les 1-, 3-, et 4-Ph-FO sont ainsi obtenus facilement avec des rendements élevés (84-89 %).

Le 2-Ph-F est obtenu avec un rendement relativement faible de 59 %. Cette cible servant seulement de modèle d'étude, nous n'avons pas réalisé d'études plus approfondies pour savoir s'il s'agit du rendement systématique et si ce dernier peut être amélioré.



FIGURE 7. RÉDUCTION DES PHÉNYL-FLUORÉNONES VERS LES PHÉNYLES-FLUORÈNES.

10

4-Ph-FO

3-Ph-F (59 %)

4-Ph-F (54 %)

La réduction des cétones des fluorénones est réalisée par réaction de Wolff-Kishner en conditions classiques. D'abord, une condensation entre le carbonyle et l'hydrazine forme l'intermédiaire hydrazone 10. Puis, l'ajout d'une base (hydroxyde de sodium) induit la réduction du carbone de l'hydrazone. Il s'ensuit alors l'oxydation de l'hydrazine en diazote et la formation de l'alcane correspondant. Les 1-, 3-, et 4-Ph-F sont ainsi obtenus avec des rendements modérés (54-69 %), ce qui laisse la place à l'optimisation des conditions de réduction.

L'étude des propriétés des quatre phényl-fluorènes ainsi synthétisés et du **fluorène** nous a permis de comprendre l'influence de la position de substitution du fluorène sur la conjugaison.

3) Propriétés

En plus de leur caractérisation physicochimique d'usage, les **1-**, **2-**, **3-**, **4-Ph-F**, et le **fluorène** ont été étudiés par spectroscopie d'absorption UV-vis et d'émission, et par électrochimie. En parallèle de ces analyses expérimentales, nous avons effectué un ensemble de calculs théoriques DFT (*Density Functional Theory*) et TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*). Ces calculs ont d'abord permis l'optimisation de géométrie :

- de l'état fondamental (S₀) par DFT,
- du premier état excité triplet (T_1) par TD-DFT.

À partir de ces géométries optimisées, des calculs DFT ont permis d'obtenir les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires ainsi que les représentations de leurs densités spatiales. Des calculs TD-DFT ont permis la détermination :

- des transitions d'absorption,
- du niveau d'énergie du premier état triplet (E_T),
- ainsi que la représentation de la densité de spin de l'état T₁.

Ces calculs TD-DFT ont été conduits en modélisant le solvant utilisé pour les mesures photophysiques : le cyclohexane. Tous les détails de méthodologie sont à retrouver dans la partie expérimentale située à la fin du manuscrit.

Nous allons aborder dans un premier temps la modélisation moléculaire de l'état fondamental par DFT. Elle sera mise en relation avec l'étude électrochimique présentée à la suite. Puis nous présenterons les résultats de spectroscopie d'absorption mis en regard avec les calculs TD-DFT. Finalement, nous intéresserons aux propriétés d'émission des composés.

3.1) Modélisation moléculaire de l'état fondamental (DFT)

Après avoir obtenu les géométries optimisées de l'état fondamental de chacun des composés discutés, les calculs de DFT permettent d'obtenir les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires ainsi que leur densité électronique spatiale (Figure 8).



 $\label{eq:Figure 8. Représentation des niveaux énergétiques et des densités électroniques (Isodensité = 0.04) des OFs des 1-, 2-, 3-, 4-Ph-F et du fluorène. DFT B3LYP/6-311+G(d,p).$

Un premier aperçu des valeurs énergétiques des OFs permet d'observer que *l'ajout* d'un phényle au fluorène induit une contraction de l'écart HOMO-LUMO (ΔE_{cal}) quelle que soit la position, de façon analogue au cas des terphényles (cf. chapitre 1 II.3.2). En fait, il faut considérer ici qu'on ajoute un phényle sur un fragment biphényl bloqué dans une conformation conjuguée du fait du pont méthylène.

Le **2-Ph-F** est l'isomère qui subit la contraction de ΔE_{cal} la plus forte vis-à-vis du **fluorène** (δ = 0.49 eV), comme on peut s'y attendre pour un dérivé *para*. La HOMO monte de 0.22 eV tandis que la LUMO baisse de 0.27 eV. On remarque ainsi une forte délocalisation des OFs sur l'ensemble du corps conjugué, jusqu'au phényle pendant.

C'est pour le **4-Ph-F** que la contraction de ΔE_{cal} est la deuxième plus importante puisque l'écart passe à 4.77 eV (δ = 0.14 eV), avec une HOMO qui monte de 0.04 eV et une LUMO qui baisse de 0.10 eV. On peut noter une délocalisation de la LUMO, et dans une moindre mesure de la HOMO, vers le phényle pendant.

La contraction de ΔE_{cal} est la plus faible pour les deux isomères *méta*, **1-Ph-F** (δ = 0.11 eV) et **3-Ph-F** (δ = 0.09 eV). Alors qu'ils possèdent des ΔE_{cal} proches, leurs niveaux des OFs sont décalés. Ainsi, le **1-Ph-F** présente une HOMO identique à celle du **fluorène** (avec

absence de densité électronique sur le phényle pendant), tandis que le **3-Ph-F** présente une HOMO rehaussée de 0.06 eV (avec une densité électronique non négligeable sur le phényle pendant). D'un autre côté, le **1-Ph-F** possède une LUMO abaissée de 0.09 eV (avec une densité électronique visible sur le phényle pendant) alors que le **3-Ph-F** possède une LUMO abaissée de 0.02 eV (absence de densité sur le phényle pendant).

Pour résumer, les calculs de DFT semblent montrer une extension de la conjugaison nette dans le cas de **2-Ph-F** et une extension plus faible dans le cas de **4-Ph-F**. Les isomères *méta* présentent des cas particuliers puisque seule une OF semble influencée dans chaque cas : la LUMO pour le **1-Ph-F** et la HOMO pour le **3-Ph-F**.

Afin de mieux aborder les propriétés des composés présentées, nous allons d'abord nous intéresser en détail à leurs structures moléculaires, dont les géométries ont été optimisées par le calcul. La définition de certains paramètres structurels pourra ainsi nous aider à rationaliser les caractéristiques des phényl-fluorènes.



Schéma 6. Numérotation des phényles et des phényl-fluorènes.

. Il nous a paru pertinent de relever deux éléments (Schéma 6) :

- l'angle dièdre entre le plan du phényle du fluorène substitué (Ph₂) et le plan du phényle pendant (Ph₅), que nous appellerons θ_p ,
- et l'angle dièdre entre les plans des deux phényles du fluorène (Ph₁ et Ph₂).

L'angle entre le phényle substitué du fluorène et le phényle pendant (θ_p) joue sur leur recouvrement orbitalaire. L'angle entre les deux phényles du fluorène témoigne de la déformation de ce dernier. La mesure de ces deux angles est représentée sur l'exemple du **1-Ph-F** Figure 9. Les valeurs des angles pour les cinq molécules sont rapportées Tableau 2 et Figure 10.



FIGURE 9. MIESURE DES ANGLES DIEDRES ($\Gamma \Pi_2, \Gamma \Pi_5$) Θ_P (GAUCHE) E1 ($\Gamma \Pi_1, \Gamma \Pi_2$) (DROTTE) DU **1-\Gamma \Pi-\Gamma.**

TABLEAU 2. PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES EXTRAITS DES STRUCTURES OPTIMISÉES DES QUATRE ISOMÈRES DU PHÉNYL-FLUORÈNE ET DU **FLUORÈNE**.

1-Ph-F	2-Ph-F		Angle (°) θp	Angle (°) (Ph1.Ph2)
3-Ph-F	4-Ph-F	1-Ph-F	51.6	2.18
\sim	\sim	2-Ph-F	37.8	0.20
38.6°	0 61.3°	3-Ph-F	38.6	0.08
FIGURE 10. REPRÉSENTATION DES AN OPTIMISÉES DES P	IGLES DIÈDRES ØP SUR LES STRUCTURES HÉNYL-FLUORÈNES.	4-Ph-F	61.3	4.23

On remarque d'un côté que les angles θ_p des **2-Ph-F** (37.8°) et **3-Ph-F** (38.6°) sont très proches de l'angle dièdre typique d'un enchaînement de phényles *para* ou *méta* (36°).¹⁹ En effet, le pont méthylène ne rajoute pas de contrainte stérique sur ces positions. Les angles (Ph₁.Ph₂) des deux molécules présentent une déviation très faible (<0.5°) de la planéité.

Le **4-Ph-F** présente un angle θ_p légèrement supérieur (61.3°) à l'angle dièdre typique d'un enchaînent de phényles *ortho* (50°),¹⁹ provoqué par la gêne stérique du proton *ortho* du Ph₁ (cf. chapitre 1 II.3.2). Cela s'explique par la rigidification du pont méthylène qui bloque la rotation du Ph₁ qui permettait de minimiser les angles dièdres dans le *o*-**TP**. Le **1-Ph-F** possède un angle θ_p supérieur (51.6°) à celui du **3-Ph-F** et à l'angle typique d'un enchaînement de phényles *méta*.¹⁹ C'est la gêne stérique induite par le pont méthylène qui est responsable de cette torsion plus grande.



FIGURE 11. REPRÉSENTATION EN BOULE DES MOLÉCULES DU 1-Ph-F (GAUCHE) ET DU 4-Ph-F.

Les représentations en boule (les atomes sont dessinés sous forme de sphères avec leurs rayons de Van der Walls propres) des deux molécules (Figure 11) illustrent très clairement ces effets stériques. Les angles (Ph_1 . Ph_2) du **1-Ph-F** (2.18°) et du **4-Ph-F** (4.23°) témoignent d'une torsion inter-phényle malgré la présence du pont méthylène. Les effets stériques dont nous venons de discuter, induisant une contrainte sur la structure, sont sans doute à l'origine de cette déviation de la planéité.

Pour résumer, on peut tirer plusieurs informations de cette étude concernant l'influence du pont méthylène dans les dérivés fluorènes. Tout d'abord, il assure la conjugaison du motif terphényle sur au moins un biphényle. Pour cette raison, *l'ajout* d'un phényle au fluorène en position 4 semble davantage influencer ΔE_{cal} que *l'ajout* d'un phényle en *ortho* d'un biphényle (cas de *o*-**TP**). On observe l'inverse pour les autres positions. De plus, le pont induit un encombrement stérique en position 1 et 4 qui va augmenter l'angle dièdre entre le phényle et son substituant (θ_p), perturbant ainsi la conjugaison. Il induit ainsi une différence de comportement des deux isomères *méta* qui présentent un ΔE_{cal} semblable mais avec des niveaux des OFs décalés : il influence la LUMO pour **1-Ph-F** et majoritairement la HOMO pour **3-Ph-F**.

Finalement, l'extension de la conjugaison avec *l'ajout* d'un phényle au **fluorène** se fait, de façon analogue au cas des terphényles, avec la compétition d'un effet électronique et d'un effet structurel. Cependant, le pont méthylène joue sur les deux aspects puisqu'il augmente le couplage des deux phényles plans et induit :

- un encombrement sur la position 1 (par la gêne stérique du pont lui-même),
- une augmentation de l'encombrement sur la position 4 (par l'aplanissement).

3.2) Études électrochimiques

Grâce à la voltampérométrie cyclique (CV), il est possible d'étudier les différents processus d'oxydation et/ou de réduction des espèces en solution. À partir des CVs, on peut déterminer les potentiels de seuil (E_{onset}) d'oxydation et/ou de réduction qui peuvent être convertis en énergie des orbitales HOMO et/ou LUMO des molécules à partir du formalisme de Jenekhe :²⁰

$$LUMO (eV) = -[E_{onset}^{réd}(vs ECS) + 4.4]$$
$$HOMO (eV) = -[E_{onset}^{ox}(vs ECS) + 4.4]$$

Le potentiel de réduction correspond au potentiel nécessaire pour ajouter un électron à la molécule. Cette énergie se rapproche de l'affinité électronique et par conséquent du niveau de la LUMO. À l'inverse, le potentiel d'oxydation est le potentiel nécessaire pour arracher un électron à la molécule. Il est proche de l'énergie d'ionisation et informe donc sur le niveau de la HOMO. Les composés étudiés possèdent des écarts HOMO-LUMO trop grands pour se contenter de la fenêtre électrochimique d'un seul solvant. Par conséquent, les mesures sont réalisées (à 100 mV.s⁻¹) dans le dichlorométhane pour l'oxydation et dans le DMF pour la réduction, en présence d'un sel de fond ($Bu_4N.PF_6$, 0.2 M dans le DCM et 0.1 M dans le DMF) ajouté pour rendre le milieu conducteur. Les valeurs des potentiels sont toujours recalculées par rapport à l'ECS (électrode au calomel saturé), par ajout de ferrocène dans la solution d'étude. En effet, le ferrocène, dont le potentiel d'oxydation est de 0.405 V/ ECS, est une bonne sonde électrochimique. De plus amples détails sur les méthodes employées se trouvent dans la partie expérimentale en fin de manuscrit.



FIGURE 12. CYCLOVOLTAMOGRAMMES DE RÉDUCTION (GAUCHE, DMF, BU4N.PF6 0.1 M) ET D'OXYDATION (DROITE, DCM, BU4N.PF6 0.2 M) DES 1-, 2-, 3-, 4-Ph-F ET DU FLUORÈNE.

Sur les cyclovoltammogrammes (Figure 12), on s'intéresse principalement aux potentiels de pic (E) et aux potentiels de début de vague (E_{onset}) déterminés par le tracé d'une tangente sur la première vague d'oxydation/réduction qui vient couper l'axe des abscisses. Les composés présentent chacun une première vague d'oxydation non réversible et une vague de réduction réversible. Il faut noter que d'autres vagues d'oxydation sont visibles à des potentiels

plus grands. Cependant, comme de nombreux hydrocarbures aromatiques, le fluorène et ses dérivés polymérisent lorsqu'ils sont oxydés à des potentiels plus anodiques. Notre objectif étant simplement d'évaluer les niveaux électrochimiques des OFs, nous nous limitons à la première vague.

	1-Ph-F	2-Ph-F	3-Ph-F	4-Ph-F	Fluorène
E ^{ox a} (V)	1.66	1.48	1.59	1.64	1.66
E _{onset} ^{ox a} (V)	1.54	1.32	1.49	1.53	1.51
HOMO (eV)	-5.94	-5.72	-5.89	-5.93	-5.91
E ^{red b} (V)	-2.76	-2.60	-2.82	-2.72	-2.92
E _{onset} red b (V)	-2.63	-2.48	-2.69	-2.58	-2.80
LUMO (eV)	-1.77	-1.92	-1.71	-1.82	-1.60
ΔE _{el}	4.17	3.80	4.18	4.11	4.31

TABLEAU 3. DONNÉES ÉLECTROCHIMIQUES DES 1-, 2-, 3-, 4-Ph-F ET DU FLUORÈNE.

^a dans le DCM, ^b dans le DMF.

Les valeurs de potentiels, les niveaux énergétiques et leurs écarts (ΔE_{el}) calculés sont rapportés dans le Tableau 3. On constate des tendances identiques aux observations faites sur les valeurs d'énergie théoriques (Figure 13), montrant une bonne corrélation entre étude théorique et expérimentale. On observe une contraction de ΔE_{el} , par rapport au fluorène, la plus grande pour **2-Ph-F** (δ = 0.51 eV), intermédiaire pour **4-Ph-F** (δ = 0.20 eV), et la plus faible pour **1-Ph-F** (δ = 0.14 eV) et **3-Ph-F** (δ = 0.13 eV). La seule différence notable se situe au niveau des HOMO des **1-Ph-F** et **4-Ph-F** qui sont situées en dessous de celle du fluorène. Ce résultat surprenant ne peut être interprété que par une déviation de la mesure sur des valeurs proches.



FIGURE 13. COMPARAISON DES NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES ÉLECTROCHIMIQUES AUX NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES THÉORIQUES.

3.3) Spectroscopie d'absorption UV-vis

La spectroscopie d'absorption UV-vis permet de renseigner sur la capacité d'une molécule à absorber la lumière sur la gamme allant de l'ultraviolet jusqu'à la lumière visible (typiquement 200-800 nm). Un faisceau de longueur d'onde λ et d'intensité I_o est envoyé sur une solution de la molécule à étudier : une partie du faisceau est absorbée et on mesure l'intensité I du faisceau transmis. L'absorbance (A) est définie comme log(I_o/I), elle est reliée pour la solution diluée à la concentration de la solution (C), au coefficient d'absorption molaire (ϵ) et à la longueur de solution traversée par le faisceau (L) par la loi de Beer-Lambert A(λ) = ϵ × L × C. Le coefficient d'absorption molaire d'un composé est déterminé par cette relation en mesurant l'absorbance de plusieurs solutions de concentrations connues.

On enregistre donc un spectre d'absorption qui rend compte de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. L'absorbance mesurée d'un composé étant dépendante de sa concentration, il est d'usage de la convertir en coefficient d'absorption molaire qui est intrinsèque au composé. Ce spectre est caractéristique de la molécule étudiée (dans le solvant choisi) et est directement lié à sa structure. Une autre propriété accessible grâce à cette mesure est l'écart énergétique optique de la molécule, il correspond à l'énergie de la transition la moins énergétique, soit la différence d'énergie entre la molécule à l'état fondamental (S₀) et le premier état excité accessible (souvent S₁). Cet écart optique est donc lié à l'écart HOMO-LUMO (dans le cas où cette transition est autorisée) de l'état fondamental et renseigne ainsi sur la configuration électronique de la molécule.

Les spectres d'absorption ont été mesurés en solution diluée dans le cyclohexane (Figure 14). En tant qu'hydrocarbones purs classiques (ne présentant pas de transfert de charge intramoléculaire), ces molécules ne sont pas solvatochromes : leurs spectres d'absorption restent inchangés quel que soit le solvant utilisé.



FIGURE 14. SPECTRES D'ABSORPTION DE 1-, 2-, 3-, 4-Ph-F ET DU FLUORÈNE MESURÉS DANS LE CYCLOHEXANE.

Les écarts énergétiques optiques (ΔE_{opt}) ont été déterminés en traçant l'absorbance en fonction de l'énergie du photon. La conversion entre la longueur d'onde d'un photon et son énergie est réalisée grâce à la relation de Planck-Einstein ($E = hv = \frac{hc}{\lambda}$), E étant l'énergie du photon, h la constante de Planck, v la fréquence, c la célérité, et λ la longueur d'onde. Ainsi, une énergie d'un électron-volt équivaut à une longueur d'onde de 1239.84 nm selon les valeurs recommandées par le *Comité de données pour la science et la technologie* (CODATA) en 2010.²¹ Une modélisation mathématique est réalisée sur la première section linéaire de la première bande d'absorption, formant ainsi sa tangente. L'écart énergétique optique est la valeur à laquelle cette tangente croise l'axe des abscisses (Figure 15).



FIGURE 15. GRAPHE D'ABSORPTION PERMETTANT D'EXTRAIRE L'ÉCART ÉNERGÉTIQUE OPTIQUE (EXEMPLE DU FLUORÈNE).

D'après notre comparaison du **biphényle** et du **fluorène** (cf. I.1.1), on peut distinguer deux zones principales dans chacun des spectres : un jeu de bandes relatifs à l'absorption du **biphényle** entre 220 nm et 290 nm (305 nm pour le **2-Ph-F**) et un jeu de bandes relatif à l'absorption du **fluorène** au-delà. La partie coupée des spectres (inaccessible du fait de l'absorption du solvant) se compose des bandes relatives à l'absorption du benzène, qui ne présente pas d'intérêt pour notre étude. Les données d'intérêts extraites des spectres sont rapportées dans le Tableau 4. De façon générale, on observe, en passant du **fluorène** aux phényl-fluorènes, une perte de structuration des bandes au-dessus de 290 nm, très probablement due à la liberté torsionnelle du lien introduit avec le phényle pendant (diminution du caractère rigide du fluorène).

Le **2-Ph-F** présente le spectre le plus différent du **fluorène**, avec un décalage bathochrome de l'absorbance et une forte augmentation du coefficient d'absorption molaire. La structure de bande, très large avec un épaulement, ne porte pas les caractéristiques des motifs constitutifs. On observe donc une très claire extension de la conjugaison, comme en témoigne la contraction de ΔE_{opt} par rapport au fluorène ($\delta = 0.28$ eV).

Le **4-Ph-F** présente un spectre très élargi sur l'ensemble de la gamme considérée ce qui semble indiquer un nombre important de conformères. La zone relative à l'absorption du biphényle (230 – 280 nm) ne voit pas son coefficient d'absorption molaire augmenter par rapport au **fluorène**, ce qui témoigne d'un certain isolement du phényle pendant par rapport au biphényle ponté. La bande la moins énergétique présente le même maximum que celle du **fluorène**, avec cependant une queue de bande qui s'étend vers les hautes longueurs d'onde. Il y a ainsi une petite contraction de ΔE_{opt} ($\delta = 0.18$ eV). On comprend donc qu'il existe un couplage du motif fluorène avec le phényle pendant sur une minorité de conformères. Le niveau HOMO du **4-Ph-F** et sa densité électronique (Figure 8) suggèrent que l'extension de la conjugaison, qui devrait être favorisée d'un point de vue électronique, est bloquée par le fort angle dièdre $\theta_{\rm p}$ (61.3°) imposé au phényle pendant (effet de torsion).

Le **1-Ph-F** présente un spectre aux hautes longueurs d'onde semblable à celui du **4-Ph-F**. La contraction de ΔE_{opt} par rapport au fluorène est légèrement plus faible ($\delta = 0.14$ eV). Il semble donc exister un faible degré de conjugaison entre le motif fluorène et le phényle pendant malgré un θ_p proche de 50°. Mais contrairement au **4-Ph-F**, le niveau HOMO du **1-Ph-F** et surtout sa densité électronique (Figure 8) suggèrent que l'extension de la conjugaison n'est pas favorisée d'un point de vue électronique. En revanche, il est difficile de statuer sur le rôle de l'effet de torsion (le couplage serait-il plus fort sans ce dernier ?). D'ailleurs, la zone d'absorption relative au biphényle du **1-Ph-F** voit son coefficient d'absorption augmenter par rapport au **fluorène**. Cela signifie qu'il existe un couplage entre le phényle substitué et le phényle pendant, formant un second (en plus du biphényle ponté) motif biphényle, isolé du phényle non substitué, à absorber. Cet effet n'est pas aussi fort que dans le *m*-**TP** sûrement du fait de la torsion inter-phényle (Ph₂.Ph₅) plus grande ici.

Le **3-Ph-F** présente ce même effet et de façon plus prononcée : le coefficient d'absorption molaire de la bande attribuée au motif biphényle est plus grand et celle-ci présente une perte de structuration. C'est la conjugaison entre le phényle substitué et le phényle pendant, maximal du fait de l'absence d'encombrement stérique en position 3, qu'on voit apparaître. La bande la moins énergétique (308 nm) présente un décalage bathochrome par rapport à celle du **fluorène** (301 nm). La contraction de ΔE_{opt} ($\delta = 0.25$ eV) est la plus forte après le **2-Ph-F**. C'est le signe d'une extension de la conjugaison du motif fluorène vers le phényle pendant. Ce résultat est surprenant au vu de ce qu'on peut lire dans la littérature liée au fluorène/SBF pour l'électronique organique, où le lien *méta* est présenté comme rompeur de conjugaison (certainement par analogie aux oligophénylènes non pontés, cf. chapitre 1 II.2).

	1-Ph-F	2-Ph-F	3-Ph-F	4-Ph-F	Fluorène
λ _{ABS} (ε) [nm] (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	277 (1.57) 302 (0.55)	289 (3.23) 310 (2.68)	277 (1.47) 308 (0.60)	279 (1.38) 300 (0.58)	272 (1.39) 290 (0.63) 294 (0.53) 301 (0.93)
ΔE _{opt} [eV]	3.92	3.78	3.81	3.88	4.06

TABLEAU 4. DONNÉES ISSUES DES SPECTRES D'ABSORPTION DES PHÉNYL-FLUORÈNES ET DU **FLUORÈNE** DANS LE CYCLOHEXANE.

Pour résumer, par l'analyse des spectres d'absorption, l'extension de la conjugaison du fluorène vers le phényle pendant semble la plus forte pour **2-Ph-F** tandis qu'elle est plus modérée pour **3-Ph-F**. L'extension est la plus faible pour **4-Ph-F** (effet de torsion) et **1-Ph-F** (effet électronique et possiblement l'effet de torsion). Si l'on compare cette étude à son analogue réalisée sur les terphényles (chapitre 1 II.3.2), on remarque que la présence du pont méthylène semble favoriser l'extension de la conjugaison vers le lien *méta*. En effet, la contraction de ΔE_{opt} du *m*-**TP** par rapport au **biphényle** ($\delta = 0.06 \text{ eV}$) est très inférieure à la contraction observée pour **1-Ph-F** ($\delta = 0.14 \text{ eV}$) et le **3-Ph-F** ($\delta = 0.25 \text{ eV}$) par rapport au **fluorène**. Cependant, l'existence d'un effet de torsion (Θ_p plus grand) pour **1-Ph-F** empêche de déterminer si le pont favorise plus l'extension de la conjugaison en position 3 qu'en position 1. Un effet donneur électronique du pont vers sa position *para*, la position 3, n'est pas à exclure. Nous reviendrons sur cette hypothèse avec le **3-Ph-SBF**.

3.4) Études TD-DFT

Les calculs de TD-DFT permettent d'obtenir des informations sur les transitions électroniques d'absorption d'un composé. Ces calculs ont été réalisés sur les géométries optimisées de l'état fondamental de chaque molécule en modélisant le cyclohexane comme solvant. Les transitions données peuvent être corrélées avec les bandes d'absorption observées expérimentalement. On relève ainsi les OMs mises en jeu, les énergies des transitions, et les forces d'oscillateur (qui témoignent de la probabilité que la transition ait lieu, et peuvent être rapprochées du coefficient d'absorption molaire). En représentant les densités électroniques des orbitales moléculaires, on peut déterminer les fragments qui participent à une transition. Typiquement et pour l'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit, nous calculons les transitions des 20 premiers états excités. Nous choisissons de représenter sur les diagrammes la première transition (quelle que soit sa force d'oscillateur, car son caractère autorisé ou interdit fournit une information précieuse) et les transitions permises pertinentes vis-à-vis des spectres expérimentaux. Lorsqu'une transition met en jeu plusieurs contributions majoritaires (>20 %), leur participation respective (en pourcentage) est indiquée.

Ces diagrammes ayant déjà servi d'appui à la discussion des spectres d'absorption, nous nous contenterons ici de décrire rapidement les informations visibles.

Le diagramme du **fluorène** (Figure 16) permet d'attribuer la première bande d'absorption à une transition (1) correspondant à deux contributions $HOMO \rightarrow LUMO/HOMO \rightarrow L+1$, la $HOMO \rightarrow LUMO$ étant majoritaire. La seconde bande est attribuée à une transition (2) présentant les mêmes contributions mais avec la $HOMO \rightarrow L+1$ majoritaire. Les forces d'oscillateurs affichées sont en bonne adéquation avec les coefficients d'absorption molaire expérimentaux. Le diagramme du **1-Ph-F** (Figure 17) présente également deux transitions (**1** et **2**) à deux contributions HOMO \rightarrow LUMO/HOMO \rightarrow L+1 (sans participation du phényle pendant) comme responsables des deux premières bandes d'absorption. On peut voir une troisième transition (**3**) HOMO \rightarrow L+1/H-1 \rightarrow L+1 qui implique les deux biphényles (avec le phényle central en commun) de façon isolée, attribuée à la troisième bande d'absorption. On note que la contribution majoritaire est celle mettant en jeu le biphényle ponté.

Le diagramme du **2-Ph-F** (Figure 18) présente une transition (1) HOMO \rightarrow LUMO avec une force d'oscillateur très élevée (tout comme le coefficient d'absorption molaire de la bande expérimentale), qui implique l'ensemble du corps terphényle. Les transitions impliquant les motifs biphényles (**2** et **3**) ont des forces d'oscillateurs très faibles, ce qui explique le creux du spectre d'absorption dans la zone correspondante.

Le diagramme du **3-Ph-F** (Figure 19) présente une particularité qui peut expliquer le décalage de son absorption par rapport au **1-Ph-F**. L'OM L+1 est très proche de la LUMO (en contraste avec **1-Ph-F**). Les deux premières transitions (**1** et **2**) sont encore une fois des combinaisons de contributions HOMO→LUMO/HOMO→L+1, mais avec des participations relatives inversées. Les énergies de ces transitions sont donc diminuées par rapport au **1-Ph-F**. On remarque d'ailleurs que l'ensemble du corps terphényle est impliqué dans la transition HOMO→L+1 puisqu'on observe une extension de la conjugaison du biphényle non ponté vers le phényle plan dans la L+1. La troisième bande d'absorption est attribuée à deux transitions (distinctes) mettant en jeu les deux biphényles (avec le phényle central en commun) de façon isolée : H-1→HOMO (**3**) et H-1→L+1 (**4**).

Le diagramme du **4-Ph-F** (Figure 20) montre, à l'instar du **2-Ph-F**, une première transition HOMO \rightarrow LUMO (**1**) avec participation de l'ensemble du motif terphényle mais une densité réduite sur le phényle pendant (effet de torsion). La deuxième transition (**2**) est une combinaison HOMO \rightarrow L+1/H-1 \rightarrow LUMO qui met en jeu majoritairement les motifs biphényles séparés, mais présente une extension de la densité électronique vers le troisième phényle. Cela explique le décalage bathochrome de la deuxième bande d'absorption.



FIGURE 16. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU FLUORÈNE.



FIGURE 17. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU 1-Ph-F.





FIGURE 19. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU **3-Ph-F**.



FIGURE 20. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU 4-Ph-F.

3.5) Spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission permet de visualiser la lumière émise par un composé après son excitation lumineuse. On règle le faisceau d'excitation (λ_{exc}) sur une longueur d'onde du spectre d'absorption de la molécule. Le composé absorbe une partie du faisceau et émet lors de sa relaxation dans toutes les directions de l'espace. Afin de ne mesurer que l'émission, la détection se fait à 90° du faisceau incident. On enregistre un spectre d'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde détectée, en gardant l'excitation fixe.

En plus de renseigner sur la gamme d'émission, il est possible de connaître l'efficacité de la luminescence en comparant la quantité de photon émise par la molécule avec celle émise par une référence dans les mêmes conditions de mesure : on détermine le rendement quantique (RQ) de la molécule (cf. chapitre 1 I.2.2). Il est calculé selon la formule suivante :

$$RQ_{\acute{e}ch} = RQ_{ref} \times \frac{(I_{\acute{e}ch})}{(I_{ref})} \times \left(\frac{\eta_{\acute{e}ch}}{\eta_{ref}}\right)^2,$$

où *éch* et *ref* correspondent aux grandeurs de l'échantillon et de la référence respectivement, *RQ* au rendement quantique, *I* à l'aire sous la courbe de luminescence, et η à l'indice de réfraction du solvant utilisé. La référence utilisée tout au long de nos travaux est le sulfate de quinine, qui possède un rendement quantique de fluorescence (RQ_f) de 54 %. ²² On détermine également le déplacement de Stokes (Δv), qui correspond à la différence d'énergie entre les *maxima* des longueurs d'onde d'émission et d'absorption, pour une même transition électronique.

Enfin, des mesures de déclins de luminescence peuvent être effectuées. Elles permettent de déterminer la durée de vie d'un état excité.



FIGURE 21. SPECTRES D'ÉMISSION DE 1-, 2-, 3-, 4-Ph-F ET DU FLUORÈNE MESURÉS DANS LE CYCLOHEXANE À TEMPÉRATURE AMBIANTE. (λ_{exc} = 280 nm pour le fluorène et 290 nm pour les phényl-fluorènes)

Comme pour les spectres d'absorption, les spectres d'émission à température ambiante sont réalisés en solution diluée dans le cyclohexane (Figure 21). L'allure des spectres est très similaire à celle observée pour les analogues terphényles (cf. chapitre 1 II.3.2). Les données collectées sont rapportées Tableau 5.

Les spectres des **2-Ph-F** et **3-Ph-F** sont quasi-identiques, structurés avec des *maxima* d'émission (λ_{EM}) de 329 et 328 nm respectivement. Les déplacements de Stokes (Δv) associés sont de 19 et 20 nm contre 2 nm pour le **fluorène**. On comprend donc que *l'ajout* d'un phényle, et sa liberté torsionnelle associée, induisent une réorganisation géométrique à l'état excité plus importante. Les géométries optimisées calculées de l'état fondamental de **2-Ph-F** et **3-Ph-F** présentent le même θ_p typique d'un enchaînement de phényles (~36°). La réorganisation à l'état excité est donc semblable pour les deux composés, ainsi que la perte d'énergie induite. On note tout de même un allongement du spectre du **2-Ph-F** vers les hautes longueurs d'onde par rapport à celui de **3-Ph-F**, signe de la meilleure conjugaison du lien *para*.

On observe pour le **4-Ph-F** une bande large et déstructurée avec un décalage bathochrome ($\lambda_{\text{EM}} = 362 \text{ nm}$) par rapport à ses isomères. Δv est évalué à 62 nm. **4-Ph-F** subit donc, de façon analogue à **o-TP**, une forte réorganisation de la géométrie à l'état excité. Celle-

ci est imputable à la haute valeur de θ_p à l'état fondamental qui éloigne sa géométrie de la géométrie rigidifiée de l'état excité. L'encombrement stérique qui impose θ_p entrave l'aplanissement à l'état excité et induit l'accroissement du nombre de conformères émetteurs.

1-Ph-F présente la bande d'émission la moins décalée ($\lambda_{EM} = 323$ nm) vers les hautes longueurs d'onde par rapport au **fluorène** ($\lambda_{EM} = 310$ nm). Δv est évalué à 21 nm, soit une valeur très proche de celles de ses isomères **2-Ph-F** (19 nm) et **3-Ph-F** (20 nm). On en déduit, que malgré son θ_p plus élevé, **1-Ph-F** ne présente pas davantage de réorganisation à l'état excité. En revanche, la bande d'émission du **1-Ph-F** est peu résolue, sans être aussi large que celle de **4-Ph-F**. Ainsi, l'encombrement stérique de la position 1 (provoqué par le carbone du pont méthylène) vient également perturber l'aplanissement à la réorganisation de l'état excité et induit donc un accroissement du nombre de conformères émetteurs.

Les rendements quantiques de fluorescence (RQ_f) des composés ont été déterminés dans le cyclohexane avec comme référence le sulfate de quinine (dont l'émission est mesurée en solution d'acide sulfurique à 1 M). Les solutions ont été préparées à des intensités d'absorbance inférieures à 0.1 afin de s'affranchir des phénomènes de désactivation intermoléculaire. Typiquement, il est admis que l'erreur intrinsèque à la mesure est de +/-10 %. Les valeurs sont rapportées dans le Tableau 5.

Le RQ_f du **fluorène** déterminé selon nos mesures est de 88 %. Sa fluorescence constitue donc la large majorité des processus de relaxation. Parmi les quatre isomères de phényl-fluorènes, seul le **2-Ph-F** présente un RQ_f plus élevé (97 %). L'extension de la conjugaison vers le phényle pendant augmente le moment dipolaire de transition $S_1 \rightarrow S_0$, en miroir de ce qui est observé pour l'absorption $S_0 \rightarrow S_1$. L'*ajout* du phényle induisant également de nouvelles voies de relaxation non radiative, les RQ_f des autres isomères, moins conjugués que **2-Ph-F**, sont plus faibles que celui du **fluorène**. La tendance suit le degré d'extension de la conjugaison (du plus petit au plus grand) : **1-Ph-F** (43 %), **4-Ph-F** (64 %), **3-Ph-F** (74 %).

Des mesures de déclin de fluorescence ont été réalisées pour les quatre isomères du phényl-fluorène et le **fluorène** (Figure 22). La technique utilisée est appelée *Time-correlated single-photon counting* (TCSPC). Elle consiste à réaliser un grand nombre (typiquement 10 000) de cycles excitation-émission d'un échantillon à l'aide d'un *pulse* lumineux (laser ou LED). À chaque cycle, un seul photon est détecté avec son décalage temporel vis-à-vis du *pulse*. C'est la répartition statistique de tous les photons qui construit un histogramme des détections en fonction du temps, et qui trace le déclin. Le graphe recueilli subit une convolution avec le signal de réponse de l'appareil (en noir sur la figure), mesuré à l'aide de la diffusion du *pulse* d'excitation dans un milieu dispersif (une solution colloïdale de LUDOX dans notre cas). On

réalise alors une modélisation mathématique (en rose sur la figure) selon la loi exponentielle du déclin de luminescence (cf. chapitre 1 I.2.3) pour déterminer la durée de vie (τ) :



$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, A(\tau) = A_0 e^{-1} \approx A_0 \times 0.37$$

Figure 22. Mesures de déclin de fluorescence des 1-, 2-, 3-, 4-Ph-F et du fluorène dans le cyclohexane $(\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}).$

Les durées de vie de l'état S1 de chacun des composés sont rapportées Tableau 5. Elles sont uniques pour chaque composé, tous les déclins étant monoexponentiels. Elle est de 5.06 ns pour le fluorène. Les isomères *méta* présentent des valeurs plus grandes : 6.86 ns pour **1-Ph-F** et 5.98 ns pour **3-Ph-F** tandis que des valeurs plus petites sont trouvées pour **4-Ph-F** (3.32 ns) et **2-Ph-F** (1.20 ns).

 τ et RQ sont définis par rapport aux constantes radiative (k_r) et non radiative (k_{nr}) selon ces relations :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \qquad RQ = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

On peut donc calculer les valeurs de ces constantes à partir de la durée de vie et du rendement quantique de fluorescence selon :

$$k_r = \frac{RQ_f}{\tau_f} \qquad k_{nr} = \frac{(1 - RQ_f)}{\tau_f}$$

Ces valeurs sont rapportées dans le Tableau 5. Ainsi, on constate que le k_r de **2-Ph-F** (75.2 × 10⁷ s⁻¹) est très supérieur à ceux des autres composés, tandis que le k_r de **1-Ph-F** (6.27 × 10⁷ s⁻¹) est le plus bas de tous. Même si **4-Ph-F** présente le k_{nr} le plus élevé de toute la série, **1-Ph-F** est le seul qui possède un k_{nr} supérieur à son k_r . Pour résumer, *l'ajout* du phényle au fluorène

augmente k_{nr} pour tous les isomères sauf **2-Ph-F**, et de façon plus prononcée sur les molécules qui présentent un θ_p plus élevé (**1-Ph-F** et **4-Ph-F**). k_r est augmenté (davantage pour **2-Ph-F**) pour les liens favorisant la conjugaison vers le phényle pendant (*para* et *ortho* tandis qu'il est diminué (davantage pour **1-Ph-F**) pour les liens *méta*.

	r	[r	r	[
	1-Ph-F	2-Ph-F	3-Ph-F	4-Ph-F	Fluorène
λ _{εм} [eV]	323	329, 343	328, 337	362	303, 310
Δv [nm]	21	19	20	62	2
RQ _f ^a	0.43	0.97	0.74	0.64	0.88
T _f [ns]	6.86	1.20	5.98	3.32	5.06
k _r (×10 ⁷) [s ⁻¹]	6.27	75.2	12.4	19.3	17.4
k _{nr} (×10 ⁷) [s ⁻¹]	8.31	2.33	4.35	10.8	2.37

TABLEAU 5. DONNÉES ISSUES DES SPECTRES D'ÉMISSION ET DES MESURES DE DÉCLIN DE FLUORESCENCE DES PHÉNYL-FLUORÈNES ET DU **FLUORÈNE** DANS LE CYCLOHEXANE.

^a en référence au sulfate de quinine.

Des spectres d'émission ont aussi été mesurés à partir de solutions dans 2-méthyl-THF à 77 K (Figure 23). Ce solvant, refroidi à l'aide d'azote liquide, forme un verre figé translucide à basse température. Cela permet de réduire grandement les mécanismes de relaxation non radiatifs et d'observer la phosphorescence (cf. chapitre 1 II.2.2). À partir d'un spectre obtenu, on peut extraire une valeur d'énergie du premier état triplet (E_T). Typiquement, il est relevé au maximum de la bande de phosphorescence la plus énergétique (longueur d'onde la plus basse). On peut également tirer certaines informations de la fluorescence à 77 K, puisque la réorganisation à l'état excité est aussi réduite ainsi que le nombre de modes vibrationnels. Les données d'intérêts ont été rapportées Tableau 6.



FIGURE 23. SPECTRES D'ÉMISSION DES 1-, 2-, 3-, 4-Ph-F ET DU FLUORÈNE MESURÉS DANS LE 2-MÉTHYLE-THF À 77 K, SUR TOUTE LA GAMME (GAUCHE) ET EN ZOOM SUR LA PHOSPHORESCENCE (DROITE) (λ_{Exc} = 280 nm pour le fluorène et 290 nm pour les phényl-fluorènes).

Sans les spectres d'absorption à basse température (notre équipe ne disposant pas de l'équipement nécessaire), il n'est pas possible de statuer précisément sur la baisse de réorganisation à l'état excité puisqu'on ne peut extraire les déplacements de Stokes. Cependant, on peut tout de même observer que la réorganisation à S₁ de **4-Ph-F** est grandement réduite puisque sa bande de fluorescence est ici superposée à la fluorescence des **2-Ph-F** et **3-Ph-F**. Alors que la fluorescence de **1-Ph-F** a gagné en structuration (tout comme pour **2-Ph-F** et **3-Ph-F**), la bande de **4-Ph-F** demeure large et non résolue. Cela signifie que là où l'abaissement de la température permet de réduire le nombre de conformères à l'état fondamental en réduisant la liberté vibrationnelle de **1-Ph-F**, elle fige toujours un grand nombre de conformères de **4-Ph-F** qui sont responsables de l'émission large. On peut donc faire l'hypothèse d'une plus grande interaction du phényle pendant avec le proton *ortho* du phényle non substitué du fluorène dans le cas de **4-Ph-F**, au regard de l'interaction du phényle pendant avec le carbone du pont méthylène dans le cas de **1-Ph-F**.

Une autre information importante est le ratio entre la phosphorescence et la fluorescence. Pour les phényl-fluorènes, on observe une contribution de phosphorescence croissante avec la baisse du RQ_f (la plus grande pour **1-Ph-F** et la plus faible pour **2-Ph-F**), qui témoigne d'un croisement inter-systèmes (cf. chapitre 1 I.2.1) favorisé. Le fluorène ne suit pas cette tendance car il possède un k_{nr} aussi bas que **2-Ph-F** mais un RQ_f plus faible.

Le maximum de la première bande de phosphorescence permet de déterminer une valeur d' E_T . De façon analogue aux isomères du terphényle, c'est la nature du lien (et non un effet structurel) qui semble diriger cette valeur. Les deux isomères *méta* (**1-Ph-F** et **3-Ph-F**) présentent une même E_T (2.90 eV) très proche de celle du fluorène (2.93 eV). **2-Ph-F**, à lien *para*, possède l' E_T la plus faible (2.57 eV) tandis que **4-Ph-F** possède une E_T intermédiaire (2.63 eV).

TABLEAU 6. DONNÉES ISSUES DES SPECTRES D'ÉMISSION DES PHÉNYL-FLUORÈNES ET DU FLUORÈNE DANS LE 2-MÉTHYLE-THF à 77 K.

		1-Ph-F	2-Ph-F	3-Ph-F	4-Ph-F	Fluorène
λ _{εм} ^{fluo} à 7	7 K [eV]	317, 328	328, 343, 357	325, 336	338	309, 314
Eτ	Opt	2.90	2.57	2.90	2.63	2.93
[eV]	Calc ^a	2.72	2.40	2.70	2.59	2.72
[ev]	Calc ^ª	2.72	2.40	2.70	2.59	2.72

^a TD-DFT B3LYP/6-311+G(d,p)

Afin de rationaliser ces résultats, nous avons modélisé les géométries optimisées de l'état T_1 de chaque molécule. À partir de ces géométries, nous avons été capables de calculer des valeurs théoriques d' E_T (Tableau 6) mais aussi de tracer la densité de spin de l'état triplet afin d'observer la contribution des fragments constitutifs des molécules. Les détails de méthodologie sont décrits dans la partie expérimentale du manuscrit.



FIGURE 24. Représentation de la densité de spin (Isodensité = 0.004) de l'état T₁ des quatre phényl-fluorènes.

Même si les valeurs théoriques présentent un décalage avec les mesures expérimentales, on peut noter que la tendance est parfaitement respectée sur la série (Figure 25). La représentation de la densité de spin montre clairement une contribution du phényle pendant pour les **2-Ph-F** et **4-Ph-F**, qui explique la baisse d' E_T par rapport au **fluorène** non substitué. À l'inverse, on observe une absence de contribution du phényle pendant pour les **1-Ph-F** et **3-Ph-F**, qui explique leur valeur commune d' E_T quasi-identique à celle du **fluorène**.



 $\label{eq:Figure 25} Figure \ 25. \ Comparaison \ des \ valeurs \ d'E_T \ optiques \ et \ théoriques \ des \ phényl-fluorènes.$

3.6) Bilan des propriétés et conclusion

Pour conclure la première partie de ce chapitre, l'ensemble des données expérimentales discutées ont été regroupées dans le Tableau 7. Avec cette étude, nous avons voulu poser des bases de compréhension qui vont permettre d'aborder plus aisément l'analyse des systèmes plus complexes décrits dans la suite de cette thèse. La seconde partie de ce chapitre va ainsi porter sur la série des quatre isomères de phényl-SBFs, analogues aux phényl-fluorènes avec le pont substitué par un second fluorène. L'introduction du squelette SBF va nous permettre d'aborder certains aspects qui concernent l'application présentée en chapitre 1 : les diodes électrophosphorescentes.

		1-Ph-F	2-Ph-F	3-Ph-F	4-Ph-F	Fluorène
λ _{ABS} (ε) ^a [nm] (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)		277 (1.57) 302 (0.55)	289 (3.23) 310 (2.68)	277 (1.47) 308 (0.60)	279 (1.38) 300 (0.58)	272(1.39) 290(0.63) 294(0.53) 301(0.93)
λεм ^a	[eV]	323	329, 343	328, 337	362	303, 310
λ _{εм} fluo à 7	77 K [eV]	317, 328	328, 343, 357	325, 336	338	309, 314
Δν [nm]	21	19	20	62	2
R	Q _f ^a	0.43	0.97	0.74	0.64	0.88
τ _f a	ns]	6.86	1.20	5.98	3.32	5.06
k _r (×10 ⁷) [s⁻¹]		6.27	75.2	12.4	19.3	17.4
k _{nr} (×10 ⁷) [s ⁻¹]		8.31	2.33	4.35	10.8	2.37
LUMO	El ^b	-1.77	-1.92	-1.71	-1.82	-1.60
[eV]	Calc ^c	-1.33	-1 .49	-1.25	-1.32	-1.22
номо	Eld	-5.94	-5.72	-5.89	-5.93	-5.91
[eV]	Calc ^c	-6.13	-5.91	-6.07	-6.09	-6.13
ΔE [eV]	Calc	4.80	4.42	4.82	4.77	4.91
	El	4.17	3.80	4.18	4.11	4.31
	Opt	3.92	3.78	3.81	3.88	4.06
Ε _τ	Opt ^e	2.90	2.57	2.90	2.63	2.93
[eV]	Calc ^f	2.70	2.40	2.70	2.59	2.72

TABLEAU 7. SYNTHÈSE DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES DES DÉRIVÉS PHÉNYL-FLUORÈNES.

^a dans le cyclohexane, ^b dans le DMF, ^c DFT B3LYP/6-311+G(d,p), ^d dans le DCM, ^e dans le 2-méthyle-THF, ^f TD-DFT B3LYP/6-311+G(d,p).

II. Isomères phényl-SBFs

1) Introduction

Notre équipe est investie depuis plusieurs années dans des travaux portant sur le **SBF** et ses dérivés. La thématique engagée le plus récemment fut celle des OLEDs et des PhOLEDs. Le concept *spiro* (cf. chapitre 1 II.2.3) a été utilisé avec succès pour concevoir des matériaux émetteurs et matériaux hôtes efficaces. Avec la volonté de poursuivre ces études, notre attention s'est portée sur la substitution en position 1 du **SBF**, alors jamais été exploitée, qui offre une perspective de design moléculaire intéressante.

Une fois le développement d'une plateforme 1-SBF atteint, il nous est apparu pertinent de réaliser une analyse systématique des quatre isomères de position du **SBF**. Élucider les relations structure-propriétés de composés modèles s'est avéré être une bonne approche pour concevoir des semi-conducteurs performants. Ainsi, les premiers travaux de cette thèse ont consisté en l'étude de régioisomérie du **SBF** présentée ici.

Après avoir rapidement comparé le **SBF** à sa brique constitutive **fluorène**, afin de comprendre l'influence de sa *dimérisation spiro* (le fait de lier deux unités fluorènes par un carbone quaternaire *spiro*), nous aborderons la synthèse et l'étude des propriétés des **1-**, **2-**, **3**, et **4-Ph-SBF** en les comparant au **SBF**. De façon analogue à l'étude des phényl-fluorènes présentée en première partie et à l'aide des mêmes outils, nous nous intéresserons à l'influence de la position de substitution du SBF sur les propriétés. De plus, nous présenterons des analyses supplémentaires pertinentes en vue de l'intégration des composés éligibles en tant que matrice hôte dans des PhOLEDs bleues. Les résultats concernant ces dispositifs vont ainsi clore ce chapitre.

1.1) Du fluorène au SBF



Le **SBF** est constitué de deux fragments fluorènes qui partagent un carbone *spiro* (Figure 26). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (II.2.3), ces deux fragments sont orthogonaux l'un à l'autre, séparant le squelette en deux systèmes π distincts. On pourrait donc s'attendre à ce que les propriétés électroniques du **SBF** correspondent à la *somme* de deux unités fluorènes indépendantes. En fait, il a été démontré il y a déjà un certain temps qu'il existe une interaction, une *homoconjugaison* (recouvrement orbitalaire de part et d'autre d'un atome isolant), entre les fragments de part et d'autre du pont *spiro*.²³⁻²⁶ Cette interaction a été nommée *spiroconjugaison* (Schéma 7).²⁶



SCHÉMA 7. ILLUSTRATION DU PHÉNOMÈNE DE SPIROCONJUGAISON PAR MASLAK.²⁴

Le Schéma 7 représente en (a) deux réseaux π génériques A et B reliés par un pont *spiro*. Il peut exister un recouvrement à travers l'espace des orbitales moléculaires antisymétriques de A et de B visible dans la représentation de Fischer en (b). Si les orbitales des OFs de A et B ont la symétrie adaptée (c), on a formation d'OMs spiroconjugées sur l'ensemble de la molécule. La HOMO de AB est plus haute que celles de A/B tandis que la LUMO de AB est plus basse que celles de A/B.

Quelques articles évoquent l'effet de la *dimérisation spiro* du **fluorène** en la rapprochant du concept de spiroconjugaison,^{25,27,28} sans qu'il existe de comparaison globale du **SBF** et du **fluorène**. Nous nous proposons donc de porter un regard rapide sur leurs propriétés, déterminées au cours de nos travaux et rassemblées ici Tableau 8.



FIGURE 27. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION ($\lambda_{EXC} = 275$ nm pour le **Fluorène** et 250 nm pour le **SBF**) combinés du **Biphényle** et du **Fluorène** en solutions diluées dans le cyclohexane.

On retrouve sur le spectre d'absorption du **SBF** (Figure 27) les trois bandes caractéristiques du **fluorène** avec un décalage de 7 nm. Il y a donc une légère contraction de l'écart énergétique optique ΔE_{opt} ($\delta = 0.09$ eV) en passant du **fluorène** au **SBF**. On remarque également un étalement de l'absorption relative au motif biphényle (235 – 285 nm). Cette zone du spectre (<290 nm) ne sera pas discutée dans notre analyse des dérivés fluorènes.

En émission (Figure 27), le **SBF** possède un spectre similaire à celui du **fluorène** avec un décalage de 7 nm, et donc un déplacement de Stokes identique (2 nm). En revanche, le RQ_f (40 %) est divisé par 2 par rapport au fluorène (88 %) tandis que les durées de vie de fluorescence (τ_f) sont proches (4.60 ns contre 5.06 ns). Ainsi, le k_r (8.70 × 10⁷ s⁻¹) du **SBF** diminue tandis que son k_{nr} (13.0 × 10⁷) augmente par rapport au fluorène (k_r = 17.4 × 10⁷ s⁻¹, k_{nr} = 2.37 × 10⁷ s⁻¹). Le **SBF** demeurant rigide, cela laisse supposer un autre phénomène de transfert d'énergie à l'état excité. Les spectres d'émission à 77 K (Figure 28) montrent une contribution de phosphorescence plus importante pour le **SBF** que pour le **fluorène** (en comparaison de l'aire sous la courbe avec la contribution de fluorescence), ce qui signifie une plus grande proportion d'électrons excités triplets pour le **SBF**. Le décalage de la première bande de phosphorescence témoigne d'une stabilisation de l'état T₁ du **SBF** (E_T = 2.88 eV) par rapport au **fluorène** (E_T = 2.93 eV), confirmée par le calcul (Tableau 8).



FIGURE 28. SPECTRES D'ÉMISSION DU FLUORÈNE ET DU SBF DANS LE 2-MÉTHYLE-THF À 77 K.

Les analyses électrochimiques ainsi que les calculs DFT montrent une contraction de l'écart énergétique du **fluorène** vers le **SBF** : ΔE_{el} passe de 4.31 eV à 4.21 eV tandis que ΔE_{cal} passe de 4.91 eV à 4.73 eV. Cependant, on peut noter qu'alors que le calcul présente une hausse de la HOMO de 0.1 eV, l'électrochimie affiche un niveau d'énergie très proche et même légèrement supérieur (sans être réellement significatif) pour le **SBF** : -5.95 eV contre -5.91 eV.

En conclusion, l'ensemble des données pointe vers une contraction de l'écart énergétique HOMO-LUMO lors de la *dimérisation spiro* du fluorène. Cet effet est attribué à la spiroconjugaison. Le reste des caractéristiques électroniques du fluorène est conservé, à l'exception du rendement quantique de fluorescence (corrélé à la contribution de phosphorescence).

		Fluorène	SBF
λ _{ABS} (ε) ^a [nm] (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)		290 (0.63), 294 (0.53), 301 (0.93)	297 (0.72), 301 (0.51), 308 (1.45)
λ _{EM} a	[eV]	303, 310	310, 323
Δν [nm]	2	2
R	Q _f ^a	0.88	0.40
τ _f a	[ns]	5.06	4.60
k _r (×10) ⁷) [s⁻¹]	17.4	8.70
k _{nr} (×1	0 ⁷) [s ⁻¹]	2.37	13.0
LUMO	Elb	-1.60	-1.74
[eV]	Calc ^c	-1.22	-1.30
номо	Eld	-5.91	-5.95
[eV]	Calc ^d	-6.13	-6.03
	Cal	4.91	4.73
	El	4.31	4.21
[ev]	Opt	4.06	3.97
Ε _T	Opt ^e	2.93	2.88
[eV]	Calc ^f	2 72	2 67

TABLEAU 8. DONNÉES D'INTÉRÊTS ISSUES DE NOS ÉTUDES DU FLUORÈNE ET DU SBF.

^a dans le cyclohexane, ^b dans le DMF, ^c DFT B3LYP/6-311+G(d,p), ^d dans le DCM, ^e dans le 2-méthyle-THF, ^f TD-DFT B3LYP/6-311+G(d,p).

1.2) Les dérivés phényl-SBFs

Le **SBF** étant constitué de deux unités fluorène elles-mêmes symétriques, les quatre positions de substitution sont celles du phényle inclus dans un **fluorène**. Ainsi, nous allons présenter les quatre isomères de position du phényl-SBF, les **1-**, **2-**, **3-**, et **4-Ph-SBF** (Schéma 8). Ils sont les analogues de la famille des phényl-fluorènes, avec le pont substitué par un second fluorène.



2) Synthèse



La synthèse des phényl-SBFs peut s'envisager par deux voies (Schéma 9) : le greffage du phényle pendant par couplage de Suzuki-Miyaura sur les SBFs halogénés correspondants (voie **A**), ou bien la formation du phényl-SBF à partir de la phényl-fluorénone correspondante (voie **B**). Les **2-Ph-SBF** et **4-Ph-SBF** ont été préparés au sein de l'équipe dans des travaux antérieurs *via* la voie **A**. Leurs synthèses, à partir des dérivés bromés **2-Br-SBF** et **4-Br-SBF** sont décrites ci-dessous.

2.1) Voie A vers les 2- et 4-Ph-SBF



La synthèse du **2-Br-SBF** est réalisée selon une méthode maintenant classique de préparation de dérivés du SBF. Le 2-iodobiphényle **11** subit un échange halogène-lithium à -78 °C. Le biphényl lithié réalise une addition nucléophile sur la cétone de la fluorénone halogénée en 2 **2-Br-FO** (disponible commercialement ou par bromation de la fluorénone), pour former le fluorénol **12**. Ce dernier, sans être isolé, subit une substitution électrophile aromatique intramoléculaire en milieu acide pour former le **2-Br-SBF** avec un rendement total de 67 %.

La synthèse du **4-Br-SBF** employée a été développée par l'équipe de Ma.²⁹ Le 2,2'-dibromo-biphényle **13** subit échange halogène-lithium (sur un seul brome) à -78 °C. Le monolithien est alors additionné sur le carbonyle de la fluorénone (**FO**), formant le fluorénol **14**. Sans être isolé, **14** subit une substitution électrophile aromatique intramoléculaire en milieu acide pour former le **4-Br-SBF** avec un rendement total de 75 %.



2-Ph-SBF et **4-Ph-SBF** sont obtenus en une seule étape efficace de couplage Suzuki-Miyaura, sous nos conditions classiques, du dérivé acide phénylboronique avec les dérivés bromés correspondants (Figure 30).

2.2) Tentative d'utilisation de la voie A pour le 1-Ph-SBF

La voie **A** a d'abord été envisagée pour la préparation du **1-Ph-SBF**. En effet, la préparation de la plateforme SBF halogénée en 1 peut offrir la possibilité de greffer le fragment de son choix directement. Malheureusement et malgré de nombreuses tentatives, il nous a été impossible d'obtenir cette plateforme (Figure 31). La méthode de préparation d'un dérivé SBF (présentée plus haut), semble en effet incompatible avec la présence d'un halogène ou d'une amine à proximité de la cétone : l'addition du bipényle lithié sur la 1-fluorénone mène vers un grand nombre de produits non désirés.



FIGURE 31. TENTATIVE DE SYNTHÈSE D'UN FLUORÉNOL SUBSTITUÉE EN 1.

Nous nous sommes donc rabattus sur la voie **B** pour accéder au **1-Ph-SBF**. Nous avons également choisi d'utiliser cette voie pour préparer **3-Ph-SBF** afin de comparer les deux synthèses.

2.3) Voie B vers les 1- et 3-Ph-SBF

Les synthèses des dérivés phényl-fluorénones 1 et 3 ont été décrites au début de ce chapitre (I.2.2 et I.2.3).



Les **1-Ph-SBF** et **3-Ph-SBF** sont obtenus selon la méthode de préparation des dérivés SBFs décrite pour le **2-Br-SBF**, en additionnant un biphényle lithié sur les phényl-fluorénones pour former les fluorénols qui sont cyclisées en milieu acide. Le rendement est très élevé pour le **3-Ph-SBF** (90 %) tandis qu'il est plus faible pour **1-Ph-SBF** (38 %). Ce résultat peut laisser penser que l'encombrement stérique provoqué par le phényle en 1 perturbe l'attaque du biphényle lithié sur la cétone de la fluorénone. Cependant, de nombreux autres dérivés 1 du SBF, possédant des fragments pendants plus imposants, ont été préparés selon cette méthode à la suite de ces travaux. Les rendements obtenus avoisinent les 80 %. Il est donc plus plausible que ce soit la maîtrise de la synthèse qui n'était pas optimale au début des travaux sur le **1-Ph-SBF**.

3) Spectroscopie RMN

Les **1-**, **2-**, **3-**, et **4-Ph-SBF** ont été analysés par spectroscopie RMN 1D (¹H, ¹³C, DEPT-135) et 2D (COSY, HSQC et HMBC) afin d'attribuer l'ensemble des signaux aux atomes correspondants (Figure 36).

3.1) Méthodologie d'assignation

Les dérivés SBF étant composés de deux unités fluorènes, l'assignation des signaux RMN peut d'avérer complexe. Heureusement, il existe une sonde idéale pour trouver un point de départ : le carbone *spiro* (C_{spiro}). Il présente en effet un déplacement chimique caractéristique (entre 60 et 70 ppm), étant très blindé par rapport aux carbones aromatiques. Ainsi, il se trouve systématiquement isolé vers les petits déplacements chimiques d'un spectre ¹³C. Une fois identifié, il permet par HMBC (couplage ¹H-¹³C longue distance) de retrouver les signaux de ses protons en β (Figure 33). Comme nous allons le voir plus bas, ces protons se trouvent aussi systématiquement isolés vers les petits déplacements chimiques sur les spectres ¹H des dérivés SBF. À partir de là, le spectre COSY (et le spectre HSQC dans certains cas) permet de résoudre la structure pas à pas.



FIGURE 33. PARTIE DU SPECTRE HMBC (CD₂CL₂) DU **1-Ph-SBF** PRÉSENTANT LES TÂCHES DE CORRÉLATION ENTRE LE CARBONE SPIRO ET SES PROTONS EN β .

3.2) Cônes de blindages

Le **SBF** présente, au même titre que tout noyau aromatique, des cônes de blindage perpendiculaires aux plans des unités fluorènes. Du fait de l'arrangement orthogonal des deux unités, les protons en β du C_{spiro} de chacun des fluorènes sont exposés aux cônes de blindage de l'autre (Figure 34). Les signaux RMN de ces atomes de carbone se trouvent donc fortement déplacés vers les petites valeurs de déplacement chimique. On retrouve cette caractéristique chez les phényl-SBFs.



FIGURE 34. REPRÉSENTATION (EN BÂTONS) DU **SBF** ET DE SES CÔNES DE BLINDAGES. NUMÉROTATION RMN (CF. FIGURE 36).

Le phényle pendant porté par les **1-**, **2-**, **3-**, et **4-Ph-SBF** génère également des cônes de blindage perpendiculaires à son plan. Les positions 2 et 3 du **SBF** étant dégagées, les cônes de blindage du phényle pendant dans les **2-Ph-SBF** et **3-Ph-SBF** ne perturbent pas l'environnement électronique du reste des molécules. En revanche, et comme nous allons le voir plus en détail par la suite (II.4.1), les positions 1 et 4 imposent une orientation du phényle pendant dans les **1-Ph-SBF** et **4-Ph-SBF** vers une partie de la molécule (Figure 35). Dans le **1-Ph-SBF**, le fluorène non substitué et le phényle pendant se trouve chacun dans le cône de blindage de l'autre. Dans le **4-Ph-SBF**, c'est la partie basse du phényle non substitué, en particulier le proton *ortho* au lien biphényle, qui est exposée au cône de blindage du phényle pendant. Ainsi, nous allons observer des perturbations électroniques (notamment des effets de blindages) des protons concernés en RMN.



FIGURE 35. REPRÉSENTATION (EN BÂTONS) DU **1-Ph-SBF** (GAUCHE) ET DU **4-Ph-SBF** (DROITE) ET DE LEURS CÔNES DE BLINDAGES, NUMÉROTATION RMN (CF. FIGURE 36).

3.3) Assignations des spectres ¹H des quatre isomères du phényl-SBF

Les spectres RMN ¹H des quatre isomères sont présentés avec leurs assignations respectives (Figure 36).



Figure 36. Spectres RMN ¹H des 1-, 2-, 3-, et 4-Ph-SBF dans le CD_2Cl_2 à 300 MHz.

On trouve dans cette série de spectres des tendances similaires. Ainsi, les signaux des protons H21, H22, H13 et H14 se trouvent systématiquement à des déplacements chimiques faibles (gamme 6.4 - 7.0 ppm), du fait de leur exposition aux cônes de blindage des fluorènes discutée plus haut. Pour les **2-**, **3-**, et **4-Ph-SBF**, ces signaux ont les déplacements les plus faibles des spectres. À l'inverse, les protons extérieurs des fluorènes (H10, H17, H18, H25), non exposés aux cônes de blindages des fluorènes, présentent les signaux les plus déblindés des spectres (gamme 7.8 – 8.2 ppm). Toutefois, ce n'est pas vrai pour tous les protons extérieurs chez les **1-Ph-SBF** et **4-Ph-SBF**, comme nous le verrons plus bas.

Les **2-Ph-SBF** et **3-Ph-SBF** présentent les spectres les plus ressemblants, dirigés par les effets électroniques présentés. Le seul élément majeur qui les différencie est directement lié à la position de substitution du phényle pendant. En effet, les protons en α de ce dernier vont subir son effet électroattracteur qui va déblinder (de 0.1 à 0.2 ppm) leurs signaux par rapport au phényle non substitué. Cet effet est visible sur les protons H13, H11, H12, et H10. De plus, la substitution vient altérer les multiplicités des signaux des protons avoisinants.

Le 4-Ph-SBF présente plusieurs particularités. D'abord, son proton H17, qui figure parmi les signaux les plus déblindés chez les autres isomères, est ici fortement blindé. Ainsi, on note un décalage de quasiment 1 ppm par rapport aux 2-Ph-SBF et 3-Ph-SBF. C'est l'effet du cône de blindage du phényle pendant. Cet effet est visible dans une moindre mesure sur le proton H16, qui subit un blindage d'environ 0.3 ppm par rapport au 3-Ph-SBF. Enfin, il est intéressant de noter que le phényle pendant ne semble pas avoir d'effet électroattracteur sur son proton α H11, qui est en fait plutôt blindé (d'environ 0.4 ppm) que déblindé par rapport au 1-Ph-SBF. Nous verrons plus tard que cet effet peut être attribué à une interaction entre le proton H11 et les protons ortho (H29 et H27) du phényle pendant, dont l'angle dièdre avec le phényle du fluorène est élevé. Enfin, on remarque une séparation (~0.1 ppm) du massif des protons en β du C_{spiro} par rapport aux isomères **2-Ph-SBF** (0.05 ppm) et **3-Ph-SBF** (0.02 ppm). Notamment, les signaux des protons du fluorène substitué, H13 et H14, sont déplacés vers les petits déplacements chimiques. Cette observation est particulièrement étonnante pour le proton H14 qui semble éloigné de toute perturbation induite par le phényle pendant. Il se peut que cet attribut soit lié à la déviation de la planéité du fluorène substitué, spécificité du **4-Ph-SBF** dont nous discuterons plus bas (II.4.1).

Le **1-Ph-SBF** présente également plusieurs particularités en lien avec les effets de ses cônes de blindage. D'abord, les protons extérieurs du fluorène non substitué (H18 et H25), qui figurent parmi les signaux les plus déblindés chez les autres isomères, se retrouvent ici blindés de 0.5 ppm par rapport aux trois autres isomères. C'est l'effet du cône de blindage du phényle pendant qui est en cause. On note qu'il est cependant moins important que dans le cas du **4-Ph-SBF**. Le cône du phényle vient également blinder, de façon moins intense, les protons
H19 et H24 (plus éloignés). L'effet le plus frappant concerne les signaux des protons portés par le phényle pendant. Exposés au cône de blindage du fluorène cofacial, leurs signaux sont fortement perturbés. Ainsi, les signaux des protons H27/H29 sont décalés de 1.4 ppm vers les déplacements faibles, ceux des protons H26/H30 de 0.7 ppm et le proton H31 d'environ 0.5 ppm. On note non pas un déblindage du proton α du phényle pendant, mais plutôt un effet de blindage d'environ 0.1 ppm, sans doute pour les mêmes raisons que le **4-Ph-SBF**. Enfin, on remarque que le proton H14 (seul proton en β du *C*_{spiro} du fluorène substitué) est ici plus blindé que chez les autres isomères : son signal est déplacé vers les petits déplacements chimiques de 0.15 à 0.35 ppm. De plus, il présente un plus grand décalage par rapport au massif correspondant aux protons β du *spiro* du fluorène substitué, H21 et H22 : 0.17 ppm. Nous attribuons cet effet à l'inclinaison du fluorène substitué, provoquée par le phényle pendant cofacial, qui dévie le cône de blindage davantage vers le proton H14. Nous discuterons un peu plus bas (II.4.1) de cet effet d'inclinaison, en proposant un paramètre structurel pour le caractériser. Nous verrons qu'il joue un rôle important dans la rationalisation d'un certain nombre de propriétés des 1-SBF, y compris dans le chapitre 3.

Pour conclure, l'étude des spectres RMN de quatre phényl-SBFs donne de précieuses informations sur leurs arrangements moléculaires en solution. Les observations sont parfaitement corroborées par les géométries moléculaires optimisées par DFT qui vont ainsi servir de référence dans nos discussions par la suite.

4) Propriétés

Les quatre isomères du phényl-SBF et le **SBF**, au même titre que les dérivés fluorènes, ont été sujets à des études de modélisation moléculaire (DFT, TD-DFT), électrochimiques (VC), et photophysiques (absorption UV-vis et émission en solution).

Au vu de l'application qui est visée, nous avons également observé leurs propriétés à l'état solide, et donc réalisé des études :

- d'absorption et d'émission en films minces,
- structurelles (diffraction des rayons X sur monocristaux),
- thermiques (ATG, DSC).

Finalement, ils ont été intégrés dans des dispositifs PhOLEDs bleues en tant que matériaux hôtes.

4.1) Modélisation moléculaire (DFT)

Les calculs de DFT pour obtenir les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires ainsi que leur densité électronique spatiale ont été réalisés sur les géométries optimisées de l'état fondamental (Figure 37).



Figure 37. Représentation des niveaux énergétiques et des densités électroniques (Isodensité = 0.04) des OFs des 1-, 2-, 3-, 4-Ph-SBF et du SBF. DFT B3LYP/6-311+G(d,p).

Un aperçu des valeurs énergétiques des OFs permet d'observer que *l'ajout* d'un phényle au **SBF** induit une contraction de l'écart HOMO-LUMO (ΔE_{cal}) quelle que soit la position, de façon analogue au cas des fluorènes. En revanche, cette contraction est plus faible sur la série et on note quelques différences sur la tendance observée.

Le **2-Ph-SBF** subit la contraction de ΔE_{cal} la plus forte vis-à-vis du **SBF** (δ = 0.38 eV), comme **2-Ph-F**. La HOMO est cependant moins affectée (+0.13 eV) que la LUMO (-0.25 eV). On remarque sans surprise une forte délocalisation des OFs sur l'ensemble du corps fluorène substitué, jusqu'au phényle pendant. De plus, la densité de la HOMO sur le fluorène non substitué est très faible, en contraste avec les autres isomères et le **SBF**.

C'est pour le **3-Ph-SBF** que la contraction de ΔE_{cal} est la deuxième plus importante puisque l'écart passe à 4.63 eV (δ = 0.10 eV), avec une HOMO qui monte de 0.06 eV et une LUMO qui baisse de 0.04 eV. On peut noter une légère extension de la densité équivalente de la LUMO et de la HOMO vers le phényle pendant.

Le **4-Ph-SBF** arrive juste derrière avec un ΔE_{cal} à 4.64 eV (δ = 0.09 eV). C'est la LUMO qui est majoritairement responsable (-0.08 eV) tandis que la HOMO est très peu affectée (+0.01 eV). On observe d'ailleurs une contribution du phényle pendant sur la LUMO mais pas sur la HOMO (qui était déjà très faible pour **4-Ph-F**).

Finalement, c'est, **1-Ph-SBF** qui subit la contraction de ΔE_{cal} la plus faible ($\delta = 0.05$ eV). Ses niveaux HOMO et LUMO, qui ne montrent aucune contribution du phényle pendant, monte de 0.03 eV et baisse de 0.02 eV respectivement.

Pour résumer, les calculs de DFT montrent une extension de la conjugaison nette dans le cas de **2-Ph-SBF** (analogue à **2-Ph-F**) et une extension plus faible dans le cas de **3-Ph-SBF** (mais renforcée par rapport à **3-Ph-F**). Pour ces deux isomères, on observe une participation du phényle pendant à la densité des OFs. Le cas de **4-Ph-SBF** est analogue à **4-Ph-F** même si la contraction de ΔE_{cal} est plus faible. **1-Ph-SBF** est le seul isomère qui ne présente aucune contribution du phényle pendant à la densité des OFs. Il présente à ce titre le ΔE_{cal} le plus proche de celui du SBF.

À présent, nous allons nous intéresser (de façon analogue aux phényl-fluorènes) aux structures des molécules optimisées par le calcul. Nous avons fait le choix de discuter des géométries optimisées en premier lieu car elles représentent l'agencement moléculaire en solution. Nous comparerons ces structures avec celles obtenues par diffraction des rayons X sur monocristaux (II.4.7), qui représentent davantage l'agencement moléculaire à l'état solide.



SCHÉMA 10. NUMÉROTATION DES PHÉNYLES DES PHÉNYL-SBFS.



FIGURE 38. REPRÉSENTATION DE L'ANGLE SPIRO DU SBF.

Nous avons relevé, à partir des géométries optimisées, les mêmes caractéristiques structurelles que pour les dérivés fluorènes, soit (Schéma 10) :

- l'angle dièdre entre le plan du phényle du fluorène substitué (Ph₂) et le plan du phényle pendant (Ph₅), θ_p,
- et l'angle dièdre entre les plans des deux phényles du fluorène substitué (Ph₁ et Ph₂).

Les dérivés SBF présentent un fluorène supplémentaire attaché au pont *spiro*. Nous avons donc ajouté deux autres caractéristiques structurelles à considérer :

- l'angle dièdre entre les plans des deux phényles du fluorène non substitué (Ph₃ et Ph₄).
- l'angle entre les plans des deux cycles centraux à cinq carbones des fluorènes : l'angle *spiro* (Figure 38).

Les valeurs des angles pour les cinq molécules sont rapportées Tableau 9 et Figure 39.

Tout d'abord, on note que l'angle (Ph_3 , Ph_4) témoigne d'une déviation de la planéité du fluorène non substitué quasi-nul (<0.2°) pour les quatre molécules. L'angle *spiro* est très proche de 90° pour les quatre isomères. Le **4-Ph-SBF** présente une déviation négligeable de l'orthogonalité (0.5°) tandis qu'elle est légèrement plus importante (de 1.1°) pour **1-Ph-SBF**. On peut relier cette caractéristique à l'encombrement stérique introduit par le phényle pendant cofacial au fluorène non substitué.

D'ailleurs, seul le **1-Ph-SBF** présente un angle θ_p supérieur (71.3°) à son analogue fluorène (51.6°). On observe également une légère augmentation de l'angle (Ph₁.Ph₂) par rapport au **1-Ph-F** (+0.5°). On comprend donc que la présence du fluorène supplémentaire sur le pont du fluorène substitué, positionné face au substituant en 1, n'influence que les

caractéristiques structurelles du **1-Ph-SBF**. Les paramètres observés pour les **2-**, **3-**, et **4-Ph-SBF** sont identiques à ceux de leurs analogues fluorènes.

1-Ph-SBF (1)	2 CHO	2-Ph-SBF (2)	#	Angle (°) θ _ρ	Angle (°) <i>spiro</i>	Angle (°) (Ph1.Ph2)	Angle (°) (Ph₃.Ph₄)
71.3°		7.1°	1	71.3	88.9	2.7	0.20
3-Ph-SBF (3)		l-Ph-SBF (4)	2	37.1	90.0	0.12	0.09
38.5°	$\mathcal{O}_{\mathcal{I}}$) _{61.8°}	3	38.5	90.0	0.24	0.15
FIGURE 39. REPRÉSENTATION DES ANO OPTIMISÉES DES	GLES DIÈDRES Θ _P SUR LES ST PHÉNYL-SBFS.	FRUCTURES	4	61.8	89.5	4.08	0.14
		L					

TABLEAU 9. PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES EXTRAITS DES STRUCTURES OPTIMISÉES DES QUATRE ISOMÈRE DU PHÉNYL-SBF.



FIGURE 40. REPRÉSENTATION DE LA DÉVIATION DE LA VERTICALITÉ DU FLUORÈNE NON SUBSTITUÉ DU 1-Ph-SBF (GAUCHE) VIS-À-VIS DU 4-Ph-SBF (DROITE). LA SPHÈRE BLEUE CORRESPOND AU BARYCENTRE DU CYCLE CENTRAL DU FLUORÈNE SUBSTITUÉ.

Une autre spécificité structurelle du **1-Ph-SBF** est l'inclinaison du fluorène non substitué à l'opposé du phényle pendant (Figure 40) mentionnée dans l'étude de RMN. Cette

caractéristique n'étant pas retrouvée chez les autres isomères, on comprend qu'il s'agit d'un effet qui permet d'accommoder la congestion stérique apportée par le phényle pendant.



FIGURE 41. MESURE DE LA DISTANCE QUI CARACTÉRISE L'INCLINAISON DU FLUORÈNE NON SUBSTITUÉ (EXEMPLE DU 1-Ph-SBF). SA DIFFÉRENCE AVEC CELLE DU SBF DONNE κ. LA SPHÈRE ROUGE CORRESPOND AU BARYCENTRE DES QUATRE CARBONES SUPÉRIEURS DU CYCLE CENTRAL DU FLUORÈNE NON SUBSTITUÉ.

Ce paramètre étant intéressant pour l'étude des SBFs substitué en 1, nous avons fait le choix de la quantifier par la mesure de la distance entre le carbone 1 du fluorène substitué et le barycentre des quatre carbones supérieurs du cycle central du fluorène non substitué (Figure 41). La différence de cette distance avec celle du **SBF** (3.44 Å), dont le fluorène n'est pas incliné, témoigne donc du degré d'inclinaison du fluorène. Nous ferons référence à ce paramètre par la lettre grecque kappa : κ (Å). Une valeur négative de κ montre donc une inclinaison vers le côté du substituant, et une valeur positive une inclinaison vers le côté opposé. Les valeurs de κ relevées pour les 2-, 3-, 4-Ph-SBF sont faibles et homogènes (o Å, +0.01 Å, et -0.03 Å respectivement) tandis que celle du **1-Ph-SBF** est de +0.13 Å.

Pour conclure sur les résultats de calculs DFT, il semblerait que l'introduction d'un second fluorène sur le pont du fluorène substitué (par rapport aux phényl-fluorènes) conduise à l'extension de la conjugaison en position 3 et pas en position 1.

Il est clair que, dans le cas du **1-Ph-SBF**, l'effet en jeu est de nature structurelle. L'introduction du second fluorène, cofacial au phényle pendant, crée une congestion stérique qui augmente l'angle dièdre θ_p . Cette torsion nuit au recouvrement orbitalaire et donc à l'extension de la conjugaison vers le phényle pendant.

Dans le cas du **3-Ph-SBF**, qui ne présente aucune différence structurelle vis-à-vis de son analogue au pont non substitué **3-Ph-F**, une hypothèse possible est l'enrichissement électronique du pont spiro sur sa position *para* : en 3. Afin de confirmer cette hypothèse, il faudrait substituer le pont avec différents fragments et observer l'influence sur les propriétés.





 $\label{eq:source} Figure 42. Voltamogrammes de réduction (gauche, DMF, Bu_4N.PF_6 0.1M) et d'oxydation (droite, DCM, Bu_4N.PF_6 0.2M) des 1-, 2-, 3-, 4-Ph-SBF et du SBF.$

Comme pour les dérivés fluorènes, les voltammogrammes des dérivés SBFs ont été mesurés en réduction dans le DMF et en oxydation dans le DCM (Figure 42). Ils présentent tous une première vague d'oxydation non réversible et une vague de réduction réversible. Les valeurs des potentiels de pic (E), de potentiels de début de vague (E_{onset}), les niveaux énergétiques électrochimiques des OFs et leurs écarts (ΔE_{el}) calculés sont rapportés dans le Tableau 10.

	1-Ph-SBF	2-Ph-SBF	3-Ph-SBF	4-Ph-SBF	SBF
E ^{ox a} (V)	1.67	1.59	1.68	1.67	1.66
E _{onset} ^{ox a} (V)	1.53	1.48	1.57	1.55	1.55
HOMO (eV)	-5.93	-5.88	-5.97	-5.95	-5.95
E ^{red b} (V)	-2.80	-2.53	-2.74	-2.65	-2.79
E _{onset} ^{red b} (V)	-2.67	-2.41	-2.63	-2.53	-2.66
LUMO (eV)	-1.73	-1.99	-1.77	-1.87	-1.74
ΔE _{el}	4.20	3.89	4.20	4.08	4.21

TABLEAU 10. DONNÉES ÉLECTROCHIMIQUES DES 1-, 2-, 3-, 4-Ph-SBF ET DU SBF.

^a dans le DCM, ^b dans le DMF.

Globalement, on constate une assez bonne corrélation entre études théorique et expérimentale (Figure 43). Les tendances sur la LUMO sont semblables, même si l'écart entre la LUMO électrochimique du **4-Ph-SBF** et celles de ses isomères est plus grand que celui entre sa LUMO calculée et celles de ses isomères. Une anomalie par rapport à la tendance théorique de la HOMO sur la série est relevée : la HOMO électrochimique de **3-Ph-SBF** (-5.97 eV) est plus basse que celle du **SBF** (-5.95 eV), ce qui est étonnant du fait de sa valeur calculée et de la contribution du phényle pendant. Cela induit un ΔE_{el} égal à celui du **1-Ph-SBF** (et quasi-identique à celui du **SBF**) alors que le ΔE_{cal} du **3-Ph-SBF** est égal à celui du **4-Ph-SBF**.



FIGURE 43. COMPARAISON DES NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES ÉLECTROCHIMIQUES AUX NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES THÉORIQUES.

Le **3-Ph-SBF** mis de côté, on observe une contraction de ΔE_{el} , par rapport au **SBF**, la plus grande pour le **2-Ph-SBF** ($\delta = 0.32$ eV), intermédiaire pour le **4-Ph-SBF** ($\delta = 0.13$ eV), et la plus faible pour le **1-Ph-SBF** ($\delta = 0.01$ eV). Ces valeurs corroborent notre constat sur l'extension de la conjugaison, favorisée pour l'isomère 2, réduite pour l'isomère 4, et quasi-nulle pour l'isomère 1.

4.3) Spectroscopie d'absorption UV-vis en solution



FIGURE 44. SPECTRES D'ABSORPTION DES 1-, 2-, 3-, 4-Ph-SBF ET DU SBF MESURÉS DANS LE CYCLOHEXANE.

Les spectres d'absorption en solution diluée ont été mesurés dans le cyclohexane (Figure 44). Les *maxima* des bandes discutées et les écarts énergétiques optiques (ΔE_{opt}) sont rapportés dans le Tableau 11.

En dessous de 290 nm, l'ensemble des composés présentent une absorption très large et non résolue. Seul le **3-Ph-SBF** possède une particularité avec une bande intense située vers 260 nm. Il s'agit de l'absorption des deux unités biphényle distinctes (avec le phényle central en commun) que l'on retrouve chez le *m*-TP et le **3-Ph-F**. Celle absorption est rendue possible par l'absence d'effet torsionnel (par rapport aux isomères 1 et 4) et par le faible couplage électronique *méta* (par rapport à l'isomère 2) avec le phényle pendant.

Nous allons nous concentrer sur la gamme au-dessus de 290 nm. Les quatre isomères phényl-SBF présentent les deux bandes caractéristiques du **SBF** à 297 et 308 nm auxquelles s'ajoutent des spécificités à chaque molécule.

Le **2-Ph-SBF**, isomère le plus conjugué, présente une nouvelle bande à 319 nm qui signe l'extension de la conjugaison du fluorène substitué vers le phényle pendant. Sa largeur témoigne de la liberté torsionnelle inter-phényle classique. ΔE_{opt} est évalué à 3.72 eV, soit une contraction de 0.25 eV par rapport au **SBF**. La présence des bandes du motif **SBF** en plus intense peut s'expliquer par l'absorption du fluorène non substitué et la spiroconjugaison avec le fluorène substitué.

Le **3-Ph-SBF** présente également une bande supplémentaire large centrée à 316 nm qui confirme l'extension de conjugaison observée *via* les calculs théoriques. Son ΔE_{opt} est évalué à 3.77 eV, soit une contraction de 0.20 eV par rapport au **SBF**. La seconde bande est totalement superposée à celle du **SBF**, ce qui témoigne de l'absorption du motif SBF non perturbé.

Le spectre du **4-Ph-SBF** est très semblable à celui du **SBF**. On note cependant une queue de bande au niveau de la première bande du **3-Ph-SBF** qui correspond très certainement à l'extension de conjugaison du motif fluorène vers le phényle, faible du fait de l'effet de torsion. La contraction de ΔE_{opt} est donc modérée par rapport au SBF ($\delta = 0.14$ eV).

Finalement, c'est le **1-Ph-SBF** qui présente le spectre le plus semblable au **SBF**, ce qui confirme l'absence d'extension de la conjugaison vers le phényle pendant décrite par le calcul. Son ΔE_{opt} est de 3.94 eV (δ = 0.14 eV). On note cependant un décalage de 2 nm, par rapport au **SBF**, de la première bande d'absorption. Cet effet, qui peut sembler négligeable, se retrouve comme nous le verrons plus tard de façon systématique avec la substitution du SBF en position 1. Une hypothèse possible serait l'implication de l'inclinaison du fluorène non substitué, discutée plus haut (II.4.1), qui modifie le recouvrement orbitalaire à travers l'espace des deux unités fluorènes et donc la spiroconjugaison.

TABLEAU 11. DONNÉES ISSUES DES SPECTRES D'ABSORPTION DES PHÉNYL-SBFS ET DU SBF DANS LE CYCLOHEXANE.

	1-Ph-SBF	2-Ph-SBF	3-Ph-SBF	4-Ph-SBF	SBF
λ _{ABS} (ε) [nm] (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	298 (0.98) 310 (1.66)	296 (2.44) 308 (2.31) 319 (1.60)	297 (0.92) 309 (1.49) 316 (0.64)	297 (1.07) 309 (1.49)	297 (0.72) 308 (1.45)
ΔE _{opt} [eV]	3.94	3.72	3.77	3.83	3.97



FIGURE 45. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU SBF.

Le diagramme TD-DFT du **SBF** (Figure 45) montre des niveaux LUMO et L+1 dégénérés. Cela correspond à un effet de symétrie de la molécule. Ainsi, on peut attribuer la première bande d'absorption ($\lambda_{exp} = 308$ nm) à deux transitions de même énergie HOMO→LUMO (**1**, absorption d'une unité fluorène) et HOMO→LUMO+1 (**2**, absorption de la seconde unité fluorène). De façon analogue, la deuxième bande ($\lambda_{exp} = 297$ nm) est attribuée à deux transitions de même énergie H-1→LUMO (**5**) et H-1→L+1 (**6**).

Le diagramme du **1-Ph-SBF** (Figure 46) montre des niveaux LUMO et L+1 très proches en énergie du fait de l'absence de contribution du phényle pendant (malgré la rupture de symétrie par rapport au **SBF**). Ainsi, la première bande d'absorption (λ_{exp} = 310 nm) est attribuée aux transitions HOMO→LUMO (**1**) et HOMO→L+1 (**2**), comme le **SBF**. De façon analogue, la deuxième bande (λ_{exp} = 298 nm) est attribuée aux transitions H-1→LUMO (**5**) et H-1→LUMO+1 (6). On comprend ainsi que le 1-Ph-SBF a un comportement en absorption très proche de celui du SBF, sans participation du phényle pendant.

Le diagramme du **2-Ph-SBF** (Figure 47) montre que la première bande d'absorption $(\lambda_{exp} = 319 \text{ nm})$ correspond à une transition HOMO \rightarrow LUMO (**1**) avec participation du corps terphényle conjugué. La seconde transition (**3**) est une H-1 \rightarrow LUMO, qui devrait correspondre à la seconde bande du spectre ($\lambda_{exp} = 308 \text{ nm}$, motif fluorène), est de nature particulière : elle met en jeu le motif fluorène substitué (avec une faible densité sur la H-1). La troisième transition (**6**) est une H-1 \rightarrow L+1 qui n'implique que le fluorène non substitué. Elle est attribuée à la troisième bande expérimentale ($\lambda_{exp} = 296 \text{ nm}$).

Le **3-Ph-SBF** présente la particularité d'avoir ses niveaux LUMO, L+1 et L+2 proches en énergie, caractéristique semblable à ce qui est observé pour le **3-Ph-F** (cf. I.3.4). Son diagramme (Figure 48) montre que la première bande d'absorption ($\lambda_{exp} = 316$ nm) correspond à une transition (**1**) aux contributions HOMO→LUMO et HOMO→L+2 et mettant en jeu le corps terphényle (avec des répartitions de densités différentes). On attribue la deuxième bande d'absorption ($\lambda_{exp} = 309$ nm) à deux transitions (**2** et **3**) avec contributions HOMO→L+1 (participation du fluorène non substitué) et HOMO→LUMO/HOMO→L+2. La troisième bande ($\lambda_{exp} = 297$ nm) est attribuée à deux transitions (**6** et **7**) avec comme contributions respectives H-1→LUMO/H-1→L+2 (participation du fluorène sans extension vers le phényle pendant) et H-1→L+1 (participation du fluorène non substitué).

Le diagramme du **4-Ph-SBF** (Figure 49) permet d'attribuer la première bande d'absorption ($\lambda_{exp} = 309$ nm) à deux transitions : **1** (HOMO \rightarrow LUMO), mettant en jeu le fluorène substitué sans participation du phényle pendant, et **2** (HOMO \rightarrow +1) mettant en jeu le fluorène non substitué. On peut tenir la transition 1 pour responsable de la queue de bande en considérant des conformères avec une torsion moins importante (extension de la HOMO vers le phényle pendant). La deuxième bande ($\lambda_{exp} = 297$ nm) est attribuée à la transition **6** H-1 \rightarrow L+1 qui met en jeu le fluorène non substitué. Les transitons **3** et **4** qui sont faites de contributions H-1 \rightarrow HOMO et H-1 \rightarrow L+2, mettant en jeu le fluorène substitué et légèrement le phényle pendant, sont très certainement responsables de la queue d'absorption visible après la seconde bande.



FIGURE 46. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU 1-Ph-SBF.



FIGURE 47. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU 2-Ph-SBF.



FIGURE 48. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU **3-Ph-SBF**.



FIGURE 49. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU 4-Ph-SBF.

4.5) Spectroscopie d'émission en solution

Les spectres d'émission à température ambiante sont réalisés en solution diluée dans le cyclohexane (Figure 50). À nouveau, les similitudes sont très fortes avec les spectres enregistrés pour les analogues phényl-fluorènes (I.3.5). L'ensemble des données de l'étude est rapporté Tableau 12.



Figure 50. Spectres d'émission de 1-, 2-, 3-, 4-Ph-SBF et du SBF mesurés dans le cyclohexane à température Ambiante. ($\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$)

Les spectres des **2-Ph-SBF** et **3-Ph-SBF** sont très semblables avec des *maxima* d'émission (λ_{EM}) de 334 et 332 nm respectivement. Les déplacements de Stokes (Δv) associés sont de 15 et 16 nm contre 2 nm pour le **SBF**. À l'instar des **2-Ph-F** et **3-Ph-F**, cela est dû à la réorganisation géométrique à l'état excité plus importante du fait de la liberté torsionnelle induite par le phényle pendant. On note cependant que le Δv est plus faible pour les dérivés SBFs que pour les dérivés fluorènes, ce qui signifie que la substitution du pont par un second fluorène apporte une rigidité qui réduit un peu la réorganisation à l'état excité. Tout comme pour le **2-Ph-F**, on remarque un étalement du spectre du **2-Ph-SBF** vers les hautes longueurs d'onde par rapport à celui de **3-Ph-SBF**, signe d'une conjugaison plus étendue.

On observe pour le **4-Ph-SBF** une bande large et déstructurée avec un décalage bathochrome ($\lambda_{EM} = 359$ nm) par rapport à ses isomères, semblable au cas de **4-Ph-F**. Δv est évalué à 50 nm. Les paramètres structurels qui régissent la fluorescence du **4-Ph-F** sont les mêmes pour son analogue SBF ici décrit : la haute valeur de Θ_p à l'état fondamental, qui induit une forte réorganisation à l'état excité, et les interactions du phényle pendant avec l'autre phényle *ortho* provoquent l'accroissement du nombre de conformères émetteurs. Le **1-Ph-SBF** présente une bande d'émission décalée de seulement 3 nm par rapport au **SBF**. Δv est évalué à 3 nm, soit quasiment le même que le **SBF**. L'*ajout* d'un phényle en 1 au SBF ne rajoute donc pas de réorganisation à l'état excité. Cela signifie que le phényle pendant ne contribue pas à l'état excité, en accord avec le calcul (d'après les densités électroniques des OFs). On comprend donc qu'il n'existe pas de liberté torsionnelle du phényle pendant : θ_p est bloqué à l'état fondamental comme à l'excité, certainement du fait de la présence du fluorène cofacial.

Les valeurs des rendements quantiques de fluorescence (RQ_f) sont rapportées dans le Tableau 12. Comme nous l'avons vu (II.1 .1), le **SBF** possède un RQ_f de 40 %. Les deux isomères qui présentent une extension de la conjugaison ont, sans surprise, un RQ_f supérieur : **2-Ph-SBF** (87 %) et **3-Ph-SBF** (74 %). Le **4-Ph-SBF**, pour qui l'extension de la conjugaison est minime, présente un RQ_f du même ordre (42 %) que celui du **SBF**. De façon surprenante, le **1-Ph-SBF**, qui présente les caractéristiques électroniques les plus proches du **SBF**, a un RQ_f plus élevé (61 %) que ce dernier. On peut à nouveau se poser la question de l'influence de l'inclinaison du fluorène non substitué sur la spiroconjugaison et ses conséquences.

Des mesures de déclin de fluorescence ont été réalisées pour les quatre phényl-SBFs par le Dr. Rémi Métivier de l'ENS Cachan (Figure 51). À l'époque de ces travaux, notre équipe n'était pas équipée pour réaliser de telles mesures. Tous les déclins sont monoexponentiels.



Figure 51. Mesures de déclin de fluorescence des 1-, 2-, 3-, et 4-Ph-SBF dans le cyclohexane (λ_{exc} = 300 nm).

Les durées de vie correspondantes, uniques pour chaque molécule (car les déclins sont monoexponentiels), sont rapportées dans le Tableau 12. Elle est de 4.60 ns pour le **SBF**. Tout comme les dérivés fluorènes, les isomères *méta* des phényl-SBFs présentent des valeurs plus grandes : 5.16 ns pour **1-Ph-SBF** et 5.74 ns pour **3-Ph-SBF** tandis que des valeurs plus petites sont trouvées pour **4-Ph-SBF** (4.20 ns) et **2-Ph-SBF** (1.56 ns).

Les valeurs des constantes radiatives (k_r) et non radiatives (k_{nr}) ont été calculées et sont rapportées dans le Tableau 12. On constate que le k_r de **2-Ph-SBF** (55.8 × 10⁷ s⁻¹) est très supérieur à ceux des autres composés et est près de cinq fois plus grand que son propre k_{nr} (8.33 × 10⁷ s⁻¹). Le **4-Ph-SBF** présente pour sa part des k_r (10.0 × 10⁷ s⁻¹) et k_{nr} (13.8 × 10⁷ s⁻¹) similaires à ceux du **SBF** (8.70 × 10⁷ s⁻¹ et 13.0 × 10⁷ s⁻¹). Ils sont les deux seuls de la série à présenter un k_{nr} plus grand que le k_r. De façon surprenante, **1-Ph-SBF** et **3-Ph-SBF** possèdent des k_r similaires (11.8 × 10⁷ s⁻¹ et 12.9 × 10⁷ s⁻¹). C'est donc essentiellement par des processus de conversion interne moins favorisés que le **3-Ph-SBF** est un fluorophore plus efficace que le **1-Ph-SBF**.

TABLEAU 12. DONNÉES ISSUES DES SPECTRES D'ÉMISSION ET DES MESURES DE DÉCLIN DE FLUORESCENCE DES PHÉNYL-SBFS ET DU SBF DANS LE CYCLOHEXANE.

	1-Ph-SBF	2-Ph-SBF	3-Ph-SBF	4-Ph-SBF	SBF
λ _{εм} [nm]	313, 323	334, 350	332, 343	359	310, 323
Δv [nm]	3	15	16	50	2
RQª	0.61	0.87	0.74	0.42	0.40
τ _f [ns]	5.16	1.56	5.74	4.20	4.60
k _r (×10 ⁷) [s ⁻¹]	11.8	55.8	12.9	10.0	8.70
k _{nr} (×10 ⁷) [s ⁻¹]	7.56	8.33	4.53	13.8	13.0

^a en référence au sulfate de quinine

Des spectres d'émission ont été mesurés à partir de solutions dans le 2-méthyl-THF à 77 K (Figure 52). Les données recueillies sont rapportées dans le Tableau 13.



FIGURE 52. SPECTRES D'ÉMISSION DES 1-, 2-, 3-, 4-Ph-SBF ET DU SBF MESURÉS DANS LE 2-MÉTHYLE-THF À 77 K, SUR TOUTE LA GAMME (GAUCHE) ET EN ZOOM SUR LA PHOSPHORESCENCE (DROITE) (λ_{exc} =290 nm).

On peut tirer de la fluorescence à 77 K les mêmes observations que celles faites à l'analyse des spectres des phényl-fluorènes. Seule la bande de fluorescence du **4-Ph-SBF** est décalée significativement (par rapport à la mesure à température ambiante), vers les petites

longueurs d'ondes, pour se superposer à la fluorescence des **2-Ph-SBF** et **3-Ph-SBF**. La réorganisation à l'état S_1 de **4-Ph-SBF** n'a donc pas lieu avant l'émission à basse température. Alors que tous les autres composés présentent des spectres de fluorescence à 77 K structurés, la bande de **4-Ph-SBF** demeure non résolue. À l'instar de son analogue **4-Ph-F**, cela signifie qu'il existe un grand nombre de conformères à S_0 qui se retrouvent à émettre à l'état S_1 .

En comparant le maximum d'intensité de la phosphorescence avec celui de la fluorescence, on peut discuter des différences de contribution dans la série. La contribution de phosphorescence est la plus faible pour les **2-Ph-SBF** (où elle est presque nulle) et **3-Ph-SBF** qui possèdent les RQ_f les plus élevés. À l'opposé, le **SBF** et le **4-Ph-SBF**, avec des RQ_f similaires plus bas, présentent une contribution de phosphorescence plus élevée. Le **1-Ph-SBF** montre la contribution de phosphorescence la plus élevée alors que son RQ_f est intermédiaire. On comprend donc que les **SBF** et **4-Ph-SBF** disposent de plus de voies de relaxation non radiatives que le **1-Ph-SBF** et que ce dernier présente le croisement inter-systèmes le plus favorisé dans la série.

Les valeurs d' E_T ont été déterminées (Tableau 13) à partir des *maxima* de la première bande de phosphorescence (la plus énergétique). Tout comme les phényl-fluorènes et les terphényles, c'est la nature du lien qui semble diriger la tendance. Les deux isomères *méta*, **1-Ph-SBF** et **3-Ph-SBF** présentent les valeurs d' E_T les plus élevées de 2.86 eV et 2.83 eV. La faible différence entre les deux, qu'on ne trouve pas entre le **1-Ph-F** et le **3-Ph-F**, montre qu'il existe une faible influence du phényle pendant sur l' E_T dans les dérivés *méta* SBFs. Cette influence est réduite par l'effet torsionnel du **1-Ph-SBF**. Le **4-Ph-SBF** possède une valeur d' E_T intermédiaire (2.78 eV) tandis que le **2-Ph-SBF** présente la valeur la plus faible (2.56 eV) de la série. Le **2-Ph-SBF** n'est donc pas éligible à être utilisé en tant que matrice hôte pour PhOLED bleue, qui nécessite un E_T supérieur à 2.65 eV (cf. chapitre 1 I.3.4).



Figure 53. Représentation de la densité de spin (Isodensité = 0.004) de l'état T₁ des quatre phényl-SBFs.

Les valeurs théoriques d' E_T suivent la tendance expérimentale (Figure 54 et Tableau 13). Les densités de spin de l'état T1 (Figure 53) montrent une contribution du phényle pendant pour les isomères *para* (**2-Ph-SBF**) et *ortho* (**4-Ph-SBF**), une contribution infime pour le **3-Ph-SBF** et aucune contribution pour le **1-Ph-SBF**.



FIGURE 54. COMPARAISON DES VALEURS D'ET OPTIQUES ET THÉORIQUES DES PHÉNYL-SBFS.

Des mesures de déclin de phosphorescence ont été réalisées sur la première bande de phosphorescence de chaque molécule (Figure 55). La manipulation consiste à suivre l'intensité de l'émission sur une longueur d'onde fixe pendant l'excitation puis de couper le faisceau d'excitation (le *shutter* de l'appareil est fermé). On observe ainsi la décroissance de l'émission. Une modélisation mathématique de la courbe permet d'extraire une valeur de durée de vie de phosphorescence (τ_p , Tableau 13).



Figure 55. Mesure de déclin de phosphorescence dans le 2-méthyle-THF à 77 K (exemple du **SBF**; λ_{exc} = 290 nm; λ_{em} = 431 nm).

Tous les déclins sont monoexponentiels. Les isomères *méta* présentent les τ_p les plus grandes (5.80 s pour le dérivé **1-Ph-SBF** et 5.40 s pour le dérivé **3-Ph-SBF**), proches de celle du **SBF** (5.40 s). L'isomère *ortho* possède une valeur intermédiaire (4.70 s) tandis que l'isomère *para* possède la valeur la plus faible (2.43 s) de la série. On constate donc une fois de plus que les valeurs semblent influencées principalement par la nature du lien.

		1-Ph-SBF	2-Ph-SBF	3-Ph-SBF	4-Ph-SBF	SBF
$\lambda_{\text{EM}}^{\text{fluo}}$ à 7	7 K [nm]	312, 326	332, 349, 365	328, 340	335	310, 324
Ε _T	Opt	2.86	2.56	2.83	2.78	2.88
[eV]	Calc ^a	2.86	2.43	2.78	2.62	2.86
τ _ρ [s]	5.80	3.30	5.40	4.70	5.30

TABLEAU 13. DONNÉES ISSUES DES SPECTRES D'ÉMISSION DES PHÉNYL-SBFS ET DU SBF DANS LE 2-MÉTHYLE-THF À 77 K.

a TD-DFT B3LYP/6-311+G(d,p)

4.6) Étude photophysique de films minces

Les quatre isomères de phényl-SBF représentent des architectures moléculaires ayant vocation à être utilisées en dispositifs, et donc à l'état solide. Ainsi, des films minces de chaque composé ont été réalisés à partir de solutions concentrées à 10 mg/mL dans le THF, déposées sur des lames de quartz par *spin-coating*. Leurs spectres d'absorption et d'émission ont été mesurés (Figure 56). Étudier la photophysique de composés en film mince, en notant les différences avec la photophysique en solution, permet de déterminer l'existence d'interactions à l'état solide. Les données extraites de cette étude sont rapportées Tableau 14.



FIGURE 56. Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite, $\lambda_{EXC} = 290$ nm) des 1-, 2-, 3-, 4-Ph-SBF et du SBF en films minces (spin-coating à partir de solutions de THF 10 mg/ml).

L'allure des spectres d'absorption en films minces (Figure 56, gauche) est très semblable à celle des spectres en solution (Figure 50). On retrouve les bandes caractéristiques du motif SBF ainsi que la bande supplémentaire relative au motif fluorène-phényle chez les **2-Ph-SBF** et **3-Ph-SBF**. Cette contribution prend la forme d'une queue de bande bien visible pour le **4-Ph-SBF**. Comme en solution, **1-Ph-SBF** ne présente pas de signe d'extension de la conjugaison vers le phényle pendant. On constate un faible décalage (1 – 4 nm) des bandes d'absorption relatives au motif SBF par rapport aux spectres en solution pour toute la série. Ce décalage est le plus faible pour le **1-Ph-SBF** (isomère le moins conjugué) et le plus fort pour le **2-Ph-SBF** (isomère le plus conjugué). L'absorption du motif fluorène-phényle subit un décalage un peu plus prononcé (4 – 7 nm).

On trouve une contraction de ΔE_{opt} surtout pour les isomères *para* et *ortho* : **2-Ph-SBF** ($\delta = 0.15 \text{ eV}$), **4-Ph-SBF** ($\delta = 0.11 \text{ eV}$) ; et dans une moindre mesure pour les isomères *méta* : **3-Ph-SBF** ($\delta = 0.06 \text{ eV}$), **1-Ph-SBF** ($\delta = 0.04 \text{ eV}$).

Ces décalages peuvent s'expliquer par :

- une meilleure délocalisation électronique vers le phényle pendant dans une géométrie figée légèrement aplanie,
- des interactions intermoléculaire (*stacking*).

Ces décalages étant relativement faibles, et plus prononcés pour les isomères aux liens favorisant la conjugaison (*ortho* et *para*), on peut conclure qu'il n'existe pas (ou très peu) d'interactions intermoléculaires à l'état solide.

Les spectres d'émission en films minces (Figure 56, droite) des **2-**, **3-**, et **4-Ph-SBF** présentent des structures identiques à leurs spectres en solution (Figure 50) avec des décalages bathochromes. Les déplacements de Stokes (Δv) sont similaires (+ 1 - 2 nm) ce qui signifie qu'il n'existe pas d'interaction à l'état excité. Le **1-Ph-SBF** présente pour sa part une émission déstructurée avec une très large queue de bande vers les hautes longueurs d'onde, par rapport à son spectre en solution. Son Δv est augmenté de 6 nm par rapport aux mesures en solutions. Ces éléments pourraient indiquer qu'il existe des interactions particulières, bien que faibles, à l'état excité chez le **1-Ph-SBF** en film mince.

	1-Ph-SBF	2-Ph-SBF	3-Ph-SBF	4-Ph-SBF
$\lambda_{ABS}^*[nm]$	299, 311	301, 312 , 326	299, 312 , 320	298, 311
$\Delta E_{opt} [eV]$	3.90 3.57		3.71	3.72
λ _{εм} [nm]	320, 327	343, 359	338, 350	362
Δv [nm]	9	17	18	51
		*Bande principale.		

TABLEAU 14. DONNÉES ISSUES DES SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION DES FILMS MINCES DES PHÉNYL-SBFS.

4.7) Étude des structures cristallographiques

Les structures des 1-, 2-, 3-, et 4-Ph-SBF ont été confirmées par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristaux (Figure 57), dont l'analyse est réalisée par le Dr. Olivier Jeannin de notre équipe. Nous allons nous intéresser à ces structures en les comparant aux structures optimisées qui ont servi tout au long de la discussion. Pour cela, nous nous appuierons sur les paramètres structurels définis plus haut (II.4.1.). Nous aborderons ensuite les contacts courts intramoléculaires présents dans ces structures.

La croissance des monocristaux a été réalisée par évaporation lente d'une solution de cyclohexane dans le cas du **1-Ph-SBF** et à partir d'une solution concentrée de DCM par diffusion liquide de méthanol pour les **2-**, **3-**, et **4-Ph-SBF**. Ces analyses par DRX informent sur les conformations que peuvent adopter les molécules à l'état solide, ainsi que sur les possibles interactions intramoléculaires entre les groupements d'une molécule.

Dans ces conditions, les molécules à pont *spiro* ont tendance à cristalliser avec des molécules de solvant incluses (parfois retirées lors de l'affinement) dans la structure. Ainsi, l'analyse de l'empilement moléculaire ne sera pas pertinente.



FIGURE 57. REPRÉSENTATION DES STRUCTURES DE DRX DES QUATRE PHÉNYL-SBFS EN ELLIPSOÏDE (50 % DE PROBABILITÉ). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Le **1-Ph-SBF** cristallise dans un système monoclinique (P2₁) avec une maille constituée de deux molécules de **1-Ph-SBF** et deux molécules de cyclohexane. Le **2-Ph-SBF** cristallise dans un système triclinique (P⁻¹⁻) avec une maille constituée de deux molécules de **2-Ph-SBF**. Le **3-Ph-SBF** cristallise dans un système monoclinique (P2₁/c) avec une maille constituée d'une seule molécule de **3-Ph-SBF**. Le **4-Ph-SBF** cristallise dans un système triclinique (⁻¹⁻) avec une maille constituée de deux molécules de **4-Ph-SBF**.

On peut extraire de ces structures les mêmes paramètres discutés à propos des géométries de l'état fondamental optimisées par calcul DFT (II.4.1). Elles sont regroupées dans le Tableau 15. Toutefois, il convient de préciser que ces paramètres sont fortement influencés par les conditions de cristallisation des composés, et potentiellement par les interactions intermoléculaires. Ainsi, s'ils peuvent parfois corroborer certains effets observés par d'autres techniques, ils ne reflètent pas forcément la structure d'une molécule dans un autre état (notamment en solution).

TABLEAU 15. PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES EXTRAITS DES STRUCTURES DE DRX SUR MONOCRISTAUX DES QUATRE ISOMÈRES DU PHÉNYL-SBF. LES LETTRES A ET B DÉSIGNENT LES DEUX MOLÉCULES DIFFÉRENTES D'UNE MAILLE CRISTALLINE.

Ph ₃ Ph ₄ Ph ₅ Ph ₅		Angle (°) θ _Ρ	Angle (°) (Ph1.Ph2)	Angle (°) (Ph₃.Ph₄)	Angle (°) spiro	к (Å)
1-Ph-SBF	А	75.4	1.4	1.2	87.7	+0.08
	В	66.7	5.0	3.0	86.8	+0.04
	А	37.4	7.1	2.7	87.3	-0.13
2-P11-3BF	В	4.6	1.5	4.7	88.6	+0.01
3-Ph	-SBF	34.2	8.4	3.3	88.1	-0.05
	А	51.2	12.7	4.2	88.3	+0.09
4-r11-38F	В	56.6	4.8	2.2	89.7	-0.02

Tout d'abord, on note pour les quatre molécules que la déviation de l'orthogonalité de l'angle *spiro* est très faible et, au vu de sa distribution sur la série, qu'elle ne paraît pas significative. On peut faire le même constat pour l'angle inter-phényle du fluorène non substitué (Ph_3 . Ph_4) qui varie de quelques degrés sans tendance particulière. À titre de comparaison, les angles (Ph_3 . Ph_4) rapportés pour une structure cristalline du **SBF** sont de 1.2 et 4.2° tandis que l'angle *spiro* est de 89°.3°

L'angle inter-phényle du fluorène substitué (Ph_1 . Ph_2) présente le même genre de variation sur la série à une exception : la molécule A du **4-Ph-SBF**. Elle présente une valeur d'angle bien plus haute (12.7°) que le reste de la série, qui témoigne d'une très forte déformation du fluorène substitué, très certainement pour accommoder la congestion stérique entre le phényle pendant (dont l'angle θ_p est plus faible) et le proton *ortho* du phényle non substitué.

Les valeurs des angles dièdre avec le phényle pendant θ_p sont représentatives des angles adoptés par ces molécules en solution. Ainsi, le **2-Ph-SBF** présente avec ses deux molécules des angles de 4.6° et 37.4°, témoignant de la liberté torsionnelle permise par la position 2. Le **3-Ph-SBF** possède également un angle classique d'un enchaînement de phényle non contraint (34.2°). Le **4-Ph-SBF** présente deux angles proches (51.2 et 56.6°), légèrement inférieurs à la valeur donnée par la modélisation moléculaire (61.8°). Comme attendu, Le

1-Ph-SBF est l'isomère qui dispose des angles θ_p les plus grands (66.7° et 75.4°), provoqués par la congestion stérique du fluorène non substitué cofacial au phényle pendant.

Finalement, on note que le paramètre d'inclinaison κ , défini plus tôt dans le chapitre (I.3.1), est de +0.08 Å (molécule A) ou +0.04 Å (molécule B) pour le **1-Ph-SBF**. Il est plus grand que celui de ses isomères, excepté celui de la molécule A du **4-Ph-SBF** qui présente une valeur de +0.09 Å. Il s'agit cependant de la molécule présentant une déformation particulièrement importante du fluorène non substitué. De plus, la molécule B du **4-Ph-SBF** présente une valeur négative de κ (-0.02 Å). C'est également le cas pour la molécule A du **2-Ph-SBF** (-0.13 Å), mais sa molécule B présente une valeur proche de zéro (+0.01 Å). Ainsi, on retrouve une tendance à l'inclinaison du fluorène non substitué vers le substituant plus forte pour le **1-Ph-SBF** que pour ses isomères, comme observé sur les géométries optimisées. En revanche, il reste difficile d'évaluer si cette différence (moins marquée ici) est significative et peut effectivement induire un effet sur les propriétés.

Les structures de DRX permettent également de visualiser les contacts courts, soit typiquement les distances inter-atomes inférieures à la somme des rayons de Van der Walls (VdW) des deux atomes. Ces distances peuvent révéler des interactions intermoléculaires (qui dirigent l'empilement dans le cristal et potentiellement sous d'autres formes à l'état solide) et des interactions intramoléculaires, qui se retrouvent potentiellement en solution, et peuvent être corrélées à certaines propriétés.

Parmi les quatre isomères du phényl-SBF, seuls les **1-Ph-SBF** (Tableau 16) et **4-Ph-SBF** (Tableau 17) présentent des contacts courts intramoléculaires spécifiques. On trouvera en effet de façon systématique des contacts courts entres les protons *ortho* d'un biphényle. La numérotation des atomes correspond à la numérotation cristallographique.

N	$\left\{ \right\}$

TABLEAU 16. STRUCTURE DE DRX DU 1-Ph-SBF ET LISTE DE SES DISTANCES COURTES.

#	Atome 1	Atome 2	Longueur (Å)	VdW - Longueur (Å)
1	C14	C27	3.198	-0.202
2	C14	H27	2.834	-0.066
3	C19	C27	3.327	-0.073
4	C25	C26	3.288	-0.112

Le **1-Ph-SBF** présente trois contacts courts inter-carbone et un contact court carbonehydrogène entre le phényle pendant et le fluorène cofacial. La distance inter-carbone la plus courte (**1**) est inférieure de 0.20 Å à la somme des rayons de VdW. La distance carbone hydrogène est inférieure de 0.07 Å à la somme des rayons de VdW.

X	#	Atome 1	Atome 2	Longueur (Å)	VdW - Longueur (Å)
	1	C4	C26	3.367	-0.033
	2	C4	C27	3.264	-0.136
1 LT	3	H4	C26	2.822	-0.078
2 1 5	4	H4	C27	2.601	-0.299
6	5	C13	H31	2.860	-0.040
	6	H13	C31	2.800	-0.100

TABLEAU 17. STRUCTURE DE DRX DU 4-Ph-SBF ET LISTE DE SES DISTANCES COURTES.

Le **4-Ph-SBF** présente, en plus des contacts **5** et **6** non spécifiques, deux contacts courts inter-carbone et deux contacts courts carbone-hydrogène entre le phényle pendant et le couple carbone/proton *ortho* du phényle non substitué. La distance inter-carbone la plus courte (**2**) est inférieure de 0.14 Å à la somme des rayons de VdW. La distance carbone-hydrogène la plus courte (**4**) est inférieure à 0.30 Å à la somme des rayons de VdW.

Les **1-Ph-SBF** et **4-Ph-SBF** présentent tous deux de fortes interactions intramoléculaires mettant en jeu le phényle pendant. Elles existent très probablement en solution, d'après les propriétés décrites plus haut et les différentes hypothèses émises quant à leurs origines. Ce sont les interactions observées dans le cas du **1-Ph-SBF**, premier exemple d'un SBF substitué en position 1, qui nous ont poussé à synthétiser et étudier les composés présentés dans la seconde partie du chapitre 3.

4.8) Études thermiques

Les propriétés thermiques des cinq molécules ont été étudiées à la fois pour comprendre l'influence de la substitution (et de sa position) et pour savoir si elles sont adaptées à la préparation d'un dispositif. Les composés doivent en effet pouvoir être sublimés sous vide mais également supporter les conditions de fonctionnement d'une l'OLED (chauffage par effet joule, jusqu'à 80/90 °C).³¹ Deux analyses permettent de déterminer les caractéristiques thermiques principales : l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer la température de décomposition du matériau (T_d). Il s'agit de la température à laquelle l'échantillon, chauffé à vitesse constante, a perdu 5 % de sa masse.³² Les ATG des quatre isomères du phényl-SBF et du **SBF** ont été réalisées sous flux d'azote de 20 °C à 600 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min (Figure 58).



FIGURE 58. THERMOGRAMMES ATG DES 1-, 2-, 3-, 4-Ph-SBF ET DU SBF.

La T_d du **SBF**, la plus faible de la série, est ainsi évaluée à 233 °C. On constate que l'*ajout* d'une unité phényle au **SBF** sur les positions 1 (264 °C), 3 (272 °C), et 4 (253 °C) augmente la T_d tandis qu'elle n'est pas modifiée sur la position 2 (236 °C). Tous ces matériaux font ainsi preuve d'une bonne stabilité thermique, particulièrement le **3-Ph-SBF** qui présente une hausse de sa T_d de presque 40 °C par rapport au **SBF**. L'ATG n'informe pas précisément sur les mécanismes de dégradation. Cependant, le fait que l'on n'observe aucun pallier entre la T_d et la disparition du matériau, mais plutôt une chute de masse rapide, fait penser qu'il s'agit d'une sublimation.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) consiste à mesurer les différences des échanges de chaleur entre un échantillon et une référence lors de cycles de chauffe/refroidissement. Cette technique permet de déterminer les différentes transitions de phase d'un matériau (Figure 59).³³ La caractéristique principalement recherchée est la température de transition vitreuse (T_v), définie comme la température à laquelle le matériau passe d'un état vitreux (solide) à un état caoutchouteux. Lorsque $T > T_v$, des réorganisations peuvent avoir lieu dans le matériau et nuire au bon fonctionnement de l'OLED. On s'intéressera également à la température de cristallisation (T_c), à laquelle le matériau passe d'un état amorphe à un état cristallin. À l'instar de la T_v , cette réorganisation peut créer des zones de défauts dans le matériau qui peuvent réduire les performances du dispositif. Enfin, on observera pour certains matériaux la température de fusion (T_f), à laquelle le matériau passe à l'état liquide.



FIGURE 59. EXEMPLE DE THERMOGRAMME DSC PRÉSENTANT LES TROIS TYPES DE TRANSITION DE PHASE.

Les DSC ont été réalisées sous flux d'azote, sur une gamme de température allant de 20 °C jusqu'à 30 °C en dessous de la T_d du matériau. Deux cycles de chauffe/refroidissement sont réalisés systématiquement afin d'observer toutes les transitions. En effet, un matériau avec un certain degré de cristallinité devra d'abord être fondu vers un état amorphe afin d'observer sa transition vers un état vitreux (T_v). De tous les dérivés SBFs, seul le SBF présente une transition de cristallisation au refroidissement. Pour ces raisons, nous ne présentons que les thermogrammes du second cycle de chauffe des cinq molécules (Figure 60). Les températures de transitions sont rapportées dans le Tableau 18.



FIGURE 60. THERMOGRAMMES DSC DES 1-, 2-, 3-, 4-Ph-SBF ET DU SBF. SEUL LE SECOND CYCLE DE CHAUFFE EST PRÉSENTÉ.

Le **SBF** ne présente qu'une seule transition de phase au chauffage : sa fusion à une température de 190 °C. Au refroidissement (non présenté ici), on observe une cristallisation vers 135 °C.

Les **2-Ph-SBF** et **3-Ph-SBF**, qui possèdent tous les deux une géométrie non contrainte (sans congestion stérique avec le phényle pendant), ne montrent pas de fusion avant [T < T_d – 30 °C]. En revanche, ils présentent une transition vitreuse : T_v à 76 °C pour le **2-Ph-SBF** et 82 °C pour le **3-Ph-SBF**.

Les **1-Ph-SBF** et **4-Ph-SBF**, qui possèdent des géométries contraintes avec un phényle pendant à la rotation bloquée et de fortes interactions intramoléculaires, montrent des transitions de cristallisation et de fusion en plus de transitions vitreuses. Ainsi, le **1-Ph-SBF** possède une T_v à 46 °C, une T_c à 125 °C et une T_f à 156 °C (inférieure à celle du **SBF**). Le **4-Ph-SBF** possède une T_v à 76 °C, une T_c à 115 °C et une T_f à 212 °C (supérieure à celle du **SBF**).

	1-Ph-SBF	2-Ph-SBF	3-Ph-SBF	4-Ph-SBF	SBF
Τ _ν (°C)	46	76	82	76	N/O
Т _с (°С)	125	N/O	N/O	115	N/O
Т _f (°С)	156	N/O	N/O	212	190
Т _d (°С)	264	238	272	254	234

TABLEAU 18. DONNÉES THERMIQUES DES PHÉNYL-SBFS ET DU SBF ISSUES DES MESURES D'ATG ET DE DSC.

N/O : Non observé

Pour résumer les observations de ces analyses thermiques, on comprend que l'*ajout* du phényle pendant au **SBF** a une influence différente en fonction de la position de substitution. Sur les positions non encombrées 2 et 3, on observe une unique transition : transition vitreuse aux alentours de 80 °C. Sur les positions encombrées 1 et 4, on observe trois transitions : une transition vitreuse, une transition de cristallisation, et une transition de fusion. Les seules transitions qui pourraient poser problème dans la perspective d'intégrer ces matériaux en dispositifs sont les transitions vitreuses. En effet, les T_v des **2-**, **3-**, et **4-Ph-SBF** sont inférieures à la limite maximale de température de fonctionnement d'une OLED (80 - 90 °C).³¹ La T_v affichée par le **1-Ph-SBF** est encore plus critique, puisqu'elle est dans la gamme de la température de fonctionnement normal d'une OLED. Il faut cependant garder en tête que ces molécules sont étudiées en tant que modèles. Ainsi, il sera très aisé de moduler les paramètres thermiques de ces architectures en remplaçant le phényle pendant par d'autres fragments.

4.9) Bilan des propriétés et conclusion

Pour conclure l'étude des propriétés des isomères du phényl-SBF, l'ensemble des données expérimentales discutées ont été regroupées dans le Tableau 19. Par l'analyse des quatre isomères de position du composé modèle phényl-SBF, nous avons voulu comprendre l'influence de la position de substitution du SBF dans l'objectif de concevoir des matrices hôtes pour PhOLEDs basées sur cette architecture. Par la même occasion, nous proposons le premier exemple d'un SBF substitué en 1, position qui semble intéressante sur plusieurs plans (rupture de la conjugaison, interactions intramoléculaires).

La dernière partie de ce chapitre va présenter l'intégration en PhOLEDs des 1-, 3-, et **4-Ph-SBF** en tant que matrices hôtes du bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C2,N](picolinato)iridium(III) (**FIrpic**), dopant phosphorescent bleu possédant un E_T de 2.64 eV. Comparer les performances des dispositifs de ces composés modèles est la dernière étape qui permet de comprendre le bénéfice potentiel d'une position de substitution par rapport à l'autre.

		1-Ph-SBF	2-Ph-SBF	3-Ph-SBF	4-Ph-SBF	SBF
λ _{ABS} [nn (×10 ⁴ L.me	(ε) ^ª n] ol ⁻¹ .cm ⁻¹)	298 (0.98) 309 (1.66)	296 (2.44) 308 (2.31) 319 (1.60)	297 (0.92) 310 (1.49) 316 (0.64)	297 (1.07) 309 (1.49)	297 (0.72) 308 (1.45)
λ _{εм} а [nm]	313, 323	334, 350	332, 343	359	310, 323
$\lambda_{\text{EM}}^{\text{fluo}}$ à 77	/ K [nm] ^e	312, 326	332, 349, 365	328, 340	335	310, 324
RC	l a	0.61	0.87	0.74	0.42	0.40
τ _f [n	s] ^a	5.16	1.56	5.74	4.20	4.60
k _r (×10	⁷) [s⁻¹]	11.8	55.8	12.9	10.0	8.70
k _{nr} (×10	⁷) [s ⁻¹]	7.56	8.33	4.53	13.8	13.0
номо	Elp	-5.93	-5.86	-5.94	-5.94	-5.95
[eV]	Calc ^d	-6.00	-5.90	-5.97	-6.02	-6.03
LUMO	Elp	-1.73	-1.99	-1.77	-1.87	-1.74
[eV]	Calc ^d	-1.32	-1.55	-1.34	-1.38	-1.30
	Calc ^d	4.68	4.35	4.63	4.64	4.73
ΔE [eV]	Opt ^c	3.94	3.72	3.77	3.83	3.97
	Elp	4.20	3.87	4.17	4.07	4.21
Ε _τ	Opt ^e	2.86	2.56	2.83	2.78	2.88
[eV]	Calc ^f	2.65	2.38	2.64	2.57	2.67
τ _p [s	s] ^e	5.80	3.30	5.40	4.70	5.30
Τ _v [°	C] ^g	46	76	82	76	N/O
Т _с [°	C] ^g	125	N/O	N/O	115	N/O
T _f [°	C] ^g	156	N/O	N/O	212	190
T _d [°	C] ^h	264	238	272	254	234

TABLEAU 19. SYNTHÈSE DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES DES DÉRIVÉS PHÉNYL-SBFS.

^a dans le cyclohexane, ^b dans le DMF, ^c DFT B3LYP/6-311+G(d,p), ^d dans le DCM, ^e dans le 2-méthyle-THF, ^f TD-DFT B3LYP/6-311+G(d,p), ^g par DSC, ^h par ATG.

5) Incorporation en PhOLEDs

Après avoir étudié les propriétés des quatre isomères du phényl-SBF, les membres éligibles (**1-, 3-, 4-Ph-SBF**), du fait de leur E_T adéquat (> 2.70 eV), ont été intégrés dans des PhOLEDs en tant que matériaux hôtes du dopant phosphorescent bleu ciel **FIrpic** (E_T = 2.64 eV). Il s'agit du dopant bleu le plus utilisé dans la littérature.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le Dr. Denis Tondelier et Bernard Geffroy du Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de l'École Polytechnique.

Le dispositif est préparé à partir d'un substrat de verre recouvert d'une couche d'ITO sur lequel les différentes couches suivantes sont sublimées les unes après les autres. Cette préparation est donc limitée par l'appareil utilisé et, en particulier le nombre de creusets de sublimation disponible. L'architecture présentée ici nécessite huit creusets soit le maximum pour le bâti de sublimation utilisé à l'École Polytechnique.

5.1) Architecture des dispositifs

L'architecture présentée (Figure 61) a été optimisée à l'aide des simulations théoriques (il est possible avec les mobilités et l'épaisseur des couches d'estimer la zone de recombinaison, et grâce aux indices de réfraction, de calculer le chemin optique des rayons émis) et par des tests empiriques. L'enchaînement des couches est le suivant (cf. chapitre 1 I.1.2) :

Verre / ITO / CuPc (10 nm) / NPB (40 nm) / TCTA (10 nm) / **Hôte** + 15 % FIrpic (20 nm) / TmPyPB (50 nm) / LiF (1.2 nm) /Al (100 nm).

La signification des acronymes (cf. Figure 61 pour les structures) et le rôle des couches sont les suivants :

ІТО	Oxyde d'indium-étain	Anode	
CuPc	Phtalocyanine de cuivre	Injection de trous	
NPB	N,N'-di(1-naphtyl)-N,N'-diphenyl-[1,10-biphenyl]- 4,4'-diamine	Transport de trous	
ТСТА	4,4',4"-tris(carbazole-9-yl)triphénylamine	Blocage d'électrons/excitons	
FIrpic	Bis[2-(4,6-difluorophényl)pyridinato- C ² , <i>N</i>](picolinato)iridium(III)	Émetteur phosphorescent bleu	
TmPyPB	1,3,5-tri(m-pyrid-3-yl-phényl)benzene	Transport d'électrons et blocage de trous	
LiF	Fluorure de Lithium	Injection d'électrons	
AI	Aluminium	Cathode	



FIGURE 61. ARCHITECTURE DES DISPOSITIFS PHOLEDS RÉALISÉS ET STRUCTURES MOLÉCULAIRES DES MATÉRIAUX UTILISÉS. Les arrêtes supérieures et inférieures des rectangles correspondent aux niveaux HOMO/LUMO.

Il est important de noter que l'épaisseur d'une couche dépend de son rôle. Pour les couches injectrices (CuPc, LiF) et bloqueuses (TCTA), dont le rôle est de former un palier d'énergie, une épaisseur de 10 nm (voire moins) suffit. Les couches de transport (NPB, TmPyPB) sont plus épaisses afin de pallier les défauts morphologiques éventuels et d'avoir une vitesse de migration des charges homogène. La couche émissive a une épaisseur suffisante pour qu'une majorité d'excitons s'y recombinent.

5.2) Résultats

Nous allons présenter les résultats des dispositifs PhOLEDs préparés selon l'architecture présentée, avec des couches actives composés des hôtes **1-Ph-SBF**, **3-Ph-SBF**, **4-Ph-SBF**, dopés au FIrpic à 5 % en masse. Les données caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 20.



FIGURE 62. GAUCHE : SPECTRES D'ÉLECTROLUMINESCENCES DES DISPOSITIFS PRÉSENTÉS (J = 30 mA/cm²). DROITE : COORDONNÉES CHROMATIQUES CIE 1931 DE L'ÉMISSION DES DISPOSITIFS.

Les spectres d'électroluminescence des dispositifs ont été enregistrés à une densité de courant de 30 mA/cm² (Figure 62, gauche). Ils sont constitués de deux bandes à 472 nm et 498 nm, correspondant à l'émission du FIrpic.³⁴ Ainsi, on ne trouve pas d'émission parasite, ce qui témoigne d'une bonne recombinaison des excitons et d'un transfert d'énergie vers le dopant efficace. On remarque tout de même une intensité légèrement supérieure de la première bande d'émission pour le **4-Ph-SBF**. Cette variation dans l'électroluminescence du FIrpic a été expliquée par des effets de *micro-cavité* optique.³⁵

À partir de ces spectres, les coordonnées chromatiques CIE (voir chapitre 1, I.1.3) ont été calculées (Figure 62, droite). Elles sont de (0.167; 0.401) pour le **1-Ph-SBF**, (0.169; 0.408) pour le **3-Ph-SBF**, et (0.154; 0.373) pour le **4-Ph-SBF**. Elles correspondent bien à l'émission bleu ciel du FIrpic avec de légères variations.

Une des principales caractéristiques d'une OLED est la tension de seuil (V_{on}). Typiquement, elle est définie comme la tension à partir de laquelle la luminance dépasse les 1 cd/m². Cette valeur est directement liée à l'injection des charges : plus les charges sont injectées efficacement, plus la tension de seuil sera faible. Des valeurs de V_{on} en dessous de 3 V sont considérées comme excellentes. Les tensions de seuil ont été mesurées à 4.75 V pour le **1-Ph-SBF**, 4.95 V pour le **3-Ph-SBF**, et 4.00 V pour le **4-Ph-SBF**, soit des valeurs moyennes. On remarque toutefois que l'injection de charge est favorisée avec le **4-Ph-SBF** par rapport à ses isomères 1 et 3, ce qui peut être corrélé à son niveau LUMO plus bas. Les performances des dispositifs sont estimées principalement par trois paramètres (cf. chapitre 1 I.1.3) :

- Les efficacités lumineuses (CE en cd/A) et énergétiques (PE en lm/W), qui représentent le ratio d'intensité lumineuse par le courant (CE) et le ratio d'intensité lumineuse par la puissance (PE).
- L'efficacité quantique externe (EQE en %) qui est le rapport des photons émis sur les charges *consommées*, il apporte des informations similaires que les CE et PE sans tenir compte de la sensibilité de l'œil.

Plus ces valeurs sont élevées, plus la diode est performante. L'EQE est généralement le paramètre le plus mis en avant. Le rendement optique de sortie d'un dispositif plafonne ce dernier (avec une efficacité quantique interne, IQE, de 100 %) à des valeurs avoisinant 25 %.³⁶

Les efficacités lumineuses et énergétiques sont tracées en fonction de la densité de courants pour les dispositifs des trois isomères (Figure 63).



Figure 63. Efficacité lumineuse (CE, Cd/A, \circ) et efficacité énergétique (PE, lm/W, \bullet) en fonction de la densité de courant (J, mA/cm²).

Les **3-Ph-SBF** et **4-Ph-SBF** présentent un comportement semblable : des hautes valeurs de CE et PE à très faible densité de courant (J) qui chutent rapidement (vers J = 1 mA/cm²) pour ensuite décroitre progressivement avec J. Le **1-Ph-SBF**, à l'inverse, présente des CE et PE faibles très faible J qui augmente jusqu'à un plafond (vers J = 3 mA/cm²) pour ensuite décroitre progressivement.

Les valeurs de PE et CE sont relevées et l'EQE calculé à une densité de courant standard de 10 mA/cm² (Tableau 20). En fait, il n'y a pas d'homogénéité dans la littérature quant à la

densité de courant à laquelle les paramètres de performances sont rapportés. On trouvera la plupart du temps rapportées les valeurs maximales de CE, PE et EQE, relevées à des J variables et souvent extrêmement faibles. Cependant, une densité de courant de 10 mA/cm² est représentative d'une diode en fonctionnement normal. De plus, nous étudions ici une série de composés modèles : le but n'est donc pas de comparer leurs performances directement à la littérature. C'est pourquoi nous avons choisi de seulement considérer des performances à $J = 10 \text{ mA/cm}^2$.

Ainsi, le **3-Ph-SBF** est en net retrait en termes de performances avec une CE à 12.28 Cd/A, une PE de 4.36 lm/W, et une EQE de 4.68 %. Tandis que le **4-Ph-SBF** est intermédiaire, c'est le **1-Ph-SBF** qui dispose des meilleures caractéristiques avec une CE à 15.9 Cd/A, une PE à 5.02 lm/W, et une EQE à 5.94 %. Toutefois, ces caractéristiques sont sans surprise bien en dessous des plus hautes performances trouvées dans la littérature.

	CIE J ^a = 30	Von (V) L ^a = 1	EQE (%)	PE (lm/W)	CE (cd/A)
			J = 10	J = 10	J = 10
1-Ph-SBF	0.167 ; 0.401	4.75	5.94	5.92	15.9
3-Ph-SBF	0.169 ; 0.408	4.95	4.68	4.36	12.8
4-Ph-SBF	0.154 ; 0.373	4.00	5.50	5.80	14.1

TABLEAU 20. DONNÉES CARACTÉRISTIQUES DES PHOLEDS ÉTUDIÉES.

^a Densité de courant (mA/cm²), ^b Luminance (cd/cm²)

Pour conclure cette étude, nous avons pu intégrer avec succès les trois isomères éligibles (1-, 3-, et 4-Ph-SBF) du phényl-SBF dans des PhOLEDs en tant que matrice hôte du dopant phosphorescent bleu FIrpic. En tant que composés modèles, ils présentent des performances modestes vis-à-vis des meilleurs exemples de la littérature. Pour la majorité des critères, c'est le 1-Ph-SBF qui présente les meilleures performances par rapport à ses isomères. Si la différence peut sembler faible, ce résultat reste prometteur dans la perspective de développer des matériaux hôtes sur la base de l'architecture 1-SBF que nous avons introduite. De plus, ces travaux constitue la preuve de concept de la fabrication de PhOLEDs fonctionnelles à base de matériaux hôtes organiques à l'architecture moléculaire très simple, et sans hétéroatomes. Nous allons justement nous intéresser, dans le chapitre suivant, aux matériaux hôtes purs hydrocarbones et à nos travaux sur une famille de composés basée sur l'architecture 1-SBF que nous avons développée.

Bibliographie du chapitre

- (1) Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *Photochem. Photobiol.* **2018**, *94*, 290.
- (2) Berlman, I. B. J. Chem. Phys. **1970**, *52*, 5616.
- (3) Gomes, P. J. S.; Serpa, C.; Arnaut, L. G. J. Photochem. Photobiol. A 2006, 184, 228.

(4) Sicard, L.; Quinton, C.; Peltier, J. D.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Biapo, U.; Métivier, R.;

Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. Chem. Eur. J. 2017, 23, 7719.

(5) Tierney, M. T.; Grinstaff, M. W. J. Org. Chem. **2000**, 65, 5355.

- (6) Han, Y.; Bisello, A.; Nakamoto, C.; Rosenblatt, M.; Chorev, M. J. Peptide Res. 2000, 55,
- 230.

(7) Greenlee, M. L.; Laub, J. B.; Rouen, G. P.; DiNinno, F.; Hammond, M. L.; Huber, J. L.; Sundelof, J. G.; Hammond, G. G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 3225.

- (8) Perry, P. J.; Read, M. A.; Davies, R. T.; Gowan, S. M.; Reszka, A. P.; Wood, A. A.; Kelland, L. R.; Neidle, S. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 2679.
 - (9) Tilly, D.; Samanta, S. S.; Faigl, F.; Mortier, J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8347.
 - (10) Zhang, X.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3973.
 - (11) Ravi Kumar, D.; Satyanarayana, G. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5894.
 - (12) Huntress, E. H.; Pfister, K.; Pfister, K. H. T. J. Am. Chem. Soc. **1942**, 64, 2845.
 - (13) Bronstein, H. E.; Choi, N.; Scott, L. T. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 8870.
 - (14) Cui, L.-S.; Dong, S.-C.; Liu, Y.; Xu, M.-F.; Li, Q.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. Org. Electron. 2013,

14, 1924.

- (15) Miller, H. F.; Bachman, G. B. J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 2443.
- (16) Abramovitch, R. A.; Tertzakian, G. *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 940.

(17) Thiery, S.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6337.

(18) Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriel, C. J. Mater. Chem. C **2014**, *2*, 4156.

- (19) Guiglion, P.; Zwijnenburg, M. A. *PCCP* **2015**, *17*, 17854.
- (20) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556.

(21) Mohr, P. J.; Taylor, B. N.; Newell, D. B. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants, 2012.

- (22) Melhuish, W. H. J. Phys. Chem. **1961**, 65, 229.
- (23) Dürr, H.; Gleiter, R. Angew. Chem. Int. Ed. 1978, 17, 559.
- (24) Maslak, P. Adv. Mater. **1994**, *6*, 405.
- (25) Schweig, A.; Weidner, U.; Hellwinkel, D.; Krapp, W. Angew. Chem. Int. Ed. **1973**, *12*, 310.
- (26) Simmons, H. E.; Fukunaga, T. J. Am. Chem. Soc. **1967**, *89*, 5208.

(27) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10055.

(28) Liu, X.-Y.; Tang, X.; Zhao, D.; Song, B.; Ding, L.; Fan, J.; Liao, L.-S. *Org. Electron.* **2018**, *61*, 70.

(29) Jiang, Z.-Q.; Yao, H.; Zhang, Z.; Yang, C.; Liu, Z.; Tao, Y.; Qin, J.; Ma, D. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2607.

(30) Schenk, H. Acta Crystallogr. B **1972**, 28, 625.

(31) Zhou, X.; He, J.; Liao, L. S.; Lu, M.; Ding, X. M.; Hou, X. Y.; Zhang, X. M.; He, X. Q.; Lee, S. T. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 265.

- (32) Pudzich, R.; T, F.-L.; Salbeck, J. *Emissive Materials Nanomaterials*, 2008; Vol. 199.
- (33) Watson, E. S.; O'Neill, M. J.; Justin, J.; Brenner, N. Anal. Chem. 1964, 36, 1233.
- (34) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.;

Forrest, S. R. Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 2082.

- (35) Rhee, S. H.; Yook, K. S.; Kim, S. H.; Ryu, S. Y. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5*, R1.
- (36) Yook, K. S.; Lee, J. Y. Adv. Mater. **2012**, *24*, 3169.
- CHAPITRE 3 -EXPLOITATION DE LA POSITION 1 DU SBF

Après avoir réalisé une étude approfondie de l'impact de la régioisomérie sur les propriétés du SBF à travers l'étude des isomères de phényl-SBF, il nous est apparu intéressant d'exploiter la position 1 de cette architecture qui, jusqu'à nos travaux, n'avait encore jamais été étudiée.

Afin de pousser l'étude un peu plus loin et dans la perspective de développer des matrices hôtes pour PhOLEDs efficaces, nous nous sommes penchés sur la synthèse d'une série de quatre dimères de SBF liés par la position 1 d'un premier SBF et par la position 1, 2, 3 ou 4 d'un second SBF. Ces composés ont été étudiés dans le détail pour finalement être intégrés dans des dispositifs PhOLEDs en tant que matrice hôte du dopant bleu FIrpic, conduisant à des performances parmi les plus hautes de la littérature pour des composés purs hydrocarbures (PHC) et rivalisant même avec des matrices ambipolaires. Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'équipe du Pr. Zuo-Quan Jiang de l'université de Soochow en Chine, qui a réalisé la synthèse du dimère 1,1" ainsi que la fabrication et la caractérisation des dispositifs.

Après une introduction aux matériaux hôtes PHC, nous présenterons l'étude approfondie de la série des quatre dimères, menée avec la volonté d'élucider au maximum leurs relations structure-propriétés, pour finalement présenter leur intégration en PhOLEDs.

Nous conclurons ce chapitre par une présentation rapide de travaux basés sur une autre exploitation de la position 1 du SBF : sa substitution par des fragments π -conjugués de différentes tailles afin de favoriser des interactions intramoléculaires entre le fragment et le fluorène cofacial. Afin de ne pas alourdir ce manuscrit, nous avons pris le parti de ne pas présenter ce volet en détail.

TABLE DES MATIÈRES

I.	Maté	riaux hôtes purs hydrocarbures136					
-	1) I	Introduction					
	1.1)	Conception de matériaux hôtes136					
	1.2)	Limite des architectures à hétéroatomes136					
:	2) I	Matériaux hôtes PHC136					
	2.1)	Faisabilité136					
	2.2)	Revue historique137					
	2.3)	Bilan143					
II.	Dir	mères de SBF par la position 1144					
1) Introduction							
:	2) 5	Synthèse145					
	2.1)	Analyse rétrosynthétique145					
	2.2)	Synthèse du-bromo-9H-fluoren-9-one (1-Br-FO)146					
	2.3)	Voie B vers le 1,1"-BiSBF 147					
	2.4)	Voie A vers les 1,2"-, 1,3", et 1,4"-BiSBF148					
	2.5)	Nomenclature149					
;	3) 5	Spectroscopie RMN151					
	3.1)	Méthodologie d'assignation151					
	3.1)	Cônes de blindage151					
	3.2)	Spectres ¹ H152					
	3.3)	1,2"-BiSBF					

3.4) 1,3"-BiSBF156			
3.5) 1,1"-BiSBF157			
3.6) Cas particulier du 1,4"-BiSBF 161			
4)	Étude des propriétés163			
4.1	Modélisation moléculaire164			
4.2) Études électrochimiques168			
4.3) Spectroscopie d'absorption UV-vis en solution171			
4.4) Étude TD-DFT172			
4.5) Spectroscopie d'émission en solution 175			
4.6) Étude photophysique de films minces182			
4.7) Étude des structures cristallographiques184			
4.8) Études thermiques 191			
4.9) Mesures de mobilité des porteurs de charge193			
5)	Incorporation en PhOLEDs 195			
5.1	Architecture des dispositifs195			
5.2) Résultats 197			
III. É	tude de 1-aryle-SBFs199			
Bibliographie du chapitre 200				

I. Matériaux hôtes purs hydrocarbures

1) Introduction

1.1) Conception de matériaux hôtes

Dans la conception de matériaux hôtes pour PhOLEDs, une caractéristique importante recherchée, en plus du niveau d'énergie de l'état triplet (E_T) adéquat, est un bon équilibre entre le transport des trous et des électrons (caractère ambipolaire).¹ Afin d'améliorer l'injection et la mobilité des porteurs de charge (électron et trou) au sein de matériaux hôtes organiques pour PhOLEDs, le design moléculaire s'oriente majoritairement vers l'incorporation de fragments riches en électrons (donneurs électroniques donc transporteur de trous) et de fragments pauvres en électrons (accepteurs électroniques donc transporteur d'électrons) pour former un matériau dit *bipolaire*.

Pour garder les caractéristiques électroniques des fragments respectifs au sein d'une même molécule (fixer les niveaux énergétiques des orbitales frontières) et éviter la baisse de l' E_T , il est d'usage d'empêcher leur couplage électronique (en réduisant ou rompant la conjugaison) *via* :

- un hétéroatome,^{2,3}
- une position de substitution adéquate (effet électronique et/ou effet structurel),4,5
- un pont *spiro*.⁶

1.2) Limite des architectures à hétéroatomes

Ainsi, de nombreux matériaux bipolaires contenant différents types de fragments riches en électrons (carbazole,^{7,8} acridine,^{6,9} quinolinophenothiazine¹⁰) et pauvres en électrons (pyridine,^{11,12} oxadiazole,⁵ oxyde de phosphine,^{8,13}, dimesitylborane⁹) ont été synthétisés et utilisés en tant que matrices hôtes pour PhOLEDs. Malgré les bonnes performances qu'ils confèrent, ces groupes fonctionnels contenant des hétéroatomes posent des problèmes de stabilité des dispositifs du fait de la plus grande faiblesse des liens C-S, C-P, ou C-N par rapport au lien C-C.¹⁴ Des composés organiques ne comportant pas d'hétéroatomes, dits purs hydrocarbures (*pure hydrocarbons, PHC*), sont donc souhaitables pour dépasser cette limite.

2) Matériaux hôtes PHC

2.1) Faisabilité

Il a été montré en 2003 que les dérivés du SBF peuvent présenter des propriétés de transport ambipolaire à l'état solide amorphe.¹⁵ Depuis, quelques exemples de matériaux hôtes pour PhOLEDs à base de PHC dérivés du SBF sont apparus dans la littérature, dont certaines contributions de notre équipe.¹⁶⁻²² Cependant, nous verrons que les performances des dispositifs correspondants (Tableau 1) sont restées loin de celles atteintes par ceux comportant

des composés bipolaires, notamment en PhOLEDs bleues (dopées au FIrpic), jusqu'à une contribution des Pr. Jiang et Liao en 2015. Nous allons passer rapidement en revue les différents matériaux décrits jusqu'à cette date. Les grandeurs de performance des OLEDs dont nous allons discuter sont présentées au chapitre 1 (I.1.2) et au chapitre 2 (II.5.2).

2.2) Revue historique

Avant de commencer, il convient de mettre en garde le lecteur sur la pertinence de comparer les performances des différents dispositifs issues de la littérature. En effet, les performances d'une PhOLED sont dépendantes, en plus de la nature du matériau hôte, de nombreux autres paramètres (dopant, architecture du dispositif, mise en forme et procédé de fabrication, répétabilité, conditions de mesures, etc.). De plus, il existe dans la littérature une certaine inhomogénéité dans la façon dont sont rapportées les caractéristiques d'un dispositif. Notamment, on trouve la plupart du temps des valeurs d'efficacités maximales. Celles-ci sont relevées à des densités de courants toujours différentes, et souvent à des valeurs très faibles, non représentatives du fonctionnent normal d'une diode. Cette mise en garde faite, la comparaison des données issues de la littérature peut rester pertinente en usant de vigilance et si ces éléments sont gardés en tête.

K-T Wong 2005



La première contribution dans le domaine des matériaux hôtes pour PhOLEDs PHC a été proposée par l'équipe de Wong en 2005 (Schéma 1). ¹⁶ L'architecture mise en avant est un assemblage de bifluorènes liés par un pont *spiro* central, qui limite l'extension de la conjugaison à une unité bifluorène tout en améliorant les propriétés thermiques et morphologiques du matériau. Les ponts des fluorènes latéraux sont substitués par des phényles (**SSS**) ou par des *para*-tolyles (**TST**), pour davantage améliorer les propriétés morphologiques et thermiques.²³ Les deux composés ont été intégré en PhOLEDs, rouges en tant que matériaux hôtes du dopant Bis(2-phenylbenzothiazolato)-(acetylacetonate)iridium(III) (Ir(Btp)₂(acac)).²⁴ En effet, l'E_T des deux matériaux présentés

(2.28 eV), est trop faible pour être adapté aux dopants verts ($E_T > 2.50 \text{ eV}$) ou bleus ($E_T > 2.70 \text{ eV}$). Si les tensions de seuil (V_{on}) des dispositifs sont plutôt basses (2.5 – 3.0 V), leurs performances sont très modestes avec des efficacités quantiques externes maximales (EQE) de 8.2 % (**SSS**) et 10 % (**TST**). Cependant, la preuve de concept de PhOLEDs fonctionnelles à partir de matériaux hôtes PHC est faite.

Y. Liu 2009

 $\begin{array}{c} \overbrace{\textbf{pDPFB}}{p} \\ E_T = 2.83 \ eV \end{array} \qquad \begin{array}{c} \overbrace{\textbf{pDPFB}}{p} \\ E_T = 2.83 \ eV \end{array} \qquad \begin{array}{c} \overbrace{\textbf{mDPFB}}{p} \\ E_T = 2.80 \ eV \end{array} \end{array}$

En 2009, Liu et son équipe publient deux exemples de matériaux hôtes PHC aux structures simples (Schéma 2). ²² Il s'agit de deux fluorènes reliés à travers leur carbones C9 par un phényle central isolant, en *para* (**pDPFB**) ou en *méta* (**mDPFB**). Ces molécules présentent des hauts E_T (la conjugaison étant confinée sur une unité fluorène) et un arrangement moléculaire en torsion qui empêche l'empilement π - π à l'état solide. **pDPFB** et **mDPFB** ont été intégrés dans des PhOLEDs en tant que matrice hôte du Bis(2,4-difluorophenylpyridinato)-tetrakis(1-pyrazolyl)borate iridium(III) (FIr6). Il s'agit d'un dopant bleu, plus rarement utilisé que le FIrpic, mais présentant une émission bleue plus profonde. Ainsi, son E_T (2.70 eV) est légèrement plus élevé que celui du FIrpic (2.64 eV), ce qui rend le développement d'un matériau hôte adapté plus difficile. Le **mDPFB** présente des efficacités lumineuse (CE) et énergétique (PE) maximales très basses, tandis que le **pDPFB** présente des CE_{max} et PE_{max} non négligeables bien que modestes. Aucune valeur d'EQE n'est présentée. En revanche, les tensions de seuil affichées par les dispositifs sont très élevées (6.70 V et 7.60 V), ce qui signe une injection de charges peu efficace.

D. Ma 2009



PhOLED rouge (ppq)₂lr(acac) (E_T = 2.01 eV)

PhOLED verte $Ir(ppy)_3 (E_T = 2.42 \text{ eV})$ **EQE_{max}** = 10.5 %

EQE_{max} = 12.6 %



La même année, Z-Q Jiang, au sein de l'équipe de D. Ma, présente les premiers exemples d'oligomères de SBFs substitués en position 4. ¹⁷ À cette, occasion, un trimère de SBF, composé d'un SBF central substitué en 2,7 et de deux SBFs latéraux substitués en 4, est utilisé en tant que matériau hôte (**24TSF**, Schéma 3). Des dispositifs PhOLEDs rouges, intégrant le dopant (2,4-Pentanedionato)bis[2-(2-quinolinyl)phenyl]iridium(III) (Ir(pq)2(acac)), et verts, intégrant le dopant Tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium(III) (Ir(ppy)₃), ont été fabriqués. Le dispositif rouge présente des performances médiocres (cf. Tableau 1) malgré un EQE donné à 10.5 % tandis que le dispositif vert présente des performances plus honorables. En fait, il s'agit du record de performance à l'époque pour un matériau hôte PHC. Cependant, les auteurs ne rapportent pas les tensions de seuil. On les relève graphiquement à environ 4 V pour le dispositif vert et 5.5 V pour le dispositif rouge. L'injection des charges ne semble donc pas favorisée.



SCHÉMA 4. PROPOSITION D'UN MATÉRIAU HÔTE PHC PAR WONG ET AL.²¹

Toujours en 2009, l'équipe de Wong présente un matériau hôte efficace pour PhOLED verte (Schéma 4). Cette molécule, **SInF3**, est composée d'un corps dihydroindénofluorène aux ponts substitués d'une part par un fluorène et d'autre part par deux *para*-totyles. Le matériau présente un E_T de 2.52 eV, adapté aux E_T des dopants verts, une excellente stabilité thermique et des hautes valeurs de mobilité de trous. Il est intégré en PhOLED en tant qu'hôte du dopant Bis[2-(2-pyridinyl-*N*)phenyl-C](acetylacetonato)iridium(III) (Ir(ppy)₂(acac)). Le dispositif présente d'excellentes performances : un CE_{max} de 60 Cd/A, un PE_{max} de 63 lm/W, un EQE_{max} de 15.8 % et un V_{on} de 2.5 V. De plus, il présente une bonne stabilité à hautes densités de courant (*roll-off* faible).



En 2010, l'équipe de Ma présente un nouveau matériau hôte dérivé du 4-SBF : un trimère de SBF lié en 4,4",4". Les SBFs sont arrangés de façon quasi-orthogonale les uns par rapport aux autres, effet important pour la morphologie à l'état solide et le transport de charge. De plus, du fait de la rupture de conjugaison induite par la position 4, son E_T reste très proche de celui du SBF (2.88 eV). Il est ainsi candidat potentiel en tant qu'hôte de dopants bleus. Il a été intégré dans des dispositifs vert, dopé au Iridium, tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C (Ir(ppy)₃), et bleu, dopé au FIrpic. Il s'agit des phosphorescents vert et bleu les plus utilisés dans la littérature. La PhOLED verte présente de très bonnes caractéristiques, avec un nouveau record d'EQE_{max} pour un matériau hôte PHC à 17.3 % Le dispositif bleu possède des caractéristiques plus en retrait (EQE_{max} = 11.6 %), mais représente à l'époque le premier exemple de PhOLED à base de PHC dopée au FIrpic. Les V_{on}, relevés graphiquement, sont de 3.5 V pour le dispositif vert et 4.5 V pour le dispositif bleu.



En 2014, notre équipe présente pour la première fois l'intégration du 9,9'-SBF (**SBF**) en tant que matrice hôte pour PhOLED, aux côtés des **4-Ph-SBF** et **2-Ph-SBF** (Schéma 6).

Les performances des dispositifs, dopés au $Ir(ppy)_3$ et au FIrpic, sont plutôt faibles comparées aux exemples précédents avec tout de même des V_{on} situés entre 3 et 4 V.



En 2015, notre équipe publie une étude de régioisomérie de dihydroindénofluorènes aux ponts substitués par des fluorènes (Schéma 7). À l'occasion, les matériaux sont intégrés en PhOLEDs en tant qu'hôtes du $Ir(ppy)_3$ et du FIrpic pour le dérivé *méta* **mDHIF** (seul isomère au E_T adéquat). Ce dernier présente des performances respectables en dispositif vert, avec un EQE_{max} de 14.8 %, soit plus faible que le trimère de SBF de Ma (17.3 %), mais avec un meilleur V_{on} (2.8 V). En bleu, l'EQE_{max} n'est que de 7.5 % (contre 11.6 % pour le trimère) mais le V_{on} est de 3.2 V (contre 4.5 V).

Z. Gao 2015 PhOLED bleue - Flrpic ($E_T = 2.64 \text{ eV}$)



SCHÉMA 8. PROPOSITION DE MATÉRIAUX HÔTES PHC PAR GAO ET AL.²⁶

La même année, l'équipe de Gao publie l'intégration d'une série de quatre dérivés de 9phényl-fluorènes en tant que matériaux hôtes du FIrpic en PhOLEDs bleues (Schéma 8). ²⁶ On reconnaît les **pDPFB** et **mDPFB** décrits en 2009 (cf. Schéma 2), aux côtés de deux nouveaux composés **pDBFDB** et **mTPFB**. Le nouveau record de performance de PhOLED à base de PHC dopée au FIrpic est alors atteint par le *m***TPFB**, avec un EQE_{max} de 15.7 % un CE_{max} de 30.6 Cd/A et un PE_{max} de 21.3 lm/W.





SCHÉMA 9. LES DEUX DIMÈRES DE SBF PRÉSENTÉS PAR L'ÉQUIPE DE JIANG ET LIAO.²⁷

Toujours en 2015, l'équipe des Pr. Jiang et Liao décrivent deux dimères de SBF respectivement liés en 3,3" (**SF33**) et 3,4" (**SF34**) (Schéma 9), chacun utilisé en tant qu'hôte du FIrpic en PhOLED bleue. ²⁷ Le **SF34**, qui présente un meilleur équilibre entre mobilité d'électrons et de trous ainsi qu'un E_T plus adapté par rapport à son isomère **SF33**, affiche ainsi le record d'EQE_{max} pour une matrice hôte PHC (tous dopants confondus) avec 22 %, rivalisant avec les meilleures matrices hôtes à hétéroatomes. Le **SF33** présente des performances très en dessous, avec un EQE_{max} à 11.4 %, probablement dû à son E_T trop proche de celui du FIrpic, qui rend possibles des transferts d'énergie du dopant vers l'hôte. Les V_{on} affichés pour les deux isomères (2.8 V pour **SF34** et 3.0 V pour **SF33**) témoignent d'une injection de charges efficace.

À notre connaissance, il n'y a pas eu de nouvelles contributions au domaine des matériaux hôtes PHC pour PhOLEDs jusqu'à nos travaux présentés ici.

2.3)Bilan

En conclusion, l'équipe des Pr. Jiang et Liao ont prouvé pour la première fois avec le **SF34** la crédibilité en termes de performances des matériaux hôtes PHC par rapport à des matériaux hôtes bipolaires, tout en démontrant l'efficacité d'une architecture dimère du SBF pour cette application. Nos travaux, réalisés en collaboration avec cette équipe, ont permis de confirmer ces éléments en développant de nouveaux matériaux hôtes PHC à hautes performances : une série de dimères de SBF exploitant la position 1.

Équipe (année)	Matériau	Dopant	V _{on} (V)	CE _{max} (Cd/A)	PE _{max} (Im/W)	EQE _{max} (%)	
K-T Wong	SSS	Ir(Btp) ₂ (acac)	2.5-3.0	N/C	4.0	8.6	
(2005)	TST	Ir(Btp) ₂ (acac)	2.5-3.0	N/C	4.0	10	
Y. Liu	pDPFB	Flr ₆	6.70	24.3	18.9	N/C	
(2009)	mDPFB	Flr ₆	7.60	7.60	2.10	N/C	
D. Ma	24TSF	lr(pq)₂(acac)	Ir(pq) ₂ (acac) N/C (~5.5) 8.40 4		4.10	10.5	
(2009)		lr(ppy)₃	N/C (~4)	46.2	26.8	12.6	
K-T Wong (2009)	SI <i>n</i> F3	lr(ppy)₂(acac)	2.5	60.0	63.0	15.8	
D. Ma	Trimère	lr(ppy)₃	N/C (~3.5)	66.0	46.0	17.3	
(2010)	SBF 4,4,4	FIrpic	N/C (~4.5)	25.0	17.0	11.6	
C. Poriel (2014)	2-Ph-SBF	lr(ppy)₃	2.6	N/C	N/C	11.3	
	SBF	lr(ppy)₃	3.1	33.4	20.5	8.50	
C. Poriel		FIrpic	3.3	20.6	N/C	6.60	
(2014)	4-Ph-SBF	lr(ppy)₃	3.5	48.1	36.0	10.4	
		FIrpic	4.0	18.4	N/C	5.70	
	<i>p</i> DHIF	lr(ppy)₃	3.5	31.4	15.5	9.9	
C. Poriel	mDHIE	lr(ppy)₃	2.8	57.3	30.3	14.8	
(2015)	monir	FIrpic	3.2	21.1	11.9	7.5	
	<i>o</i> DHIF	lr(ppy)₃	3.0	49.0	16.6	13.3	
	<i>m</i> DPFB	FIrpic	4.3	14.5	9.10	6.20	
Z. Gao	<i>p</i> DBFB	FIrpic	4.5	19.7	11.2	9.30	
(2015)	<i>p</i> DBFDB	FIrpic	4.1	20.4	15.3	10.6	
	<i>m</i> TPFB	FIrpic	4.0	30.6	21.3	15.7	
Z-Q. Jiang /	SF33	FIrpic	2.8	23.0	19.7	11.4	
(2015)	SF34	FIrpic	3.0	44.5	36.5	22.0	

TABLEAU 1. BILAN DES CARACTÉRISTIQUES DE PERFORMANCE DES MATRICES HÔTES PHC DE LA LITTÉRATURE.

N/C = non communiqué.

II. Dimères de SBF par la position 1

1) Introduction

Les travaux que nous venons de présenter, qui démontrent l'efficacité de matériaux PHC dérivés du SBF en tant que matrice hôte pour PhOLEDs et particulièrement pour des PhOLEDs bleues performantes, nous ont poussé à la synthèse et à l'étude d'une famille de dimères de SBF exploitant la position 1 mise en lumière dans le chapitre précédent. Cela nous a offert l'occasion de réaliser une étude des relations structure-propriétés autour de la régioisomérie, analogue à celle présentée au chapitre précédent, d'une famille de composés qui prétendent eux-mêmes à de bonnes performances en tant que matrice hôte pour PhOLEDs bleues.

Nous avons donc préparé une série de quatre composés, isomères dimères 1,n" du SBF, liés respectivement en 1,1", 1,2", 1,3" et 1,4" (Schéma 10). Le code couleur permet de visualiser rapidement les unités fluorènes non substituées (en noir), les unités fluorènes substituées en position 1 (rouge) et les unités fluorènes substituées en 1", 2", 3", ou 4" (en bleu). Les nominations *ortho/méta/para* sont relative au terphényle formé par l'unité biphényle du fluorène bleu auquel il est lié et réciproquement (terphényle formé par le biphényle du fluorène bleu et le phényle du fluorène rouge auquel il est lié).



PAR DFT.

Après avoir exposer leurs synthèses, nous présenterons les résultats des études menées sur la série (photophysique, électrochimique, structurelle, thermique, mesures de mobilité de charges) ainsi que les caractéristiques des dispositifs PhOLEDs bleues dans lesquels ces composés ont été intégrés en tant que matrices hôtes.

2) Synthèse

2.1) Analyse rétrosynthétique

La synthèse d'une plateforme 1-SBF fonctionnalisable n'étant pas possible (cf. chapitre 2 II.2.2), la synthèse des quatre dimères de SBF peut s'envisager par deux voies, présentées sur le Schéma 11 de rétrosynthèse. Il s'agit essentiellement de différentes combinaisons de quatre méthodes synthétiques, dont certaines déjà exposées dans le chapitre 2, soit :

- la préparation d'une fluorénone halogénée,
- la formation d'un pont *spiro*,
- la préparation d'un dérivé d'ester boronique,
- le greffage de fragments par couplage organométallique.



SCHÉMA 11. RÉTROSYNTHÈSE DES QUATRE DIMÈRES 1, n"-BiSBFS.

La voie **A**, passant par la préparation de dérivés d'ester pinacolique boronique du SBF qui sont ensuite couplés au 1-halogène-fluorénone, a été employée pour accéder aux **1,2**"-, **1,3"-**, et **1,4"-BiSBFs**. Du fait de la difficulté d'accès à un dérivé boronique 1-SBF, nous avons choisi la voie **B**, qui met en jeu la formation d'une bifluorénone, pour accéder au **1,1"-BiSBF**. Nous allons détailler ces synthèses par la suite.

Les voies **A** et **B** suivies nécessitent l'intermédiaire clef 1-halogène-fluorénone. Plutôt que d'utiliser le dérivé iodé **1-I-FO** décrit dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés au dérivé bromé **1-Br-FO** dont l'accès a été rendu très simple par une méthode publiée en 2017 par l'équipe de Sorensen.²⁸

2.2) Synthèse du-bromo-9H-fluoren-9-one (1-Br-FO)



FIGURE 1. SYNTHÈSE ONE-POT POLYVALENTE DE FLUORÉNONES SUBSTITUÉES PAR SORENSEN ET AL. 28

Sorensen et son équipe proposent une méthode *one-pot* qui donne accès à une librairie de fluorénones fonctionnalisées directement à partir de dérivés de benzaldéhyde et de iodobenzène (Figure 1). Il s'agit d'une cascade de deux fonctionnalisations C-H catalysées au palladium et dirigée par l'acide 2-aminobenzoïque, suivie d'une réaction oxydante de Heck finale.

Cette voie de synthèse vers le **1-Br-FO** est apparue intéressante au regard de notre méthode utilisée auparavant pour accéder au **1-I-FO**, composée, elle, de trois étapes et conduisant à un rendement total de 13 %.



FIGURE 2. SYNTHÈSE DE L'INTERMÉDIAIRE CLEF 1-Br-FO ADAPTÉE DES TRAVAUX DE SORENSEN.

Ainsi, nous avons mis en application la méthode de Sorensen avec une légère adaptation : la réaction est réalisée sous atmosphère inerte plutôt qu'à l'air (Figure 2). En effet, nos résultats préliminaires présentaient des rendements très faibles par rapport à celui rapporté par les auteurs (38 %). Un dégazage du solvant et une atmosphère d'argon ont permis de contourner ce problème. Nous avons donc pu obtenir le **1-Br-FO** en une étape, à l'échelle de plusieurs grammes, avec un rendement de 15 %, malgré tout plus faible que celui rapporté par Sorensen. Cette différence peut s'expliquer par la forte mise à l'échelle que nous avons opérée pour notre adaptation (quelques dizaines de milligrammes de réactifs dans le cas des auteurs contre plusieurs grammes dans notre cas). En effet, lors de nos essais sur de petites quantités, les rendements obtenus avoisinaient aussi les 30 %.





La première étape de la synthèse du **1,1"-BiSBF** (Figure 3) consiste en l'homocouplage du **1-Br-FO** pour former le dimère 1,1' de fluorénone **15**. Pour cela, le dérivé d'ester pinacolique boronique du 1-fluorénone est formé *in situ* par couplage catalysé au palladium dans le dioxane chauffé à 100 °C pendant 12 h (1). Le **1-Br-FO** dans le dioxane est alors ajouté au milieu réactionnel qui est chauffé à nouveau à 100 °C pendant 12 h (2). **15** est ainsi obtenu avec un rendement de 78 %. Le biphényle **11** subit un échange halogène-lithium dans le THF à -78 °C, suite à quoi **15** est ajouté pour former l'intermédiaire bisdiol **16**. Sans être isolé, **16** subit une substitution électrophile aromatique intramoléculaire, en présence de bromure d'hydrogène dans l'acide acétique à 110 °C, pour former le dimère **1,1"-BiSBF**.



FIGURE 4. ÉTUDE DE LA CYCLISATION DU BISDIOL 16.

La cyclisation en milieu acide n'est pas réalisée à l'aide d'acide chlorhydrique, comme usuellement pour les composés *spiro* présentés dans cette thèse. En effet, cette réaction habituellement quantitative ne mène au **1,1"-BiSBF** qu'avec un rendement de 30 % à partir de **16** isolé (Figure 4). Le produit majoritaire est en fait le dérivé éther **17**. Le bromure d'hydrogène ayant permis de convertir **17** en **1,1"-BiSBF**, il a été choisi pour réaliser l'étape de cyclisation directement à partir du bisdiol **16** dans la synthèse optimisée (Figure 3). 2.4) Voie A vers les 1,2"-, 1,3", et 1,4"-BiSBF





L'accès aux dimères 1,2", 1,3", et 1,4" par la voie **A** nécessite la préparation des dérivés **2-**, **3-**, et **4-Br-SBF**. Les préparations des isomères 2 et 4 ont été décrites précédemment par notre équipe et sont présentées dans le chapitre 2. La préparation de l'isomère 3 est présentée Figure 5. Elle consiste de façon classique et analogue à la préparation du **2-Br-SBF**, en l'attaque nucléophile d'un biphényle lithié sur la fluorénone correspondante (**3-Br-FO**) pour former l'intermédiaire alcool **18** (non isolé) qui subit une substitution électrophile aromatique intramoléculaire en milieu acide. Il faut cependant être vigilant à la quantité de *n*-BuLi (ne pas dépasser 1 eq.) ajoutée et à la vitesse d'ajout de la fluorénone afin de ne pas observer l'échange brome-lithium non désiré ici. Le **3-Br-SBF** est ainsi obtenu avec un rendement de 75 %.



FIGURE 6. SYNTHÈSES DES 1,2"-, 1,3"-, ET 1,4"-BiSBFS

Les synthèses des **1,2**"-, **1,3**"-, et **1,4**"-**BiSBFs** à partir des trois isomères bromés sont présentées Figure 6. La première étape consiste en la formation des dérivés d'ester pinacolique boronique (Bpin) correspondants. Un échange brome-lithium est réalisé à froid, suite à quoi le dérivé lithié est piégé par le réactif boré (2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2dioxaborolane) pour former les trois cibles avec des rendements proches de 70 %. Pour la seconde étape, les dérivés Bpin sont couplés, selon nos conditions classiques Suzuki-Miyaura, avec le **1-Br-FO** pour former les trois fluorénones porteuses de chacun des SBF (**1,2'-, 1,3'-**, et **1,4'-SBF-FO**) en position 1 avec des rendements proches de 75 %. Finalement, les fluorénones subissent une addition nucléophile d'un dérivé biphényle lithié à froid pour former les diols correspondants. Sans les isoler, ces derniers subissent une substitution électrophile aromatique intramoléculaire en milieu acide pour accéder aux isomères **1,2**", **1,3**", et **1,4**"-BiSBF avec encore une fois de bons rendements. Il est intéressant de noter que l'effet stérique des SBF substituants en 1 ne semble pas gêner l'attaque du carbonyle ou la cyclisation. Il s'agit d'un indice important pour les synthèses futures de dérivés du 1-SBF.

Les quatre dimères de SBF sont donc obtenus *via* des voies synthétiques concises et efficaces, à partir d'intermédiaires commerciaux peu coûteux. Les rendements totaux des **1,1"-BiSBF**, **1,2"-BiSBF**, **1,3"-BiSBF**, **1,4"-BiSBF**, sont de 23 %, 30 %, 32 %, 29 % respectivement. Leur purification par chromatographie sur gel de silice est simple et ne pose aucun problème particulier. Ainsi, on peut obtenir relativement facilement chacun des isomères à l'échelle du gramme, principe clef dans le développement de matériaux pour l'électronique organique.

2.5) Nomenclature

Afin de mieux aborder ces dimères et leurs propriétés, il nous a paru intéressant de les considérer en fonction du SBF substitué en 1, 2, 3 ou 4 (Schéma 12, en bleu) par un fragment 1-SBF (en rouge). En effet, la série apparaît alors analogue à celle des **1-**, **2-**, **3-** et **4-Ph-SBF** puisque la conjugaison *issue* du fluorène de l'autre côté du lien dimère devrait être limitée au phényle du fait de sa substitution en 1 (*méta*). Il apparaît ainsi clairement qu'une caractéristique importante pour notre étude est l'angle dièdre entre les plans respectifs des deux phényles de part et d'autre du lien dimère. Nous reviendrons en détail sur cet aspect plus bas (II.4.1 et II.4.7)



Schéma 12. Représentation alternative des quatre 1,n"-BiSBFs. Les structures correspondent aux géométries optimisées par DFT.

Par la suite, nous appellerons (Schéma 13) le SBF substitué aux positions 1, 2, 3, et 4 le **SBF-A** (en bleu) et le SBF pendant, substitué en 1, le **SBF-B** (en rouge). Pour le **1,1"-BiSBF**,

dont les deux unités SBF sont liées par leur position 1, nous verrons que les **SBF-A** et **SBF-B** sont en fait équivalents.



SCHÉMA 13. REPRÉSENTATION DES SBF-A ET SBF-B.

Les structures des 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, et 1,4"-BiSBF ont été confirmées par spectrométrie de masse haute résolution, par spectroscopie RMN, et par diffraction des rayons X sur monocristaux. Après une revue de leurs caractéristiques RMN, nous nous intéresserons en détail à leurs propriétés.

3) Spectroscopie RMN

Les **1,1"-, 1,2"-, 1,3"-**, et **1,4"-BiSBF** ont été analysés par spectroscopie RMN 1D (¹H, ¹³C, DEPT-135) et 2D (COSY, HSQC et HMBC) afin d'attribuer l'ensemble des signaux aux atomes correspondants. L'assignation n'a pas été réalisée pour le **1,4"-BiSBF**, qui présente des spectres complexes : nous reviendrons sur ce cas particulier un peu plus bas.

3.1) Méthodologie d'assignation

La méthodologie d'assignation qui a été utilisée pour les trois autres isomères est semblable à celle décrite pour les phényl-fluorènes (chapitre 1 II.3) : on commence par identifier les protons en β des atomes de carbone *spiro* (C_{spiro}) grâce au spectre HMBC (Figure 7). Ensuite, grâce au spectre COSY (parfois avec l'appui des autres expériences 2D), on relève les corrélations ¹H-¹H pour résoudre la structure pas à pas.



FIGURE 7. PARTIE DU SPECTRE HMBC (CD₂CL₂) DU **1,2"-BiSBF** PRÉSENTANT LES TÂCHES DE CORRÉLATION ENTRE LES CARBONES *SPIRO* ET LEURS PROTONS EN β.

Les dimères étant composés de deux unités SBF, l'assignation des protons β des ponts *spiro* est moins triviale que pour les phényl-SBFs. Cependant, le nombre de signaux corrélés à un C_{spiro} et leurs différences de multiplicité permettent de les discriminer. Ainsi, le SBF pendant lié par sa position 1, **SBF-B** (et le **SBF-A** pour le **1,1"-BiSBF**), ne présentera que des signaux pour trois protons β du C_{spiro} tandis que le **SBF-B** substitué en position 2, 3, 4, présentera des signaux pour quatre protons.

3.1) Cônes de blindage

Tandis que la RMN seule permet d'assigner l'ensemble des signaux pour les 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-BiSBF, l'analyse des cônes de blindage demeure tout de même nécessaire pour rationaliser les caractéristiques des spectres et pour informer sur l'arrangement moléculaire

des composés en solution. Comme nous l'avons exposé dans le chapitre 1 (II.3.2), le motif SBF présente des cônes de blindage perpendiculaires aux unités fluorènes qui viennent blinder les signaux des quatre protons β du C_{spiro} (Figure 8).



FIGURE 8. RAPPEL DES CÔNES DE BLINDAGE DU SBF.

Nous allons voir qu'en plus de cet effet, viennent se rajouter des perturbations électroniques par les cônes de blindage analogues à ceux du **1-Ph-SBF** (chapitre 1 II.3.2), qui mettent en jeu le fluorène non substitué et le phényle pendant cofacial (Figure 9).



FIGURE 9. RAPPEL DES CÔNES DE BLINDAGE DU 1-Ph-SBF.

La variation de l'angle dièdre entre les deux phényles substitués, Θ_p (cf. I.4.1), va induire des différences dans l'influence de ces cônes de blindage. Ces éléments, et les géométries optimisées par DFT (cf. I.4.1) vont nous permettre de mieux analyser les spectres ¹H et leurs assignations (Figure 10).

3.2) Spectres ¹H

Les spectres RMN ¹H des **1,1"-, 1,2"-, 1,3"-BiSBF** sont présentés avec leurs assignations respectives (Figure 10). On retrouve, à l'instar de la série des phényl-SBFs, une tendance générale semblable pour les trois spectres avec des signaux blindés ($\delta < 6.8$ ppm) pour les protons intérieurs des SBFs en β des C_{spiro} (H25, H6, H23, H50, H31, H48, H88) et des signaux déblindés ($\delta > 7.50$ ppm) pour les protons extérieurs du fluorène non substitués du **SBF-A** (H41, H45) et du fluorène substitué du **SBF-B** (H20, H16). En revanche, on va noter

des différences pour les protons extérieurs du fluorène substitué de **SBF-A**. et ceux du fluorène non substitué du **SBF-B**.

Les **1,2"-BiSBF** et **1,3"-BiSBF** présentent les spectres les plus ressemblants tandis que le **1,1"-BiSBF** présente un spectre épuré, avec moins de massifs, du fait de sa symétrie. De plus, on remarque la présence de 5 massifs non résolus sur lesquels nous reviendrons.

Nous allons à présent aborder chaque isomère séparément.





FIGURE 11. REPRÉSENTATION DES CÔNES DE BLINDAGE PERTINENTS DU 1,2"-BiSBF. NUMÉROTATION RMN (CF. FIGURE 10).

Le 1,2"-BiSBF présente les deux cônes de blindage analogues du 1-Ph-SBF (Figure 11) : un cône partant du fluorène non substitué du SBF-B qui s'étend jusqu'aux protons H36, H50 et H35 du fluorène substitué du SBF-A (rouge), et un cône réciproque partant du phényle substitué du SBF-A vers le fluorène non substitué du SBF-B (bleu) qui vient perturber les protons extérieurs du fluorène non substitué du SBF-B. L'angle θ_p est ici similaire à celui observé chez le 1,1"-BiSBF. On observe également un cône de blindage spécifique (vert) au 1,2"-BiSBF, partant du fluorène non substitué du SBF-A et venant perturber le proton H14.

Les signaux les plus blindés (vers 6.00 ppm) du **1,2"-BiSBF** correspondent aux protons H36 et H50. Ainsi, le proton H36 subit un décalage de 0.50 ppm vers les petits déplacements chimiques par rapport au **1,1"-BiSBF**. Ce décalage est attribué au cône de blindage du fluorène non substitué du **SBF-B** (Figure 11, rouge). Ce même cône est responsable du blindage du signal de H50 (lui-même déjà blindé au sein du motif SBF, cf. Figure 8) et du signal de H35 (très déblindé dans un motif SBF en tant que proton externe) avec un décalage de 0.25 ppm par rapport au **1,1"-BiSBF**. On remarque que le signal du proton H14 est blindé de 0.30 ppm par rapport au **1,3"-BiSBF**, du fait du cône de blindage émanent du fluorène non substitué du **SBF-A** (Figure 11, vert). Enfin, on remarque que les protons extérieurs du fluorène non substitué du **SBF-A** (Figure 11, vert). Enfin, on remarque que les protons extérieurs du fluorène non substitué du **SBF-A** (Figure 11, vert). Enfin, on remarque que les protons extérieurs du fluorène non substitué du **SBF-A** (Figure 11, bleu), présentent un signal proche de celui du H3 du **1,1"-BiSBF**. 3.4)1,3"-BiSBF



FIGURE 12. REPRÉSENTATION DES CÔNES DE BLINDAGE PERTINENTS DU 1,3"-BISBF. NUMÉROTATION RMN (CF. FIGURE 10).

Le 1,3"-BiSBF présente également les deux cônes de blindage analogues du 1-Ph-SBF (Figure 12, rouge et bleu). Cependant, l'angle θ_p est ici supérieur à celui 1,2"-BiSBF, ce qui modifie l'influence des cônes de blindage, comme nous allons le voir.

Le **1,3"-BiSBF** présente comme le **1,2"-BiSBF** deux signaux vers 6.00 ppm, correspondants aux protons H37 et H50, perturbés par un cône de blindage analogue (Figure 12, rouge). Cependant, la position du fluorène non substitué du **SBF-B** diffère légèrement (du fait du θ_p plus grand) et oriente son cône de blindage davantage vers le proton H35 qui est ici encore plus blindé, de 1.00 ppm par rapport au **1,1"-BiSBF**. Par le même effet, ce cône est dévié vers le proton extérieur H28, qui explique son blindage d'environ 0.4 ppm par rapport au **1,2"-BiSBF**. On remarque que le signal du proton H50 est moins blindé que celui du **1,2"-BiSBF**. Cela s'explique par son orientation, vers le centre du cône pour le **1,2"-BiSBF** et vers l'extérieur du cône pour le **1,3"-BiSBF**. Enfin, on remarque que les protons H3 et H10 sont blindés de 0.1 ppm par rapport au **1,2"-BiSBF**, certainement du fait de la meilleure orientation du cône de blindage du phényle substitué du **SBF-A** (Figure 12, bleu).



FIGURE 13. REPRÉSENTATION DES CÔNES DE BLINDAGE PERTINENTS DU 1,1"-BiSBF. NUMÉROTATION RMN (CF. FIGURE 10).

Le **1,1"-BiSBF** est composé de deux SBF liés entre eux par la même position 1 (Figure 13). Ainsi, la molécule est symétrique : on trouvera pour un proton sur un SBF son équivalent chimique sur l'autre SBF, et donc un seul signal en RMN. On note ainsi deux cônes de blindage différents (chacun doublés pour la molécule), analogues à ceux observés pour le **1-Ph-SBF**, qui vont influencer les déplacements chimiques : un cône partant du fluorène non substitué vers le phényle substitué de l'autre SBF (Figure 13, rouge), et un cône réciproque partant du phényle substitué vers le fluorène non substitué de l'autre SBF (bleu). On note que θ_p est ici plus faible que pour le **1-Ph-SBF**. Les protons qui vont subir l'effet de blindage de ces cônes sont indiqués sur les figures.

Le **1,1"-BiSBF** présente le signal le plus blindé (5.65 ppm) de la série. Il correspond (comme pour les autres isomères) aux protons α du lien dimère sur le phényle cofacial au fluorène, ici le H14/H37. Ainsi, le proton H14(/H37) est déplacé de 1.40 ppm par rapport au **1,3"-BiSBF**. Ce fort blindage s'explique par la position des protons, très proches de leur phényle cofacial respectif et en plein axe de son cône de blindage (Figure 13, rouge). On remarque, à l'instar du **1-Ph-SBF** par rapport à ses isomères, un isolement (vis-à-vis des signaux des autres protons extérieurs) et un décalage vers les petits déplacements chimiques du signal du proton intérieur du fluorène substitué du **SBF-B**, le (H23/31). Ce décalage est de 0.20 ppm par rapport au **1,2"-BiSBF** et de 0.30 ppm par rapport au **1,3"-BiSBF**. Nous rapprochons cet effet de l'inclinaison du fluorène non substitué du **SBF-B**, comme discuté dans le chapitre I (II.3.3). En effet, on remarque que ce fluorène est plus incliné à l'opposé du SBF pendant dans le **1,1"-BiSBF** que dans le **1,3"-BiSBF**, orientant son cône de blindage davantage vers le proton H23 (Figure 14). De plus, le signal de H23/H31 est décalé de 0.28 ppm par rapport au signal correspondant du **1-Ph-SBF**, ce qui indique une inclinaison plus forte pour le **1,1"-BiSBF**. Nous verrons plus bas (I.4.1 et I.4.7) que l'inclinaison plus forte pour **1,1"-BiSBF** est effectivement vérifiée par ailleurs.



FIGURE 14. ILLUSTRATION DE L'EFFET D'INCLINAISON DU FLUORÈNE NON SUBSTITUÉ DU **SBF-B** DANS LES 1,1"-BiSBF (GAUCHE) ET 1,4"-BiSBF (DROITE).

Le spectre ¹H du **1,1"-BiSBF** présente une spécificité notable : une séparation des signaux des protons des fluorènes non substitués (pourtant symétriques). Cela témoigne d'une inhomogénéité dans l'influence des cônes de blindage probablement due à un mouvement de la molécule très limité. En effet, on observe que les cônes de blindage émanant des phényles substitués sont plus orientés vers un côté des fluorènes cofaciaux (Figure 13, bleu). Cela explique les plus petits déplacements chimiques des signaux H₃/H₄₅ et H₂/H₄₆ par rapport aux signaux H10/H41 et H11/H40. De plus, l'aspect large et non résolu des signaux de tous les protons des fluorènes non substitués (en particulier les six protons les plus extérieurs au pont spiro, cf. Figure 10) indique un ralentissement du mouvement de ces protons vis-à-vis de l'échelle de la mesure RMN. On comprend donc que le 1,1"-BiSBF est bloqué dans une conformation fortement contrainte. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences RMN ¹H en faisant varier la température de 303 K jusqu'à 393 K (120 °C) dans le DMF- d_7 (Figure 15). Ainsi, on cherche à savoir si l'augmentation de la température, et donc de la liberté de vibration des protons, permet une résolution des massifs larges. On observe effectivement une structuration de certains signaux ainsi qu'une disparition progressive de signaux larges en faveur de signaux plus définis. Toutefois, un signal reste mal résolu à la température finale, et on observe un léger élargissement de tous les pics, attendu avec la montée en température. Comme le spectre du 1,1"-BiSBF mesuré dans le DMF-d₇ à température ambiante diffère légèrement du spectre mesuré dans le CD₂Cl₂ à température ambiante, ils sont tous les deux mis en regard avec le spectre final dans le DMF- d_7 à 393 K (Figure 16).



FIGURE 15. SPECTRES RMN ¹H EN VARIATION DE TEMPÉRATURE DU **1,1"-BISBF** DANS LE DMF-*d*₇ à 500 MHz de 303 K à 393 K par pas de 10 K. Le spectre à 383 K est manquant.





Ainsi, on n'observe que trois massifs non résolus sur le spectre mesuré dans le DMF- d_7 à température ambiante, contre cinq dans le spectre mesuré dans le CD₂Cl₂. En fait, les signaux des protons H2/H46 sont confondus avec ceux des protons H1/H47 et H12/H39, formant un unique massif large à 7.20 ppm. De la même façon, les signaux des protons H3/H45 sont confondus avec ceux des protons H16/H35, formant un massif élargi à sa base à 7.72 ppm. On observe qu'à 393 K, le spectre gagne en symétrie puisqu'on observe des signaux moyennés de protons ayant gagné en liberté de mouvement. Ainsi, les signaux des protons des fluorènes non substitués H2/H46 et H11/H40 résonnent au même déplacement chimique, avec un massif qui demeure toutefois large. De la même façon, on observe le regroupement des signaux des protons extérieurs H10/H41, H16/H35, H20/H28 sous un massif à 7.80 ppm. Le signal des protons H3/H45 demeure isolé, ce qui témoigne de l'influence ciblée des cônes de blindage des phényles substitués (Figure 13, bleu). En conclusion, cette expérience permet bien de conclure sur la nature contrainte de la conformation du **1,1"-BiSBF** qui empêche l'observation de signaux moyennés pour certains protons. Une expérience complémentaire de RMN en baisse de température pourrait également renseigner sur cet effet.

3.6) Cas particulier du 1,4"-BiSBF

Comme nous l'avons déjà mentionné, le **1,4"-BiSBF** présente un comportement en RMN particulièrement différent comparé à ses isomères. Ainsi, son spectre ¹H (Figure 17) présente un nombre bien plus important de signaux rendant leurs assignations plus compliquées.



8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1 7.0 6.9 6.8 6.7 6.6 6.5 6.4 6.3 6.2 6.1 6.0 5.9 5.8 Déplacement chimique (ppm) FIGURE 17. SPECTRE RMN ¹H DU **1,4-BISBF** DANS LE CD₂Cl₂ À 300 MHz.

De plus, le spectre ¹³C du **1,4"-BiSBF** présente quatre signaux de C_{spiro} distincts. La présence d'autres composés ayant été réfutée par d'autres techniques (CCM, spectrométrie de

masse haute résolution), une hypothèse plausible est que deux conformères stables coexistent en solution. Les études cristallographiques de monocristaux présentées plus bas (I.4.7) n'ont permis d'observer qu'un seul conformère. Cependant, nous n'avons pas été capables dans le temps imparti à ces travaux d'accumuler assez de cristaux pour réaliser des mesures de RMN. En effet, si un conformère cristallise sélectivement, il aurait peut-être été possible de l'observer seul en solution à partir de ses cristaux dissouts (à condition que la barrière d'énergie du changement de conformation soit suffisamment haute). De plus, des expériences de RMN en variation de température devraient apporter de précieuses informations quant à l'existence de deux conformères en solution et leur équilibre thermodynamique.

4) Étude des propriétés

Avant d'être intégrés dans des dispositifs PhOLEDs en tant qu'hôtes du dopant phosphorescent FIrpic, les quatre dimères ont fait l'objet d'études :

- de modélisation moléculaire (DFT, TD-DFT),
- électrochimiques (CV, DPV),
- photophysiques (absorption et émission en solution et en films minces),
- structurelles (diffraction des rayons X sur monocristaux),
- thermiques (ATG, DSC),
- de mobilité de porteurs de charge (en diodes SCLC).

Nous allons présenter l'analyse de ces résultats avec l'ambition d'élucider les relations structure-propriétés de cette famille de molécules. Tout comme pour les isomères de phényl-SBF (cf. chapitre 4 II), les caractéristiques des composés présentés seront mises en regard de celles du **SBF**, en tant que brique constitutive, pour ici évaluer l'influence de sa dimérisation. Il est important de noter que, pour une question de ressources nécessaires, les calculs de TD-DFT réalisés n'incluent pas de modélisation de solvant.

4.1) Modélisation moléculaire

Les calculs de DFT pour obtenir les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires ainsi que leur densité électronique spatiale ont été réalisés sur les géométries optimisées de l'état fondamental (Figure 18).



FIGURE 18. REPRÉSENTATION DES NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES ET DES DENSITÉS ÉLECTRONIQUES (ISODENSITÉ = 0.04) DES OFS DES 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, 1,4"-BiSBF ET DU SBF. LES HYDROGÈNES SONT CACHÉS POUR UNE MEILLEURE LECTURE. DFT B3LYP/6-311+G(d,p).

Le premier élément frappant à la vue de ces résultats est la nette contraction ($\delta = 0.19$ - 0.24 eV) de l'écart HOMO-LUMO (ΔE_{cal}) des dimères par rapport au **SBF**, et ce, quelle que soit la position de substitution. Cette observation contraste avec ce qui a été révélé des études sur les phényl-SBFs, qui montrent une contraction par rapport au **SBF** plus contenue pour les isomères 1, 3, et 4 ($\delta = 0.05 - 0.10$ eV) et une contraction plus forte pour l'isomère 2 ($\delta = 0.38$ eV). Ainsi, les niveaux des HOMO/LUMO des dimères présentent une dispersion de seulement 0.03 eV sur la série. Nous allons voir que des effets structurels régissent ici ces paramètres. Hormis pour le **1,1"-BiSBF**, la HOMO est localisée très majoritairement sur le **SBF-A**. La densité de la LUMO est différente pour chaque isomère. Nous allons aborder rapidement les isomères individuellement. Le **1,2"-BiSBF** possède le ΔE_{cal} le plus faible de la série (4.49 eV, identique à celui du **1,1"-BiSBF**), ce qui est attendu pour un SBF substitué en position 2. En revanche, comme nous l'avons exposé plus haut, cela représente une contraction relativement faible par rapport aux autres isomères. Ainsi, on note une très faible délocalisation de la densité de la HOMO du **1,2"-BiSBF** vers le **SBF-B**, qui se limite au premier phényle. On observe en revanche une délocalisation totale de la LUMO sur le corps 1,2 bifluorène, ce qui explique son niveau le plus bas de la série (-1.38 eV).

Le 1,1"-BiSBF, de façon surprenante, présente un ΔE_{cal} identique à celui du 1,2"-BiSBF, avec des niveaux HOMO/LUMO cependant décalés de 0.1 eV vers les plus hautes énergies. L'isomère 1 présente ainsi la HOMO la plus haute de la série, ce qui contraste fortement avec la série des phényl-SBFs où la HOMO de l'isomère 1 figure parmi les plus basses. Les densités des HOMO/LUMO sont localisées sur l'ensemble de la molécule (les deux SBFs), ce qui s'explique, au même titre que le SBF, par la symétrie de la molécule : les OFs occupent indifféremment un SBF ou l'autre.

Le 1,4"-BiSBF présente un ΔE_{cal} (4.50 eV) très proche de ceux des isomères 1 et 2, (4.49 eV). La HOMO, localisée sur le SBF-A, est au même niveau que celle du 1,2"-BiSBF. La LUMO, localisée sur le corps fluorène substitué du SBF-B, est au même niveau que celle du 1,1"-BiSBF.

Enfin, le **1,3"-BiSBF** présente le ΔE_{cal} le plus grand de la série (4.54 eV). Sa HOMO, localisée sur le **SBF-A** (avec une faible densité sur le fluorène non substitué du **SBF-B**), est la plus basse de la série (-5.89 eV). Sa LUMO, localisée sur le fluorène substitué du **SBF-B** et dans une moindre mesure sur le fluorène substitué du **SBF-A**, est de façon surprenante la plus haute de la série. On pourrait faire l'hypothèse qu'il n'y a pas d'extension de conjugaison à travers le lien dimère, et que les deux densités électroniques sont indépendantes. Nous verrons que les études d'électrochimie sont en contradiction avec cette hypothèse.

Pour résumer, l'étude DFT de la série des quatre dimères montre des résultats surprenants, qui laissent penser que nous atteignons peut-être les limites de la base utilisée dans le calcul pour décrire ces systèmes. Après avoir passé en revue les caractéristiques structurelles des géométries optimisées, qui rationalisent certains paramètres, nous confronterons ces résultats à ceux des analyses électrochimiques.

À présent, nous allons nous intéresser plus en détail aux structures des molécules optimisées par le calcul. En effet, il nous a paru pertinent de mettre en évidence certains paramètres structurels afin d'aider à la compréhension des propriétés qui seront exposées par la suite. Nous avons fait le choix de discuter des structures optimisées en premier lieu car elles représentent l'agencement moléculaire en solution. Nous comparerons ces structures avec celles obtenues par diffraction des rayons X sur monocristaux (I.4.7), qui représentent davantage l'agencement moléculaire à l'état solide.



SCHÉMA 14. NUMÉROTATION DES PHÉNYLES DES DIMÈRES 1, n"-BiSBFs.

Nous avons relevé, à partir des géométries optimisées, les caractéristiques structurelles suivantes (Schéma 14) :

- l'angle dièdre entre le plan du phényle substitué du SBF-A (Ph₂) et le plan du phényle substitué du SBF-B (Ph₅), θ_p,
- les angles dièdres entre les plans des deux phényles du fluorène substitué du SBF-A (Ph₁ et Ph₂) et du SBF-B (Ph₅ et Ph6),
- les angles dièdres entre les plans des deux phényles du fluorène non substitué du SBF-A (Ph₃ et Ph₄) et du SBF-B (Ph₇ et Ph₈),
- les angles *spiro* du **SBF-A** (*spiro*_A) et du **SBF-B** (*spiro*_B),
- les paramètres d'inclinaison des fluorènes non substitués du SBF-A (κ_A) et du
 SBF-B (κ_B).

Les valeurs de ces caractéristiques sont rapportées Tableau 2.

	Angle (°) θ _Ρ	Angle (°) <i>spiro</i> A	Angle (°) <i>spiro</i> _B	Angle (°) (Ph1.Ph2)	Angle (°) (Ph₃.Ph₄)	Angle (°) (Ph₅.Ph₀)	Angle (°) (Ph7.Ph8)	к _А (Å)	к _в (Å)
1'1"- BiSBF	63.5	89.8	89.8	3.45	2.20	3.45	2.20	0.23	0.23
1'2"- BiSBF	63.4	90.0	88.6	0.69	0.43	3.77	1.02	0.02	0.16
1'3"- BiSBF	71.2	89.9	90.0	0.59	0.16	2.91	0.46	0.01	0.12
1'4"- BiSBF	75.3	89.9	89.7	1.42	0.10	1.71	0.00	-0.03	0.14

TABLEAU 2. PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES EXTRAITS DES STRUCTURES OPTIMISÉES DES QUATRE 1, n°-BiSBFs.

Tout d'abord, on remarque que les **SBF-A** et **SBF-B** sont identiques pour le **1'1"-BiSBF**, illustrant la symétrie de la molécule déjà observée par RMN.

À l'instar de la série des phényl-SBFs, on note que la déviation de l'orthogonalité des angles **spiro**_A et **spiro**_B est très faible (entre 0 et 1.4°) et avec une distribution non significative.

On constate que les angles dièdres des fluorènes non substitués (Ph₃.Ph₄) et (Ph₇.Ph₈) dévient peu de la planéité excepté pour le **1'1"-BiSBF**. Sa valeur (2.20°) est plus grande que celle obtenue sur le **1-Ph-SBF** (0.20°), ce qui témoigne d'une contrainte plus grande de la structure. L'angle dièdre du fluorène substitué du **SBF-B** (Ph₅.Ph₆) est systématiquement plus grand (1.71° – 3.45°) que celui du **SBF-A** (Ph₁.Ph₂) (0.59° – 1.42°), du fait de la contrainte imposée par sa substitution en 1, qui porte le fragment pendant cofacial au fluorène non substitué. D'ailleurs, l'angle (Ph₁.Ph₂) du **1'4"-BiSBF** (1.42°) est plus petit que celui du **4-Ph-SBF** (4.08°), témoignant d'une contrainte relâchée, certainement du fait de l'angle $\theta_{\rm p}$ inférieur (voir ci-dessous).



FIGURE 19. REPRÉSENTATION DES ANGLES DIÈDRES OP SUR LES STRUCTURES OPTIMISÉES DES 1, n°-BiSBFS.

L'angle dièdre du lien dimère (Ph₂.Ph₅), θ_p , ne suit pas tout à fait la même tendance que dans la série des phényl-SBFs (Figure 19). En effet, la gêne stérique engendrée par le SBF-B pendant, vis-à-vis d'un simple phényle, vient perturber différemment la structure des molécules. Ainsi, on trouve les θ_p les plus faibles pour les 1'1"-BiSBF (63.5°) et 1'2"-BiSBF (63.4°), et les θ_p les plus forts pour 1'3"-BiSBF (71.2°) et 1'4"-BiSBF (75.4°). Par rapport aux phényl-SBFs, θ_p est plus grand pour les dérivés 2 (+27.2°), 3 (+32.7°), et 4 (+13.5°) tandis qu'il est légèrement plus faible pour le dérivé 1 (-7.8°). Ce résultat est surprenant, alors que l'on
s'attendrait à une augmentation systématique de θ_p du fait du caractère plus encombrant du SBF pendant vis-à-vis d'un phényle. Il semblerait donc que le **1'1"-BiSBF** possède un arrangement structurel particulier par rapport à ses isomères. Ainsi, l'angle est réduit pour limiter l'interaction entre les fluorènes quasi-cofaciaux.

Ces hautes valeurs d'angle θ_p limitent fortement le recouvrement orbitalaire le long du lien dimère, et donc l'extension de la conjugaison quelle que soit la nature du lien. Cela explique la relative homogénéité des propriétés électroniques calculées dans cette série par rapport à celle des phényl-SBF.

Le paramètre d'inclinaison du fluorène κ est systémiquement plus grand pour le **SBF-B** (0.12 – 0.23 Å) que pour le **SBF-A** (-0.03 – 0.02 Å), du fait de sa position de substitution 1, comme indiqué par les résultats sur la série des phényl-SBFs. Le κ du **1'1"-BiSBF** (0.23 Å) est même plus élevé que celui du **1-Ph-SBF** (0.13 Å), comme observé en RMN. C'est sans doute le même effet qui produit la diminution de θ_p et l'augmentation de κ : l'effort de minimisation des interactions entre les fluorènes cofaciaux. La forte inclinaison des fluorènes du **1'1"-BiSBF** caractérisée par κ est probablement à l'origine de ses propriétés spécifiques dont nous allons discuter.

Il est crucial de noter que les caractéristiques structurelles relevées sur les géométries optimisées par DFT sont en excellente adéquation avec les effets observés par spectroscopie RMN (I.3.2). Cette observation permet de conforter l'utilisation de ces structures pour rationaliser l'ensemble des propriétés relevées par les différentes études en solution.

4.2) Études électrochimiques

Les cyclovoltammogrammes (CVs) des quatre dimères ont été mesurés en réduction dans le DMF et en oxydation dans le DCM (Figure 20). Aucune vague observée n'est réversible. Les quatre isomères présentent tous une première vague de réduction mono-électronique et une seconde vague multi-électronique. Les **1,2"-**, **1,3"-**, et **1,4"-BISBF** présentent une première vague d'oxydation mono-électronique à un potentiel très proche, et une seconde vague multi-électronique. Le **1,1"-BiSBF** a un comportement singulier par rapport au reste de la série en oxydation, puisqu'il présente une première vague d'oxydation multiélectronique à un potentiel moins anodique que ses isomères. L'hypothèse la plus probable est que c'est un dimère de fluorène qui est oxydé. En effet, nous verrons plus bas (I.4.7) que le **1'1"-BiSBF** présente des interactions intramoléculaires entre deux fluorènes qui pourraient expliquer cet effet.



FIGURE 20. CYCLOVOLTAMOGRAMMES DE RÉDUCTION (GAUCHE, DMF, BU₄N.PF₆ 0.1 M) ET D'OXYDATION (DROITE, DCM, BU₄N.PF₆ 0.2 M) DES 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, 1,4"-BiSBF. LES FLÈCHES INDIQUENT LES PREMIÈRES VAGUES D'OXYDATION/RÉDUCTION.

Les valeurs des potentiels de pic (E), de potentiels de début de vague (E_{onset}), les niveaux énergétiques électrochimiques des OFs et leurs écarts (ΔE_{el}) sont rapportés dans le Tableau 3. Il en ressort que hormis le **1'1"-BiSBF** qui présente un cas particulier (HOMO à -5.84 eV), la HOMO des trois autres isomères reste proche de celle du **SBF** : elle monte seulement de 0.01 eV pour les **1,2"-BiSBF** et **1'3"-BiSBF** et de 0.03 eV pour le **1'4"-BiSBF**. Cette observation est compatible avec les densités électroniques obtenues par calcul qui sont confinées sur le corps **SBF-A**. C'est surtout la LUMO qui est affectée par la dimérisation. Ainsi, on note une diminution par rapport à celle du **SBF** la plus forte pour le **1,2"-BiSBF** (-0.37 eV), intermédiaire pour le **1,3"-BiSBF** (-0.33 eV) et plus faible pour les **1'4"-BiSBF** (-0.17 eV) et **1'1"-BiSBF** (-0.12 eV). À nouveau, cette tendance est en accord avec les densités électroniques obtenues par les calculs de DFT : on observe une délocalisation du fluorène substitué du **SBF-B** vers le fluorène substitué du **SBF-A** forte pour le **1,2"-BiSBF**, intermédiaire pour le **1,3"-BiSBF**, et quasi-nulle pour le **1,4"-BiSBF**.

	1,1"-BiSBF	1,2"-BiSBF	1,3"-BiSBF	1,4"-BiSBF	SBF	
E ^{ox a} (V)	1.54, 1.90	1.65, 1.90	1.68*, 1.84	1.63*, 1.80	1.66	
E _{onset} ^{ox a} (V)	1.44	1.54	1.54	1.52	1.55	
HOMO (eV)	-5.84	-5.94	-5.94	-5.92	-5.95	
E ^{red b} (V)	-2.66, -2.86	-2.45, -2.55	-2.51*, -2.60	-2.63, -2.85	-2.79	
E _{onset} ^{red b} (V)	-2.54	-2.29	-2.33	-2.49	-2.66	
LUMO (eV)	-1.86	-2.11	-2.07	-1.91	-1.74	
ΔE _{el}	3.98	3.83	3.87	4.01	4.21	
*énsuloment ª dans le DCM ^b dans le DME						

TABLEAU 3. DONNÉES ÉLECTROCHIMIQUES DES 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, 1,4"-BiSBF ET DU SBF.

épaulement, ^a dans le DCM, ^b dans le DMF.

Au bilan, la contraction de ΔE_{el} par rapport au **SBF** est la plus grande pour le **1,2"-BiSBF** (δ = 0.38 eV), intermédiaire pour le **1,3"-BiSBF** (δ = 0.34 eV), et la plus faible pour les **1,1"-BiSBF** (δ = 0.23 eV) et **1,4"-BiSBF** (δ = 0.20 eV).

On observe des tendances différentes pour les niveaux des OFs et leurs écarts électrochimiques par rapport à leurs analogues théoriques (Figure 21). Ainsi, le calcul ne témoigne pas de la baisse et de la dispersion de la LUMO observée en électrochimie, notamment de sa chute dans le cas du **1,2"-BiSBF** et du **1,3"-BiSBF**. Pour la HOMO, le calcul montre une hausse bien plus importante de toute la série, par rapport au **SBF**, que celle déterminée par les CVs. Enfin, la hausse de la HOMO du **1,1"-BiSBF** par rapport à ses isomères est fortement minimisée par la théorie. Finalement, la grosse anomalie en termes d'écarts HOMO-LUMO est observée pour le **1,2"-BiSBF**. Son ΔE_{cal} est donné identique à celui du **1,1"-BiSBF** et proche de ceux des **1,3"-BiSBF** et **1,4"-BiSBF**, alors que l'électrochimie lui attribue clairement le ΔE_{el} le plus faible de la série. Comme nous allons le voir dans la section suivante, c'est plutôt cet effet-là que nous allons retrouver en spectroscopie d'absorption.



FIGURE 21. COMPARAISON DES NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES ÉLECTROCHIMIQUES AUX NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES THÉORIQUES.

4.3) Spectroscopie d'absorption UV-vis en solution

Les propriétés d'absorption des quatre dimères du SBF ont été étudiées en solution diluée de cyclohexane. Leurs spectres sont présentés avec celui du **SBF** (Figure 22).



FIGURE 22. SPECTRES D'ABSORPTION DES 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, 1,4"-BISBF ET DU SBF MESURÉS DANS LE CYCLOHEXANE.

Les quatre dimères présentent un spectre d'absorption semblable à celui du **SBF** avec néanmoins des différences caractéristiques. On retrouve ainsi une absorbance large et non structurée (attribuée aux unités biphényles et benzènes) avant 290 nm, puis les deux bandes du motif SBF aux alentours de 298 nm et de 310 nm. Les données extraites sont rapportées dans le Tableau 4.

Les 1,2"-, 1,3"-, et 1,4"-BiSBF présentent un très léger décalage bathochrome (~ 1 nm) de ces deux bandes par rapport au SBF, soit de l'ordre de ce qui est observé pour le 1-Ph-SBF. On peut faire appel à notre hypothèse formulée dans le chapitre 2 (II.4.3), sur l'altération de la spiroconjugaison (recouvrement des orbitales en α , et de part et d'autre, du pont *spiro*) par l'inclinaison du fluorène cofacial au fragment pendant. En effet, le paramètre d'inclinaison du fluorène mon substitué vers le côté opposé au fragment pendant. De plus, un décalage dans l'absorption analogue, mais plus fort (4 nm), est observé pour le 1'1"-BiSBF. Ce dernier présente la valeur κ la plus élevée de la série et ce pour ses deux SBFs (SBF-A et SBF-B), qui sont substitués chacun en 1. La spiroconjugaison serait donc altérée davantage pour le 1'1"-BiSBF, isomère le plus contraint de la série.

Le spectre d'absorption du **1,2"-BiSBF** montre (en plus des bandes du motif SBF) un épaulement relativement intense vers 316 nm, analogue à ce qu'on observe pour le **2-Ph-SBF**

(qui présente toutefois une bande plus marquée). C'est la signature claire d'un certain degré d'extension de la conjugaison, mais diminué du fait du fort angle θ_p qui nuit au recouvrement orbitalaire.

Les écarts énergétiques optiques (ΔE_{opt}) suivent la même tendance que les écarts électrochimiques : le plus grand pour les **1,3"-BiSBF** et **1,4"-BiSBF** (3.92 eV), intermédiaire pour le **1,1"-BiSBF** (3.88 eV), et le plus faible pour le **1,2"-BiSBF** (3.83 eV). On note que la contraction de ΔE_{opt} par rapport au **SBF** est plus contenue ($\delta = 0.05 - 0.14$ eV) pour la série des dimères que pour la série des phényl-SBFs ($\delta = 0.03 - 0.25$ eV). Cela est compatible avec l'observation des différences de **\theta p** (I.4.2). Seul **1,1"-BiSBF** présente ici une contraction plus importante ($\delta = 0.09$ eV) que son analogue phényl-SBF, le **1-Ph-SBF** ($\delta = 0.03$ eV). La conjugaison étant manifestement rompue le long du lien dimère, c'est très probablement la spiroconjugaison modifiée par l'inclinaison plus forte des fluorènes qui est responsable de cette différence.

TABLEAU 4. DONNÉES ISSUES DES SPECTRES D'ABSORPTION DES QUATRE 1, n°-BISBFS ET DU SBF DANS LE CYCLOHEXANE.

	1,1"BiSBF	1,2"BiSBF	1,3"BiSBF	1,4"BiSBF	SBF	
λ _{ABS} (ε) [nm] (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	300 (0.86) 312 (1.23)	297 (2.23) 309 (2.67) 316 * (1.54)	298 (0.84) 310 (1.31)	298 (2.00) 309 (3.07)	297 (0.72) 308 (1.45)	
ΔE _{opt} [eV]	3.88	3.83	3.92	3.92	3.97	
* épaulement						

Les coefficients d'absorption molaires des isomères **1'1"-BiSBF** et **1'3"-BiSBF** sont du même ordre que le **SBF** tandis que ceux des **1'2"-BiSBF** et **1'4"-BiSBF** sont doublés. Si cette observation est compréhensible pour le cas **1'2"-BiSBF**, qui présente une conjugaison étendue, elle est plus étonnante dans le cas du **1'4"-BiSBF**. L'étude des diagrammes de TD-DFT permet de proposer une explication.

4.4) Étude TD-DFT

Le diagramme du **1,1"-BiSBF** (Figure 23) présente une première transition HOMO \rightarrow LUMO (**1**) avec une faible force d'oscillateur (f = 0.0539) comparée à la seconde (**2**, f = 0.1239), due au faible recouvrement entre les densités électroniques des HOMO et LUMO. Ainsi, on attribue plutôt la première bande d'absorption (λ_{exp} = 312 nm) à la transition **2**, aux contributions H-1 \rightarrow LUMO/HOMO \rightarrow L+1. Elle met en jeu majoritairement les fluorènes non substitués des SBF, qui subissent l'inclinaison caractérisée par le paramètre **k**. C'est également le cas pour la transition favorisée suivante, **10** (contribution H-2 \rightarrow LUMO), qui peut donc être attribuée à la deuxième bande d'absorption (λ_{exp} = 300 nm). Ces deux transitions, mettant en jeu deux motifs fluorènes comme le **SBF**, expliquent pourquoi les bandes d'absorption présentent des coefficients d'absorption molaires proches de ceux des bandes du **SBF**.

Le diagramme du **1,2"-BiSBF** (Figure 24) présente une première transition HOMO \rightarrow LUMO (1) largement favorisée avec une force d'oscillateur de 0.2553. Cela explique le coefficient d'absorption molaire supérieur de sa première bande ($\lambda_{exp} = 309$ nm et épaulement à 316 nm). Elle met donc en jeu le fluorène substitué du **SBF-A** et le phényle substitué du **SBF-B**. C'est également le cas avec la transition favorisée suivante H-2 \rightarrow LUMO (**8**), même si la densité sur le corps fluorène-phényle est faible pour le niveau H-2.

Le diagramme du **1,3"-BiSBF** (Figure 25) est beaucoup plus complexe que ceux des isomères 1,1" et 1,2" : la plupart des transitions possèdent plusieurs contributions. Sa première transition (**1**), majoritairement HOMO→LUMO, n'est pas favorisée (f = 0.0296). Cela s'explique par la séparation spatiale des densités des deux OMs. La première transition favorisée (f = 0.1365), **3**, est donc attribuée à la première bande d'absorption (λ_{exp} = 310 nm). Elle met en jeu majoritairement le fluorène substitué du **SBF-B** (contribution H-1→LUMO) et dans une moindre mesure le fluorène substitué du **SBF-A** (contribution HOMO→L+3). À nouveau, on comprend pourquoi l'intensité des bandes du **1,3"-BiSBF** reste proche de celle des bandes du **SBF**.

Le diagramme du **1,4"-BiSBF** (Figure 26) présente également une première transition HOMO→LUMO peu favorisée (f = 0.0194). Il présente en revanche une série de transitions à forces d'oscillateur faibles mais de même énergie (**2, 3, 4** et **5**). Additionnées, ces transitions sont attribuées à la première bande d'absorption (λ_{exp} = 308 nm). La transition **2** (303 nm) met en jeu majoritairement le fluorène substitué du **SBF-B** et dans une moindre mesure le fluorène substitué du **SBF-A**; les transitions **3** (302 nm) et **4** (302 nm) mettent en jeu les fluorènes non substitués des **SBF-A** et **SBF-B**; la transition **5** (300 nm) met en jeu le fluorène substitué du **SBF-A**. C'est donc l'absorption superposée des quatre motifs fluorènes de la molécule qui est observée, ce qui explique la haute valeur de coefficient d'absorption molaire de la bande par rapport aux isomères 1,1" et 1,3".



FIGURE 23. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU 1,1"-BISBF.



FIGURE 24. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU 1,2"-BiSBF.



FIGURE 25. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU 1,3"-BISBF.



FIGURE 26. DIAGRAMME DE TRANSITIONS TD-DFT DU 1,4"-BISBF.

4.5) Spectroscopie d'émission en solution

Les spectres d'émission à température ambiante sont réalisés en solution diluée dans le cyclohexane (Figure 27). L'ensemble des données de cette étude est rapporté Tableau 5.



Figure 27. Spectres d'émission des 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, 1,4"-BiSBF et du SBF mesurés dans le cyclohexane à température ambiante. ($\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$)

Les spectres d'émission des quatre dimères présentent chacun une bande unique non structurée, qui rappelle l'émission caractéristique des dérivés 1 et 4 du phényl-fluorène et du **4-Ph-SBF**. L'explication est analogue : les structures contraintes et *imbriquées* des quatre molécules perturbent l'aplanissement à l'état excité. Cela induit un nombre accru de conformères émissifs qui déstructurent la bande. Nous verrons que ces dimères présentent chacun un certain nombre de contacts courts dans leurs structures cristallographiques (I.4.7), à l'instar des dérivés fluorènes et SBFs 1 et 4, qui illustrent la contrainte de leurs structures.

Les bandes d'émission des **1,1"-BiSBF** (325 nm) et **1,4"-BiSBF** (326 nm) sont très proches en longueur d'onde tandis que celle du **1,3"-BiSBF** (320 nm) est légèrement décalée vers les plus faibles longueurs d'onde, signe d'une conjugaison moins étendue. La bande du **1,2"-BiSBF** (334 nm) est davantage décalée vers les hautes longueurs d'onde, en miroir de ce qu'on observe en spectroscopie d'absorption, et signe d'une conjugaison plus étendue. On remarque tout de même une queue de bande pour le **1,4"-BiSBF** (qui vient rejoindre l'émission du **1,2"-BiSBF**), ce qui signifie qu'il subsiste un certain nombre de conformères plus conjugués.

Les déplacements de Stokes (Δ_v) des dimères sont tous supérieurs ($\delta = 10 - 16$ nm) à celui du **SBF** (2 nm), ce qui témoigne d'un gain de liberté conformationnel (certainement induit par le lien dimère) qui permet une réorganisation géométrique à l'état excité. Δ_v est plus fort pour les **1,2"-BiSBF** (18 nm) et **1,4"-BiSBF** (17 nm) par rapport aux **1,1"-BiSBF** (13 nm) et **1,3"-BiSBF** (10 nm), indiquant une liberté conformationnelle un peu plus grande. La comparaison de ces Δ_v avec ceux des phényl-SBFs est intéressante. D'abord, il est semblable pour les analogues **1,2"-BiSBF** et **2-Ph-SBF** ($\Delta_v = 15$ nm), ce qui témoigne d'une

réorganisation du même ordre et donc d'une liberté torsionnelle peu modifiée. Les **1,3"-BiSBF** et **1,4"-BiSBF** présentent des Δ_v réduits (fortement pour le dérivé 1,4") par rapport à leurs analogues respectifs **3-Ph-SBF** ($\Delta_v = 16$ nm) et **4-Ph-SBF** ($\Delta_v = 50$ nm). On comprend donc que l'encombrement imposé par les SBFs pendants (par rapport à un phényle) vient limiter la liberté torsionnelle du lien σ et donc réduire la réorganisation à l'état excité. À nouveau, le cas du **1,1"-BiSBF** est singulier : il est le seul dimère à présenter un Δ_v plus grand que son analogue phényl-SBF **1-Ph-SBF** (3 nm). Il semblerait donc que les interactions entre les fluorènes cofaciaux, qui réduisent l'angle θ_p , augmentent la liberté conformationnelle (de façon contre-intuitive) du **1,1"-BiSBF** par rapport au **1-Ph-SBF**.

Les valeurs des rendements quantiques de fluorescence (RQ_f) des dimères et du **SBF** sont rapportées dans le Tableau 5. Le seul isomère qui montre une extension de la conjugaison, le **1,2"-BiSBF**, présente un RQ_f clairement supérieur au **SBF** de 79 % pour. Les **1,1"-BiSBF** (32 %) et **1,4"-BiSBF** (45 %) présentent quant à eux des RQ_f de l'ordre de celui du **SBF** (40 %). Le RQ_f du **1,3"-BiSBF** est toutefois légèrement supérieur (59 %), sans indice qui aide à sa rationalisation.

Nous avons réalisé des mesures de déclin de fluorescence des quatre dimères. (Figure 28). Tous les déclins sont monoexponentiels. Les durées de vie correspondantes sont rapportées dans le Tableau 5.



Figure 28. Mesures de déclin de fluorescence des 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, et 1,4"-BiSBF dans le cyclohexane $(\lambda_{\text{EXC}} = 310 \text{ nm}).$

Les valeurs des **1,1"-BiSBF** (4.6 ns), **1,3"-BiSBF** (4.4 ns), et **1,4"-BiSBF** (4.2) sont proches de celle du **SBF** (4.6 ns), ce qui illustre à nouveau le faible couplage électronique entre

les deux SBF. La durée de vie du **1,2"-BiSBF** est la plus faible de la série (2.0 ns), de façon analogue au **2-Ph-SBF** (1.6 ns) au sein de sa propre série des phényl-SBFs.

Les valeurs des constantes radiatives (k_r) et non radiatives (k_{nr}) ont été calculées et sont également rapportées dans le Tableau 5. Le **1,2"-BiSBF** présente un k_r plus de quatre fois supérieur (39 × 10⁷ s⁻¹) à celui du **SBF** (8.7 × 10⁷ s⁻¹) et un k_{nr} légèrement inférieur (10 × 10⁷ vs 13 × 10⁷ s⁻¹), ce qui illustre clairement l'augmentation du moment dipolaire de transition du fait de l'extension de la conjugaison. Le **1,1"-BiSBF** présente un k_r légèrement diminué (7.0 × 10⁷ s⁻¹) et un k_{nr} légèrement augmenté (15 × 10⁷ s⁻¹) par rapport au **SBF**. Le RQ_f plus faible est donc causé à la fois par une transition moins favorisée et par des voies de relaxation non radiatives plus efficaces. On observe la tendance inverse pour le **1,3"-BiSBF** (k_r = 13 × 10⁷ s⁻¹ ; k_{nr} = 9.3 × 10⁷ s⁻¹). Enfin, Le **1,4"-BiSBF** présente les valeurs (k_r = 11 × 10⁷ s⁻¹ ; k_{nr} = 13 × 10⁷ s⁻¹) les plus proches du **SBF**, avec toutefois un k_r légèrement plus grand témoignant d'un moment dipolaire de transition légèrement plus fort. On note, au vu des valeurs de k_{nr} rapprochées sur la série, que l'*ajout* d'un second SBF (par rapport au **SBF**) n'augmente pas significativement les voies de relaxation non radiatives.

TABLEAU 5. DONNÉES ISSUES DES SPECTRES D'ÉMISSION ET DES MESURES DE DÉCLIN DE FLUORESCENCE DES 1,n"-BiSBFs et DU **SBF** dans le cyclohexane.

	1,1"BiSBF	1,2"BiSBF	1,3"BiSBF	1,4"BiSBF	SBF
λ _{εм} [nm]	325	334	320	326	310, 323
Δv [nm]	13	18	10	17	2
RQ _f ^a	0.32	0.79	0.59	0.45	0.40
τ _f [ns]	4.6	2.0	4.4	4.2	4.6
k _r (×10 ⁷) [s ⁻¹]	7.0	39	13	11	8.7
k _{nr} (×10 ⁷) [s ⁻¹]	15	10	9.3	13	13

^a en référence à la sulfate de quinine

Des spectres d'émission ont aussi été mesurés à partir de solutions dans le 2-méthyl-THF à 77 K (Figure 29). Les données recueillies sont rapportées Tableau 6.



FIGURE 29. SPECTRES D'ÉMISSION DES 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, 1,4"-BISBF ET DU SBF MESURÉS DANS LE 2-MÉTHYLE-THF À 77 K, SUR TOUTE LA GAMME (GAUCHE) ET EN ZOOM SUR LA PHOSPHORESCENCE (DROITE) (λ_{exc} = 280 nm).

Tout d'abord, on remarque sans surprise que tous les spectres de fluorescence à 77 K (Figure 29, gauche) ont subi un décalage hypsochrome (7 – 15 nm) par rapport à l'émission à température ambiante. Cela témoigne d'une baisse de la réorganisation à l'état excité. Sans les spectres d'absorption à 77 K, il n'est pas possible de la quantifier mais elle semble fortement réduite (les *maxima* d'émission à 77 K sont très proches des *maxima* d'absorption à température ambiante). De plus, les bandes de fluorescence à 77 K sont structurées, en contraste avec l'émission à température ambiante. Cela signifie que sans réorganisation à l'état excité, on n'observe pas l'apparition des modes vibroniques qui induisent l'élargissement des bandes d'émission à température ambiante : l'émission devient le miroir de l'absorption. Les spectres de fluorescence des 1,1"-, 1,2"- et 1,4"-BiSBF sont similaires tandis que celui du 1,3"-BiSBF est presque superposé à celui du SBF. On voit ici très clairement la prédominance du caractère structurel (angle θ_p fort), qui bloque l'extension de la conjugaison et induit une homogénéité dans l'émission sur la série des dimères. Cela contraste avec ce qui est observé dans la série des phényl-SBFs, où l'émission est davantage dirigée par la nature du lien (effets électroniques). On remarque toutefois que la séquence *méta, ortho, para* est retrouvée.

Les contributions de phosphorescence présentées sont toutes structurées et relativement fortes par rapport à la contribution de fluorescence, en contraste avec la série des phényl-SBFs (chapitre 2 II.4.5). Leurs intensités sont en général corrélées aux RQ_f (plus il est grand, moins la contribution de phosphorescence est intense car le croisement inter-systèmes est défavorisé). Cependant, le **1,3"-BiSBF** présente une contribution identique à celle du **SBF** alors que son RQ_f est plus élevé. D'après son k_{nr} inférieur, cela s'explique par moins de voies de relaxation non radiatives dans le cas du **1,3"-BiSBF**. Le **1,4"-BiSBF** présente une contribution plus grande que celle du **SBF** à RQ_f équivalent. À k_{nr} égaux, cela signifie que le croisement inter-systèmes est plus favorisé pour le **1,4"-BiSBF**. Le **1,1"-BiSBF** combine un croisement inter-systèmes favorisé (issu de son double lien **1,1**"), par analogie au **1-Ph-SBF**,

et un rendement quantique faible. Cela explique pourquoi il présente la contribution en phosphorescence la plus grande de la série.

Les valeurs d' E_T ont été déterminées (Tableau 6) à partir des *maxima* de la première bande de phosphorescence (Figure 29, droite). On observe la même tendance que pour la fluorescence à 77 K. Tous les dimères possèdent une valeur d' E_T supérieure ou égale à 2.80 eV, valeur très proche de celle du **SBF** (2.88 eV). Cela confirme le fait que le couplage électronique entre les deux SBFs, qui aurait pour effet de faire baisser E_T , est très limité sur l'ensemble de la série de ces dimères. L'exploitation de la position 1 s'avère donc être une excellente stratégie pour moduler les propriétés de matériaux tout en conservant un E_T élevé, condition nécessaire à leur application en tant que matériaux hôtes pour PhOLEDs bleues. Sans surprise, c'est le **1,2"-BiSBF**, seul isomère à témoigner d'une extension de la conjugaison, qui possède l' E_T le plus bas (2.80 eV). Les E_T des autres isomères sont très proches avec le plus grand pour le **1,3"-BiSBF** (2.87 eV), un intermédiaire pour le **1,4"-BiSBF** (2.86 eV), et le plus faible pour le **1,1"-BiSBF** (2.85 eV).

De plus, on note que la valeur du **1,1"-BiSBF** est même inférieure à celle du **1-Ph-SBF** (2.86 eV). Ce décalage, qui vient s'ajouter au décalage en absorption et en fluorescence, témoigne d'un effet particulier. La plus grande inclinaison des fluorènes du **1,1"-BiSBF**, par rapport à ses isomères et à son analogue **1-Ph-SBF**, reste la seule hypothèse dont nous disposons pour rationaliser cet effet.



FIGURE 30. REPRÉSENTATION DE LA DENSITÉ DE SPIN (ISODENSITÉ = 0.004) DE L'ÉTAT T1 DES QUATRE 1, n"-BISBFS.

Les valeurs théoriques d' E_T suivent très bien la tendance expérimentale observée et corroborent nos observations (Figure 31 et Tableau 6). Il est intéressant de noter que les densités de spin de l'état T1 (Figure 30) montrent des contributions différentes sur la série. Ainsi, la densité de spin est logiquement située sur le fluorène substitué du **SBF-A**, et étendue vers le phényle substitué du **SBF-B**, pour le **1,2"-BiSBF**. Pour le **1,3"-BiSBF**, qui possède l' E_T le plus élevé de la série, la densité de spin est confinée sur le fluorène non substitué du **SBF-A**. Pour les **1,1"-BiSBF** et **1,4"-BiSBF**, elle est confinée sur le fluorène substitué du

SBF-B. On peut donc légitimement se poser la question de l'effet de l'inclinaison du fluorène du **SBF-B** sur la densité de spin de l'état triplet. En effet, on remarque que plus κ est grand, plus E_T est petit. Toutefois, il convient de rester vigilant sur une conclusion claire, les différences de valeurs d' E_T discutées étant très faibles.



FIGURE 31. COMPARAISON DES VALEURS D'ET OPTIQUES ET THÉORIQUES DES 1, n"-BiSBFs.

Des mesures de déclin de phosphorescence ont été réalisées sur la première bande de phosphorescence de chaque molécule (Figure 32). Tous les déclins sont monoexponentiels. Les valeurs de durée de vie de phosphorescence (τ_p) extraites des modélisations mathématiques sont rapportées dans le Tableau 6.



Figure 32. Mesures de déclin de phosphorescence des 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, 1,4"-**BiSBF** dans le 2-méthyle-THF à 77 K (λ_{exc} = 280 nm, λ_{em} = λ_{em1}). Les lignes correspondent aux modélisations mathématiques.

Les 1,3"-BiSBF (5.6 s) et 1,4"-BiSBF (5.5 s) possèdent les τ_p les plus grands de la série, 1,1"-BiSBF présente une valeur intermédiaire (5.2 s), et le 1,2"-BiSBF possède la valeur la plus petite (4.9 s). En contraste avec la série des phényl-SBFs, on constate toutefois que toutes les valeurs restent relativement proches de celle du SBF (5.3 s). Cela montre encore

une fois que la nature du lien influence beaucoup moins les propriétés dans ces dimères que dans les phényl-fluorènes, qui sont ici principalement régies par des paramètres structurels.

		1,1"BiSBF	1,2"BiSBF	1,3"BiSBF	1,4"BiSBF	SBF
λ _{EM} 77 K [nm]		317, 331	319, 333	313, 328	317, 328	310, 324
E (a)()	Opt	2.85	2.80	2.87	2.86	2.88
E⊤(ev)	Calc ^a	2.63	2.55	2.67	2.64	2.86
τ _ρ [s]		5.2	4.9	5.6	5.5	5.3
^a TD-DFT B3LYP/6-311+G(d,p)						

TABLEAU 6. DONNÉES ISSUES DES SPECTRES D'ÉMISSION DES 1,n"-BISBFS ET DU SBF DANS LE 2-MÉTHYLE-THF À 77 K.

En conclusion, nous avons pu observer dans le cas des 1,2"-, 1,3"- et 1,4"-BiSBF, que les propriétés d'émission, au même titre que les propriétés d'absorption, sont largement régies par la forte torsion (grand angle θ_p) entre les deux unités SBF qui réduit fortement leur conjugaison. Ainsi, tout se passe comme si on observait l'effet du lien avec une intensité minime. En revanche, le 1,1"-BiSBF présente un comportement particulier, avec des signes d'une conjugaison étendue mais qui semble liée à la spiroconjugaison plutôt qu'à une conjugaison par le lien dimère.

4.6) Étude photophysique de films minces

L'absorption et l'émission des quatre dimères ont été mesurées en films minces (*spincoating* à partir de solutions de THF, Figure 33).



FIGURE 33. SPECTRES D'ABSORPTION (GAUCHE) ET D'ÉMISSION (DROITE, λ_{EXC} = 280 nm) DES **1,1"-, 1,2"-, 1,3"-**, **1,4"-BISBF** MESURÉS SUR FILMS MINCES (*SPIN-COATING* DE SOLUTIONS DE THF 10 mg/ml).

Les spectres d'absorption en films minces ont la même allure générale que les spectres mesurés en solution. On observe une queue de bande chez chacun des isomères qui est imputable à la qualité des films. En effet, cet artefact est souvent observé sur notre appareil quel que soit le composé déposé. On note un décalage de l'absorption de 3 - 4 nm, par rapport aux mesures en solution, systématique chez tous les isomères. Il est du même ordre que celui constaté pour la famille des phényl-SBFs mais est plus homogène sur la série. La contraction

de ΔE_{opt} est ainsi de 0.08 ou 0.09 eV pour les isomères 1,1", 1,3" et 1,4", et est la plus forte pour le **1,2"-BiSBF** (δ = 0.12 eV). Ces éléments témoignent, comme pour les phényl-SBFs, de l'absence d'interactions intermoléculaires fortes à l'état fondamental.

En revanche, les spectres d'émissions en films présentent des différences notables par rapport aux spectres en solutions. Ainsi, on relève des caractéristiques spécifiques en fonction de l'isomère considéré.

Le **1,1"-BiSBF** présente un spectre d'allure similaire au spectre en solution, avec un décalage de 7 nm et une queue de bande prononcée qui s'étend jusqu'à 500 nm. Cette observation rappelle le cas du **1-Ph-SBF**, qui présente de façon analogue une queue de bande en émission en film mince (chapitre 2 II.4.6). Le Δ_v est ici de 17 nm contre 13 nm en solution.

Le **1,2"-BiSBF** présente, par rapport à l'étude en solution, un spectre décalé de 9 nm avec un léger gain de structuration et une queue de bande plus intense que celle du **1,1"-BiSBF** et qui s'étend légèrement plus loin. Le Δ_v est ici de 23 nm contre 18 nm en solution.

Le **1,3"-BiSBF** présente, par rapport à l'étude en solution, un spectre décalé de 9 nm quasiment doublé en largeur et davantage structuré. La queue de bande présente également une structuration grossière, avec des *maxima* locaux à 425 nm et 462 nm. Le Δ_v est ici de 16 nm contre 10 nm en solution.

Le **1,4"-BiSBF** présente la bande d'émission en film mince la plus large de la série. Elle vient encadrer l'émission de ses autres isomères. On note, par rapport à l'étude en solution, un décalage du maximum d'émission de 16 nm mais un premier épaulement (324 nm) au niveau du maximum d'émission en solution (326 nm). Le maximum d'émission (342 nm) et un second épaulement (354 nm) sont situés aux mêmes longueurs d'ondes que le **1,2"-BiSBF**. Enfin la queue de bande est similaire à celle du **1,1"-BiSBF**, moins intense que celles des **1,2"-BiSBF** et **1,3"-BiSBF**.

	1,1"-BiSBF	1,2"-BiSBF	1,3"-BiSBF	1,4"-BiSBF
$\lambda_{ABS}^*[nm]$	304, 315	302, 313 , 320	302, 313	300, 313
$\Delta E_{opt} [eV]$	3.79	3.71	3.83	3.84
λ _{εм} [nm]	332	343, 354	329, 343	324, 342, 354
Δv [nm]	17	23	16	11

 $TABLEAU~7.~DONN \acute{e} es~issues~des~spectres~d'absorption~et~d'émission~des~films~minces~des~1,n"-BiSBFs.$

*Bande principale.

Pour conclure, il semble exister un certain nombre d'interactions en film mince à l'état excité, en particulier pour les **1,3"-BiSBF** et **1,4"-BiSBF**. En revanche, il est difficile en l'état de rationaliser davantage ces résultats, notamment de postuler sur la nature de ces interactions (intermoléculaires ou intramoléculaires). Comme nous allons le voir dans la section suivante,

on observe beaucoup de contacts courts intramoléculaires dans les structures cristallographiques, et ce sur l'ensemble de la série. Cependant, rien ne prouve qu'ils jouent un rôle dans la déformation de l'émission à l'état solide.

4.7) Étude des structures cristallographiques

Comme pour la série des phényl-SBFs, les structures des **1,1"-, 1,2"-, 1,3"-**, et **1,4"-BiSBF** ont été confirmées par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristaux (Figure 34). Nous allons nous intéresser à ces structures en les comparant aux structures optimisées qui ont servi tout au long de la discussion. Pour cela, nous nous appuierons sur les paramètres structurels définis plus haut (I.4.1.). Nous aborderons ensuite les contacts courts intramoléculaires présents dans ces structures.

La croissance des monocristaux a été réalisée à partir d'une solution concentrée de chloroforme par diffusion gazeuse de méthanol ou d'hexane.



FIGURE 34. REPRÉSENTATION DES STRUCTURES DE DRX DES QUATRE 1, n"-BISBFS EN ELLIPSOÏDE (50 % DE PROBABILITÉ). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Le **1,1"-BiSBF** cristallise dans un système monoclinique (P2₁/n) avec une seule molécule dans la maille. Le **1,2"-BiSBF** cristallise dans un système monoclinique (P2₁/n) avec une molécule de **1,2"-BiSBF** et une molécule de chloroforme dans la maille. Le **1,3"-BiSBF** cristallise dans un système orthorhombique (pbca) avec une seule molécule de **1,3"-BiSBF** dans la maille. Le **1,4"-BiSBF** cristallise dans un système monoclinique (P2₁/a) avec une seule molécule dans la maille.



SBF-A SBF-B Schéma 15. Rappel de la numérotation des phényles des dimères 1,1"-BiSBFs.

Nous avons extrait de ces structures les mêmes paramètres recensés à partir des géométries optimisées de l'état fondamental (Tableau 8). La numérotation des phényles utilisée est rappelée Schéma 15.

	Angle (°) θ _p	Angle (°) <i>spiro</i> A	Angle (°) <i>spiro</i> _B	Angle (°) (Ph1.Ph2)	Angle (°) (Ph₃.Ph₄)	Angle (°) (Ph₅.Ph₀)	Angle (°) (Ph7.Ph8)	к _А (Å)	к _в (Å)
1'1"- BiSBF	61.1	89.2	89.7	3.30	1.32	3.60	1.51	0.21	0.22
1'2"- BiSBF	54.9	87.9	89.4	6.19	5.49	2.62	1.93	0.06	0.19
1'3''- BiSBF	57.9	88.5	88.4	4.28	3.92	4.50	5.19	-0.04	0.16
1'4''- BiSBF	76.9	89.3	89.6	1.22	3.72	5.31	6.55	-0.01	0.14

TABLEAU 8. PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES EXTRAITS DES STRUCTURES DE DRX SUR MONOCRISTAUX DES QUATRE 1,n"-BiSBFs.

À nouveau, on observe que les angles **spiro**_A et **spiro**_B, avec des valeurs comprises entre 87.9° et 89.6°, dévient très peu de l'orthogonalité. Les valeurs les plus faibles sont trouvées pour le **SBF-A** du **1,2"-BiSBF** (87.9°) et les deux SBFs du **1,3"-BiSBF** (88.5° et 88.4°).

Les angles inter-phényle des fluorènes du **SBF-A**, (Ph₁.Ph₂) et (Ph₃.Ph₄), dévient légèrement de la planéité sans dépasser les valeurs observées sur la série des phényl-SBFs. Ils sont les plus élevés pour le **1,2"-BiSBF** (6.19° et 5.49°) et le **1,3"-BiSBF** (4.28° et 3.92°). En fait, on remarque que l'augmentation de ces angles est concomitante avec la réduction de l'angle *spiro*_A. Les angles inter-phényle des fluorènes du **SBF-B**, (Ph₅.Ph₆) et (Ph₇.Ph₈), présentent des déviations comparables, les plus fortes pour le **1,4"-BiSBF** (5.31° et 6.55°) et le **1,3"-BiSBF** (4.50° et 5.19°). Au bilan, c'est le **1,1"-BiSBF** qui possède globalement les fluorènes les plus plans de la série.

Les angles dièdres entre les plans des phényles du lien dimère, θ_p , sont semblables à ceux relevés sur les géométries optimisées (Tableau 2), pour tous les dimères excepté le **1,3"-BiSBF**. En effet, l'angle est ici mesuré à 57.9°, contre 71.2° pour la géométrie optimisée. Au vu des propriétés observées, notamment en électrochimie (LUMO basse), il n'est donc pas exclu que l'angle donné par la théorie soit exagéré.

Enfin, on observe la même tendance que sur les géométries optimisées en ce qui concerne le paramètre d'inclinaison κ . : il est systémiquement plus grand pour le **SBF-B** (0.14 – 0.22 Å) que pour le **SBF-A** (-0.01 – 0.06 Å). Le **1'1"-BiSBF** (qui possède en fait deux SBF de type **SBF-B**) présente les valeurs de κ les plus élevées de la série (0.21 Å, 0.22 Å),

sensiblement proches de la valeur relevée sur sa géométrie optimisée (0.23 Å). Il semblerait donc que cette inclinaison des fluorènes non substitués, caractéristique des dérivés SBF substitués en 1, se retrouve en solution comme à l'état solide.



 $\label{eq:Figure 35.} Figure 35. Représentation en bâtons des structures de DRX des 1, n"-BiSBFs avec leurs angles Θ_P respectifs .$

Les structures de DRX sont à nouveau représentées Figure 35. Globalement, on remarque que ce sont les **1,1"-BiSBF** et **1,4"-BiSBF** qui présentent la plus grande similitude entre leurs structures optimisées (Figure 19) et leurs structures DRX respectives. Ainsi, on observe la même conformation et des paramètres structurels semblables dans chaque cas, ce qui laisse penser que les deux molécules sont contraintes dans leur géométrie. Cela semble logique du fait du caractère intrinsèquement encombré de leurs positions de substitution décrits dans l'étude des phényl-SBFs, auquel vient s'ajouter l'encombrement du substituant SBF. Cette contrainte est illustrée par les caractéristiques spécifiques présentées par ces composés en RMN (I.3). À l'inverse, les **1,2"-BiSBF** et **1,3"-BiSBF** présentent des conformations différentes dans leurs géométries optimisées et dans leurs structures DRX : le **SBF-A** est placé à l'arrière du plan dans les structures optimisées et à l'avant du plan dans les structures de DRX. Ainsi, si les forts angles θ_p sont adoptés afin de minimiser des interactions intramoléculaires (provoquées par l'encombrement du substituant SBF), il semblerait qu'il existe une certaine liberté torsionnelle sur ces positions qui ne sont pas intrinsèquement encombrées. Des calculs DFT de l'énergie en fonction de l'angle θ_p pourraient éclairer ce point.

Les quatre 1,n"-BiSBFs présentent un certain nombre de contacts courts. Nous allons les passer en revue en nous intéressant à chaque isomère. La numérotation des atomes correspond à la numérotation cristallographique.

#	Atome 1	Atome 2	Longueur (Å)	VdW - Longueur (Å)	
1	C11	C45	3.344	-0.056	
2	C11	C50	3.125	-0.275	
3	H11	C49	2.688	-0.212	
4	H11	C50	2.538	-0.362	
5	C15	C38	3.185	-0.215	
6	H15	C37	2.723	-0.177	
7	H15	C38	2.541	-0.359	
8	C28	C40	3.318	-0.082	

TABLEAU 9. STRUCTURE DE DRX DU 1'1"-BiSBF et liste de ses distances courtes.

Le **1,1"-BiSBF** présente quatre contacts courts inter-carbone et quatre contact courts carbone-hydrogène. Ils ont lieu :

- principalement entre les atomes de carbone et d'hydrogène en α du lien dimère et les phényles des fluorènes non substitués qui leurs font face (1-7),
- entre les autres phényles des fluorènes non substitués (8).

La distance inter-carbone la plus courte (**2**) est inférieure de 0.27 Å à la somme des rayons de VdW. Les distances carbone-hydrogène les plus courtes (**4** et 7) sont inférieures de 0.36 Å à la somme des rayons de VdW.

		7 6 4 5 2		\$C
#	Atome 1	Atome 2	Longueur (Å)	VdW - Longueur (Å)
1	C2	H27	2.713	-0.187
2	H2	C27	2.806	-0.094
3	C6	C49	3.294	-0.106
4	Н6	C44	2.778	-0.122
5	Н6	C49	2.589	-0.311
6	C16	H45	2.783	-0.117
7	C17	H45	2.678	-0.222
8	C18	C45	3.396	-0.004

TABLEAU 10. STRUCTURE DE DRX DU 1'2"-BISBF ET LISTE DE SES DISTANCES COURTES.

Le **1,2"-BiSBF** présente deux contacts courts inter-carbone et six contact courts carbone-hydrogène. Hormis les deux contacts liés à l'enchaînement de phényles (**1** et **2**), ils ont lieu entre :

- les atomes de carbone et hydrogène en α du lien dimère du SBF-A et le phényle du fluorène non substitué du SBF-B qui leur fait face (3-5, analogues au 1-Ph-SBF),
- ce même phényle et un des phényles du fluorène non substitué du **SBF-A** (6-8).

La distance inter-carbone la plus courte (**3**) est inférieure de 0.11 Å à la somme des rayons de VdW. La distance carbone-hydrogène la plus courte (**5**) est inférieure de 0.31 Å à la somme des rayons de VdW.

	Z			
#	Atome 1	Atome 2	Longueur (Å)	VdW - Longueur (Å)
1	C2	C52	3.309	-0.091
2	C8	C51	3.305	-0.095
3	C10	H48	2.893	-0.007
4	C12	H51	2.854	-0.046
5	C13	C51	3.184	-0.216
6	C13	H51	2.624	-0.276
7	C23	H53	2.860	-0.040
8	H23	C53	2.873	-0.027

TABLEAU 11. STRUCTURE DE DRX DU 1'3"-BISBF ET LISTE DE SES DISTANCES COURTES.

Le **1,3"-BiSBF** présente deux contacts courts inter-carbone et six contact courts carbone-hydrogène. Hormis les deux contacts liés à l'enchaînement de phényles (**8** et **7**), ils ont lieu entre le fluorène substitué du **SBF-A** et le fluorène non substitué du **SBF-B**. La distance inter-carbone la plus courte (**5**) est inférieure de 0.22 Å à la somme des rayons de VdW. La distance carbone-hydrogène la plus courte (**6**) est inférieure de 0.28 Å à la somme des rayons de VdW.

#	Atome 1	Atome 2	Longueur (Å)	VdW - Longueur (Å)	
1	C1	C21	3.275	-0.125	
2	C1	H21	2.712	-0.188	
3	C2	H21	2.830	-0.070	
4	C14	C27	3.330	-0.070	
5	C15	C27	3.223	-0.177	
6	C15	C28	3.339	-0.061	
7	H15	C28	2.770	-0.130	
8	C34	H40	2.677	-0.223	
9	C35	H40	2.867	-0.033	

TABLEAU 12. STRUCTURE DE DRX du 1'4"-BiSBF et liste de ses distances courtes.

Le **1,4"-BiSBF** présente trois contacts courts inter-carbone et six contact courts carbone-hydrogène. Ils ont lieu entre :

- le phényle substitué du SBF-B et les atomes de carbone et hydrogène en *ortho* du lien biphényl du fluorène substitué du SBF-A (1-3, analogues au 4-Ph-SBF),
- le phényle substitué du SBF-A et le phényle du fluorène non substitué du SBF-B qui lui fait face (4-7),
- l'autre phényle de ce même fluorène et un des phényles du fluorène non substitué du SBF-A (8-9).

La distance inter-carbone la plus courte (**5**) est inférieure de 0.18 Å à la somme des rayons de VdW. La distance carbone-hydrogène la plus courte (**8**) est inférieure de 0.22 Å à la somme des rayons de VdW.

En conclusion, les quatre 1,n"-BiSBFs présentent chacun des contacts courts intramoléculaires spécifiques, pour certains à des valeurs extrêmes en deçà de la somme des rayons de VdW des atomes concernés (0.36 Å, 0.31 Å, 0.28 Å, 0.21 Å). Ces contacts courts témoignent d'arrangements moléculaires contraints, et laissent penser qu'un certain nombre de ces interactions doit subsister en solution.

4.8) Études thermiques

Les propriétés thermiques des quatre 1,n"-BiSBFs ont été déterminées par ATG (Figure 36) et par DSC (Figure 37). Les mesures présentées ont été réalisées après une première chauffe afin de libérer les molécules de solvants éventuellement co-cristallisées et d'effectuer les mesures des matériaux dans leur état amorphe (analogue à l'état adopté après sublimation sous vide). Les données résultantes sont rapportées Tableau 13.



FIGURE 36. THERMOGRAMMES ATG DES 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, ET 1,4"-BiSBF.

On constate que les quatre isomères du 1,n"-BiSBF ont une T_d supérieure à 300 °C. Pour rappel, la T_d du **SBF** est de 233 °C tandis que les T_d des phényl-SBFs vont de 236 °C à 264 °C. La dimérisation du SBF permet donc un accroissement notable de la stabilité thermique, supérieure à ce qui est obtenu par la substitution du **SBF** avec un simple phényle. Comme dans la série des phényl-SBFs, les dérivés à lien méta (1,1" et 1,3") présentent les T_d les plus hautes (339 °C et 330 °C) tandis que le dérivé para (1,2") présente la T_d la plus basse (310 °C). En DSC, seuls les **1,2"-BiSBF** et **1,3-BiSBF** présentent une transition de phase détectable thermiquement. Ainsi, ils présentent chacun une température de transition vitreuse (T_v) de 141 °C et 144 °C respectivement, soit bien au-delà de la température de fonctionnement maximal d'une OLED (86 °C). ²⁹



FIGURE 37. THERMOGRAMMES DSC DES 1,1"-, 1,2"-, 1,3"-, ET 1,4"-BISBF. SEUL LE SECOND CYCLE DE CHAUFFE EST PRÉSENTÉ.

Pour conclure, l'ensemble de la série des 1,n"-BiSBFs présente d'excellentes propriétés thermiques en vue de leur application en tant que matériaux hôtes pour PhOLEDs. Leurs T_d sont supérieures à 300 °C et les seules transitions de phases observées (une transition vitreuse pour les **1,2"-BiSBF** et **1,3-BiSBF**) ont lieu presque 60 °C au-dessus de la température maximale de fonctionnement d'une OLED.

	1,1"-BiSBF	1,2"-BiSBF	1,3"-BiSBF	1,4"-BiSBF	SBF
T _v (°C)	N/O	141	144	N/O	N/O
T _c (°C)	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O
T _f (°C)	N/O	N/O	N/O	N/O	190
T _d (°C)	339	310	330	324	234

TABLEAU 13. DONNÉES THERMIQUES DES 1, n°-BISBFS ISSUES DES MESURES D'ATG ET DE DSC.

4.9) Mesures de mobilité des porteurs de charge

Des mesures de mobilité des porteurs de charge ont été réalisées *via* la méthode SCLC (*Space Charge Limited Current*) par l'équipe du Dr. Zuo-Quan Jiang de l'université de Soochow en Chine.

Typiquement, on mesure la densité de courant en faisant varier la tension aux bornes d'une diode simple intégrant le matériau à étudier en tant que couche active. On obtient ainsi une trace souvent appelée courbe J-V (densité de courant en fonction de la tension), soit la caractéristique intensité-tension (I-V) ramenée à la surface. Sur une certaine gamme de tension, on entre dans un régime de charge d'espace : le courant est dominé par les porteurs de charge injectés aux électrodes et la relation I-V devient quadratique (I = V²). Le courant n'est plus dépendant de la densité de porteurs de charge au sein du matériau mais seulement de leur mobilité. L'équation de Mott-Gurney³⁰ permet alors d'extraire une valeur de mobilité (μ) :

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

où ε_0 est la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique du matériau, V la tension appliquée , et L l'épaisseur du matériau.

Deux dispositifs sont réalisés pour chaque molécule : un pour mesurer la mobilité des trous (μ_h) et un pour mesurer la mobilité d'électron (μ_e). La structure du dispositif à mobilité de trou est la suivante :

ITO / MoO3 (1 nm)/ TCTA (10 nm)/ 1,n"-BiSBF (50 nm) / MoO3 (10 nm) /Al (120 nm)

La structure du dispositif à mobilité d'électron est la suivante :

ITO/Liq (1.5 nm)/ 1,n"-BiSBF (50 nm) /Liq (1.5 nm) / Al (120 nm)

La signification des acronymes et le rôle des couches sont les suivants :

ΙΤΟ	Oxyde d'indium-étain	Anode
MoO ₃	Trioxyde de Molybdène	Injection d'électrons
ТСТА	4,4',4"-tris(carbazole-9-yl)triphénylamine	Blocage d'électrons
Liq	8-Hydroxyquinolinolato-lithium	Injection d'électrons
AI	Aluminium	Cathode

Les courbes J-V des deux dispositifs des quatre molécules sont présentés Figure 38.



FIGURE 38. COURBES J-V DES DISPOSITIFS.

En réalisant une modélisation mathématique (droites roses) sur la section du régime de charge d'espace, on obtient grâce à la relation Mott-Gurney les valeurs de mobilité de trou (μ_h) et d'électron (μ_e) (Tableau 14).

	1,1"-BiSBF	1,2"-BiSBF	1,3"-BiSBF	1,4"-BiSBF
μ _h (× 10 ⁻⁸) [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	0.0344	0.264	135	258
μ _e (× 10 ⁻⁸) [cm².V⁻¹.s⁻¹]	1.64	1.78	4.09	0.0619

TABLEAU 14. VALEURS DES MOBILITÉS DE PORTEURS DE CHARGE EXTRAITES DES COURBES J-V DES DISPOSITIFS.

On remarque que les **1,3"-BiSBF** et **1,4"-BiSBF** présentent les μ_h les plus élevées de la série, très loin devant (de trois à quatre ordres de grandeur) ceux des **1,1"-BiSBF** et **1,2"-BiSBF**. En revanche, la μ_e du **1,4"-BiSBF** est la plus faible de la série, de 25 à 60 fois inférieure à celles de ses isomères. C'est le **1,3"-BiSBF** qui possède la μ_e la plus élevée, deux fois plus grande que celles des **1,1"-BiSBF** et **1,2"-BiSBF**.

En conclusion, c'est le **1,3"-BiSBF** qui présente le meilleur équilibre entre mobilité de trou et mobilité d'électron, caractéristique recherchée pour un matériau hôte performant. Nous allons justement nous intéresser dans la section suivante à l'intégration des 1,n"-BiSBFs dans des dispositifs PhOLEDs, en tant que matrices hôtes de l'émetteur FIrpic. Dans ce cadre, nous verrons en effet que le **1,3"-BiSBF** est l'isomère le plus performant.

5) Incorporation en PhOLEDs

Les quatre dimères 1,n"-BiSBFs ont été intégrés dans des PhOLEDs en tant que matériaux hôtes du dopant phosphorescent bleu ciel **FIrpic** ($E_T = 2.64$ eV). Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'équipe du Dr. Zuo-Quan Jiang de l'université de Soochow en Chine.

Les dispositifs sont préparés de façon analogue aux dispositifs présentés au chapitre 2 (II.5.1). L'architecture présentée a été optimisée (notamment en jouant sur les couches de transport de trous et blocage d'électrons) afin d'obtenir les meilleures performances.

5.1) Architecture des dispositifs

L'enchaînement des couches est le suivant (cf. chapitre 1 I.1.2) :

Verre / ITO (185 nm) / HATCN (10 nm) / (TAPC) (30 nm) / TCTA (10 nm) / mCP (10 nm) / **Hôte** + 15 % Firpic (20 nm) / (TmPyPb) (40 nm) / Liq (2 nm) /Al (120 nm).

La signification des acronymes (cf. Figure 39 pour les structures) et le rôle des couches sont les suivants :

ІТО	Oxyde d'indium-étain	Anode		
HATCN	1,4,5,8,9,11-hexaazatriphénylène hexacarbonitrile	Injectrice de trous		
ТАРС	1,1-bis[4-[N,N'-di(p-tolyl)amino]-phényl] cyclohexane	Transport de trous		
тста	4,4',4''-tris(carbazole-9-yl)triphénylamine	Blocage d'électrons/excitons		
mCP	1,3-bis(N-carbazolyl)benzène	Transport de trous		
FIrpic	Bis[2-(4,6-difluorophényl)pyridinato- C ² , <i>N</i>](picolinato)iridium(III)	Émetteur phosphorescent bleu		
TmPyPB	1,3,5-tri(m-pyrid-3-yl-phényl)benzène	Transport d'électrons et blocage de trous		
Liq	8-hydroxyquinolinolato-lithium	Injection d'électrons		
AI	Aluminium	Cathode		



FirpicTmPyPBLiqFIGURE 39. ARCHITECTURE DES DISPOSITIFS PhOLEDS RÉALISÉS ET STRUCTURES MOLÉCULAIRES DES MATÉRIAUX UTILISÉS.
LES ARRÊTES SUPÉRIEURES ET INFÉRIEURES DES RECTANGLES CORRESPONDENT AUX NIVEAUX HOMO/LUMO.

5.2) Résultats

Les spectres d'électroluminescence des dispositifs ont été enregistrés à une densité de courant de 5 mA/cm² (Figure 40, gauche). Ils sont constitués de deux bandes à 472 nm et 498 nm, correspondant bien à l'émission du FIrpic.³¹ On n'observe aucune différence dans la structure du spectre en fonction de la matrice hôte. Ainsi, on ne trouve pas d'émission parasite, ce qui témoigne d'une bonne recombinaison des excitons et d'un transfert d'énergie vers le dopant efficace. Les coordonnées CIE correspondantes (Figure 40, droite) sont identiques pour chaque isomère : on retrouve l'émission bleu-vert du dopant.



 $\label{eq:figure 40.} Figure \ 40. \ Gauche: Spectres \ d'électroluminescences \ des dispositifs \ présentés \ (J=5\ mA/cm^2). \\ Droite: Coordonnées \ chromatiques \ CIE \ 1931 \ de \ l'émission \ des \ dispositifs.$

L'efficacité lumineuse (CE, en cd/A), l'efficacité énergétique (PE, en lm/W), et l'efficacité quantique externe (EQE, en %) sont tracées en fonction de la densité de courant pour les dispositifs des quatre isomères (Figure 41).



FIGURE 41. EFFICACITÉ LUMINEUSE (CE, Cd/A, \star) et efficacité énergétique (PE, lm/W, \star) (gauche), efficacité quantique externe (EQE, %, \blacktriangle) (droite) en fonction de la densité de courant (J, mA/cm²).

Les quatre 1,n"-BiSBFs suivent le même comportement avec les paramètres de performances les plus élevés à densité de courant (J) très faible, qui diminuent avec l'augmentation de J. Les CE sont très proches sur toute la série tandis qu'on observe un léger retrait des **1,2"-BiSBF** et **1,4"-BiSBF** sur le PE et un plus net retrait du **1,4"-BiSBF** sur l'EQE. Enfin, on observe une chute assez prononcée des caractéristiques avec la densité de courant (roll-off), particulièrement pour le PE et l'EQE. Les valeurs de PE et CE, et d'EQE sont relevées à J= 10 mA/cm² ainsi qu'à leurs valeurs maximales (J< 1 mA/cm²) (Tableau 15).

	Von (V) Lª = 1	EQE (%)		PE (lm/W)		CE (cd/A)	
		J ^b = 10	ΜΑΧ	J = 10	ΜΑΧ	J = 10	ΜΑΧ
1,1"-BiSBF	2.9	15.8	19.4	17.4	31.3	31.77	40.3
1,2"-BiSBF	2.7	15.9	20.2	16.4	32.8	30.29	38.5
1,3"-BiSBF	2.9	16.2	21.4	17.2	34.0	32.58	43
1,4"-BiSBF	2.8	14.9	19.1	16.6	31.1	30.14	38.5

TABLEAU 15. DONNÉES CARACTÉRISTIQUES DES PhOLEDS ÉTUDIÉES.

^a Densité de courant (mA/cm²), ^b Luminance (cd/cm²).

Les quatre 1,n"-BiSBFs présentent les meilleures performances pour des PhOLEDs à base de matériaux hôtes PHC (tous dopants confondus) de la littérature, juste derrière le **SF34** (EQE_{max} = 22 %) présentés par l'équipe des Pr. Jiang et Liao en 2015 (cf. I.1.2)²⁷ On se situe, avec ces valeurs, dans la gamme de ce qui est affiché par les meilleurs matériaux hôtes à hétéroatomes. Par ailleurs, il s'agit des plus hautes performances de PhOLEDs atteintes par notre équipe, l'ancien record étant à un EQE_{max} de 17 % avec une matrice hôte bipolaire spiroquinolinophénothiazine-dioxothioxanthène.¹⁰ Il convient cependant d'insister sur l'ingénierie de dispositif réalisée ici, qui est sans doute responsable en grande partie des performances élevées observées.

Les tensions de seuil sont toutes inférieures à 3 V, témoignant d'une bonne injection de charges au sein des dispositifs. On remarque qu'à densité de courant très faible (J< 1 mA/cm²) comme à densité de courant de 10 mA/cm², c'est le **1,3"-BiSBF** qui présente les meilleures caractéristiques de la série, probablement du fait de son meilleur équilibre dans le transport des charges. Toutefois, le **1,2"-BiSBF** présente un V_{on} plus bas (2.7 V contre 2.9 V), probablement du fait de son écart énergétique plus faible.

En conclusion, les quatre isomères 1,n"-BiSBFs présentent de remarquables performances en tant que matrices hôtes du FIrpic en PhOLEDs. La force principale de la famille de dimère présentée est l'exploitation de la position 1 du SBF, qui permet quelle que soit la nature du lien suivant de garder un E_T élevé. Ainsi, il est possible de moduler les autres propriétés en travaillant autour de cette architecture, sans abaisser le niveau d'énergie de l'état triplet.

III. Travaux non présentés : étude de 1-aryle-SBFs

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent ainsi que dans l'étude des dimères 1,n", le SBF substitué en 1 possède une spécificité structurelle par rapport à ses autres isomères de positions : l'arrangement cofacial du substituant et du fluorène non substitué.

Cette caractéristique nous a poussé à expérimenter avec la substitution du SBF en 1 par d'autres groupements π -conjugués dans le but de favoriser des interactions entre les deux fragments cofaciaux à l'état excité, et notamment provoquer une émission spécifique.³² Dans ce cadre, nous avons préparé cinq nouvelles molécules (Schéma 16) dont le groupement aryle pendant est un naphtalène (**1-Naph-SBF**), un anthracène (**1-Anth-SBF**), un phénanthrène (**1-Phen-SBF**), un pyrène (**1-Pyre-SBF**) ou un carbazole (**1-CBZ-SBF**).



Ces composés ainsi que leurs groupements aryles seuls ont été étudiés en détail selon une batterie d'analyse complète (spectroscopie RMN, DFT, TD-DFT, spectroscopie d'absorption et d'émission en solution et en film mince, électrochimie, diffraction des rayons X sur monocristaux et études thermiques).

De cette série, une tendance émerge : le fragment le plus conjugué (il y a compétition entre l'unité fluorène et le substituant) semble diriger principalement les propriétés électroniques. En revanche, la rationalisation complète des caractéristiques observées s'avère non triviale : il semble exister des interactions entre le fragment pendant et le fluorène cofacial dont la nature n'a pas été totalement élucidée. L'analyse rigoureuse des résultats obtenus demanderait une place considérable dans ce manuscrit. Afin de ne pas l'alourdir et de conserver la cohérence de l'ensemble des autres travaux présentés, nous avons fait le choix de ne pas détailler l'étude des 1-aryle-SBFs ici.

L'exemple du **1-CBZ-SBF**, singulier par rapport au reste de la série car intégrant un fragment carbazole donneur électronique, fait actuellement l'objet d'une publication en cours de rédaction. Les quatre autres 1-aryle-SBFs seront certainement regroupés et décrits, au sein d'un article commun, dans un futur proche.

Bibliographie du chapitre

(1) Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3169.

(2) Bin, J.-K.; Cho, N.-S.; Hong, J.-I. Adv. Mater. **2012**, *24*, 2911.

(3) Ding, J.; Wang, Q.; Zhao, L.; Ma, D.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. J. Mater. Chem. **2010**, 20, 8126.

(4) Lee, C. W.; Lee, J. Y. Chem. Mater. 2014, 26, 1616.

(5) Leung, M.-k.; Hsieh, Y.-H.; Kuo, T.-Y.; Chou, P.-T.; Lee, J.-H.; Chiu, T.-L.; Chen, H.-J. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4694.

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

(7) Quinton, C.; Thiery, S.; Jeannin, O.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacques, E.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 6194.

(8) Maheshwaran, A.; Sree, V. G.; Park, H.-Y.; Kim, H.; Han, S. H.; Lee, J. Y.; Jin, S.-H. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *0*, 1802945.

(9) Xue, M.-M.; Huang, C.-C.; Yuan, Y.; Cui, L.-S.; Li, Y.-X.; Wang, B.; Jiang, Z.-Q.; Fung, M.-K.; Liao, L.-S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 20230.

(10) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thiery, S.; Quinton, C.; Jeannin, O.; Biapo, U.; Tondelier, D.; Geffroy, B. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17930.

(11) Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. J. Phys. Chem. C **2015**, *119*, 5790.

(12) Bai, Q.; Liu, H.; Yao, L.; Shan, T.; Li, J.; Gao, Y.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Lu, P.; Yang, B.; Ma, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 24793.

(13) Thiery, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacques, E.; Robin, M.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4682.

(14) Lin, N.; Qiao, J.; Duan, L.; Wang, L.; Qiu, Y. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 7569.

(15) Wu, C.-c.; Liu, T.-L.; Hung, W.-Y.; Lin, Y.-T.; Wong, K.-T.; Chen, R.-T.; Chen, Y.-M.; Chien, Y.-Y. J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 3710.

(16) Wong, K.-T.; Liao, Y.-L.; Lin, Y.-T.; Su, H.-C.; Wu, C.-c. Org. Lett. 2005, 7, 5131.

(17) Jiang, Z.-Q.; Yao, H.; Zhang, Z.; Yang, C.; Liu, Z.; Tao, Y.; Qin, J.; Ma, D. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2607.

(18) Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriel, C. J. Mater. Chem. C **2014**, *2*, 4156.

(19) Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1176.

(20) Fan, C.; Chen, Y.; Gan, P.; Yang, C.; Zhong, C.; Qin, J.; Ma, D. Org. Lett. **2010**, *12*, 5648.

(21) Chi, L.-C.; Hung, W.-Y.; Chiu, H.-C.; Wong, K.-T. Chem. Commun. 2009, 3892.

(22) Ye, S.; Liu, Y.; Di, C.-a.; Xi, H.; Wu, W.; Wen, Y.; Lu, K.; Du, C.; Liu, Y.; Yu, G. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1333.

(23) Chao, T.-C.; Lin, Y.-T.; Yang, C.-Y.; Hung, T. S.; Chou, H.-C.; Wu, C.-C.; Wong, K.-T. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 992.

(24) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Lamansky, S.; Thompson, M. E.; Kwong, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1622.

(25) Thiery, S.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6337.

(26) Zhuo, M.; Sun, W.; Liu, G.; Wang, J.; Guo, L.; Liu, C.; Mi, B.; Song, J.; Gao, Z. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9137.

(27) Cui, L. S.; Xie, Y. M.; Wang, Y. K.; Zhong, C.; Deng, Y. L.; Liu, X. Y.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. S. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4213.

(28) Chen, X.-Y.; Ozturk, S.; Sorensen, E. J. Org. Lett. 2017, 19, 1140.

(29) Zhou, X.; He, J.; Liao, L. S.; Lu, M.; Ding, X. M.; Hou, X. Y.; Zhang, X. M.; He, X. Q.; Lee, S. T. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 265.

(30) Mott, N. F.; Gurney, R. W. *Electronic processes in ionic crystals*; Clarendon Press: Oxford, 1940.

(31) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082.

(32) Vollbrecht, J. *New J. Chem.* **2018**.

- CHAPITRE 4 -REVUE BIBLIOGRAPHIQUE : NANO-ANNEAUX MOLÉCULAIRES DE PARAPHÉNYLÈNES

Nous nous sommes intéressés dans les trois premiers chapitres de cette thèse à la conjugaison, sa modulation et ses effets sur les propriétés de composés π -conjugués de phénylènes linéaires (LPPs, LPFs, dérivés du SBF), dans le contexte de l'électronique organique. Dans ce chapitre, nous porterons notre attention sur une récente famille d'objets moléculaires : les nano-anneaux de phényle. Il s'agit d'assemblages cycliques d'unités phényles liées en *para* appelés cycloparaphénylènes (CPPs). Nous nous intéresserons particulièrement à la nature spécifique de leur conjugaison et à leurs relations structure-propriétés, en fonction de leur taille et vis-à-vis de leurs analogues linéaires (les LPPs).

Dans un premier temps, nous dresserons un historique des CPPs, de leur conceptualisation jusqu'à leur synthèse et leur description, relativement récentes. Puis nous aborderons en détail leurs propriétés et les tentatives de rationalisation de celles-ci vis-à-vis de la structure moléculaire de ces anneaux. Nous finirons par présenter les quelques exemples de nano-anneaux de paraphénylènes pontés et en particulier les analogues cycliques des LPFs : les cycloparafluorènes (CPFs). Dans le chapitre 5, nous aborderons nos propres travaux concernant ces composés.
TABLE DES MATIÈRES

I. Cyclo	paraphénylènes 205
1) N	Nano-anneau moléculaire 205
1.1)	Introduction 205
1.2)	Contrainte de cycle 205
2) H	Historique des CPPs 207
2.1)	Travaux originels 207
2.2)	Travaux contemporains210
3) F	Propriétés des CPPs216
3.1)	Conjugaison radiale et infinie216
3.2)	Torsion, courbure et conjugaison infinie 217
3.3)	Photophysique des CPPs 222
3.4)	Autres propriétés 228
II. CP	Ps pontés231
1) I	ntroduction231
1.1)	Contexte231
1.2)	Historique231
2) I	es [n]CPFs233
2.1)	Synthèse 234
2.2)	Propriétés 236
Bibliogra	phie du chapitre 240

I. Cycloparaphénylènes

1) Nano-anneau moléculaire

1.1)Introduction

Les cycloparaphénylènes (CPPs) sont des assemblages cycliques d'unités phényles liées en *para* formant un nano-anneau (voir Schéma 1). Ces objets n'ont connu qu'un intérêt théorique et se sont avérés être un réel défi synthétique, depuis les premiers travaux de Parekh et Guha en 1934,¹ jusqu'à la première synthèse effective par Bertozzi et Jasti en 2008.² Par rapport à leurs analogues linéaires (LPP pour *Linear* paraphénylènes), les CPPs présentent une bonne solubilité (leur géométrie réduisant fortement l'empilement dû aux interactions de type π en solution) ainsi que des propriétés électroniques remarquablement différentes.



Dans cette première partie, nous nous attacherons dans un premier temps à rapidement décrire, sous l'angle de la synthèse, l'historique de l'étude des CPPs depuis leur conceptualisation jusqu'à nos jours. Dans un second temps, nous nous intéresserons à la nature de la conjugaison spécifique qui régit ce type d'objets, et aux propriétés particulières qui sont induites. Par la suite, nous utiliserons la nomenclature usuelle dans le domaine : **[n]CPP**, n désignant le nombre d'unités phényles.

1.2) Contrainte de cycle

Une notion primordiale, principalement responsable de la difficulté synthétique pour atteindre ce type d'objet, est la tension de cycle ou contrainte de cycle. Elle témoigne de la déstabilisation d'une molécule cyclique causée par l'agencement spatial de ses constituants. Il s'agit en fait de l'énergie supplémentaire produite par cette déstabilisation due au caractère cyclique, vis-à-vis d'un analogue linéaire. Elle résulte de la combinaison d'une contrainte d'angle, d'une contrainte de torsion (ou contrainte conformationnelle, ou encore tension de Pitzer), et d'une contrainte de van der Waals (ou tension trans-annulaire). Typiquement, la contrainte de cycle est évaluée par la différence d'énergie d'une réaction homodesmotiqueⁱ hypothétique (Figure 1).³

ⁱ Une réaction dans laquelle les réactifs et les produits possèdent un nombre égal d'atomes de carbones dans le même degré d'hybridation (et donc le même nombre de liaisons C-H).



Ainsi, plus un nano-anneau est petit, plus sa contrainte de cycle sera élevée. Comme nous le verrons plus bas, les différentes stratégies synthétiques employées pour atteindre ce type d'objet vont consister à surmonter cette barrière en installant une préorganisation et en compensant le gain d'énergie par une stabilisation d'une autre nature. Nous reviendrons sur la notion de contrainte lorsque nous aborderons les propriétés des CPPs (I.3).

2) Historique des CPPs

2.1) Travaux originels



FIGURE 2. VOIE SYNTHÉTIQUE INFRUCTUEUSE POUR ACCÉDER AU [2]CPP PROPOSÉE PAR PAREKH ET GUHA.¹

La première étude rapportée d'un CPP date de 1934. Parekh et Guha décrivent l'essai infructueux de former le plus petit des CPPs : le **[2]CPP** (Figure 2).¹ Les auteurs observent l'impossibilité de réaliser une désulfurisation complète de leur composé intermédiaire **2**. Il est intéressant de noter qu'avec les avancées réalisées depuis ces travaux, l'existence d'un édifice moléculaire tel que le **[2]CPP** paraît inconcevable au chimiste contemporain. La contrainte subie par la structure serait en effet bien trop grande. En fait, il est même peu probable que les molécules **1** et **2** aient été obtenues. Elles n'ont jamais été rapportées dans la littérature et il a depuis été montré que la méthode employée par Parekh et Guha pour former **1** mène à des composés à trois et cinq phényl ainsi qu'à des espèces polymériques linéaires (même à très haute dilution).^{4,5}

Ce n'est que bien plus tard, en 1993, que l'équipe de Vögtle témoigne d'avancées significatives pour approcher la synthèse des CPPs sans pour autant l'atteindre.⁶ Ils proposent ainsi trois stratégies différentes qui ont en effet posé de solides bases conceptuelles pour la suite.

a) La première approche, inspirée des travaux pionniers de Parekh et Guha, propose une réaction de désulfurisation de composés cycliques soufrés plus grands pour former les **[6]CPP** et **[8]CPP** (Figure 3). Malgré une synthèse efficace des intermédiaires **3** et **4**, la dernière étape ne fonctionne pas.⁶

b) La deuxième approche, inspirée des travaux de Miyahara *et al.,*⁷ consiste en la formation de macrocycles composés d'unités phényles et d'unités énynes par cyclooligomérisation de Wittig pour ensuite conduire au CPP via une réaction de Diels-Alder (Figure 4). Malheureusement, la synthèse des intermédiaires **5** et **6** se fait avec des rendements très faibles (respectivement 8 et 3 %) et les tentatives de formations des **[8]CPP** et **[12]CPP** se sont soldées par des échecs.



FIGURE 3. VOIE SYNTHÉTIQUE VERS DES CPPS PAR DÉSULFURISATION PROPOSÉE PAR VÖGTLE ET AL. 6



FIGURE 4. VOIE SYNTHÉTIQUE VERS DES CPPS PAR RÉACTION DE DIELS-ALDER PROPOSÉE PAR VÖGTLE ET AL. 6



FIGURE 5. VOIE SYNTHÉTIQUE VERS DES CPPS VIA DES MACROCYCLES COMPOSÉS D'UNITÉS CYCLOHEXANES PROPOSÉE PAR VÖGTLE ${\it et al.}^6$

c) La troisième approche consiste en la formation de macrocycles composés d'unités phényles et d'unités cyclohexanes comme noyaux phényl réduits (Figure 5). L'idée consiste à profiter de la flexibilité apportée par les carbones sp^3 du cyclohexane pour favoriser une cyclooligomérisation. La dernière étape consisterait à oxyder les cyclohexanes en phényles pour obtenir un CPP. Ainsi, l'augmentation de la contrainte de cycle serait compensée par la stabilité apportée par l'aromatisation. Malheureusement, la formation du macrocycle **8** par couplage de Kharasch de 7 n'a pas lieu tandis qu'on observe l'apparition d'oligomères linéaires de tailles variables. Alors que la conformation désirée de 7, favorable à l'assemblage en macrocycle, a été confirmée à l'état solide par cristallographie à DRX, les auteurs montrent à l'aide de la RMN que cette conformation est en fait minoritaire en solution. Ainsi, l'équipe de Vögtle propose d'autres précurseurs dont la géométrie est davantage forcée (notamment en substituant les positions 1 et 4 du cyclohexane avec des groupements supplémentaires), qui ne s'avèrent cependant pas plus efficace. En revanche, c'est bien ce concept qui constituera la base de la réussite de la première synthèse en 2008.²

2.2) Travaux contemporains

Après les travaux de Vögtle, aucune contribution majeure aux CPPs d'un point de vue synthétique ne voit le jour jusqu'à l'article clé de Bertozzi *et al.* publié en 2008²



FIGURE 0. VOIE DE SINTHESE DES **[9]-[12]-[16]CFF** PAR DERTOZZI ET AL.-

Dans ce dernier, les auteurs rapportent la synthèse non sélective de trois CPPs : **[9]CPP**, **[12]CPP**, et **[18]CPP** (Figure 6). Celle-ci est largement inspirée de la voie c proposée par Vögtle et discutée plus haut. On note cependant deux différences majeures :

- Les unités cycliques non aromatiques placées au sein des macrocycles sont des cyclohexa-1,4-diènes (analogues oxydés du phényl) plutôt que des cyclohexanes.
 Ainsi, les carbones sp² confèrent une préorganisation tandis qu'un certain degré de flexibilité est maintenu grâce aux carbones sp³.
- La macrocyclisation est effectuée par couplage de Suzuki-Miyaura (catalysé au palladium) entre un précurseur diiodé et un précurseur bis(pinacolborane).

En plus de la première méthode de synthèse de CPP, Bertozzi et Jasti fournissent via leur contribution des études de modélisation moléculaire ainsi que les premières données expérimentales concernant les trois CPPs synthétisés. Nous reviendrons plus en détails sur les propriétés des nano-anneaux plus tard (cf. I.3).

Cet article marque un véritable tournant dans l'histoire des CPPs. En effet, la barrière de la synthèse étant levée, on note une accélération de l'intérêt de la part de la communauté scientifique pour ces objets. Notamment, la possibilité d'utiliser des CPPs et autres nanoanneaux d'hydrocarbure polycyclique en tant qu'unités élémentaires dans la synthèse *bottomup* de nanotubes de carbone est mise en avant dès 2009 (Figure 7).⁸



FIGURE 7. CROISSANCE D'UN NANOTUBE D CARBONE À PARTIR D'UN CPP.9

C'est la même année que l'équipe d'Itami, autre contributeur majeur à la littérature des nanoanneaux aujourd'hui, réalise sa première contribution. Via une méthodologie proche de celles de Vögtle et Bertozzi, une synthèse cette fois-ci sélective du **[12]CPP** est proposée (Figure 8).¹⁰ La stratégie consiste en la formation d'un macrocycle composé d'unités phényles et cyclohexanes via un couplage de Suzuki qui subit ensuite une réaromatisation oxydative pour former le **[12]CPP**. Il est crucial de noter le degré d'optimisation synthétique qui est mis en jeu dans ces travaux. Ces efforts ont permis d'atteindre sélectivement une seule taille de CPP avec des rendements de transformation particulièrement élevés à l'époque.



FIGURE 8. SYNTHÈSE SÉLECTIVE DU [12]CPP PAR ITAMI ET AL.¹⁰



L'année suivante, Yamago et son équipe proposent à leur tour une approche à la synthèse de CPP,¹¹ conceptuellement plus originale que les précédentes (Figure 9). En effet, la stratégie consiste ici en la formation d'un précurseur tétraplatine cyclique par transmétallation d'un complexe de platine(II) avec un synthon biphényle distannylé. Ce précurseur bénéficie de la géométrie plan carré (avec des angles proches de 90°) des platine(II) qui permet de former un édifice cyclique libéré de toute tension. Après avoir subi un échange de ligand, les platines du complexe sont oxydés en platine(IV) ce qui conduit à leur élimination réductrice et la formation des liens phényle-phényle du **[8]CPP**. Malgré une utilisation stœchiométrique d'un dérivé de platine, la méthode s'avère concise (3 étapes à partir du dérivé distannylé) et offre un rendement global élevé de 25 %. Au moment de la publication, il s'agit du plus petit CPP publié alors.

Plus tard en 2010, l'équipe d'Itami publie via une version modulaire sa stratégie vue plus haut (Figure 8), combinant des fragments coudés et linéaires, les synthèses sélectives des **[14]CPP**, **[15]CPP**, et **[16]CPP**.¹²

En 2011, ils proposent une approche synthétique mise à jour (Figure 10) avec l'utilisation d'un homocouplage au nickel stœchiométrique au lieu d'un couplage catalysé au palladium pour la formation du macrocycle. Cela permet l'utilisation directe des synthons dibromés. Ils publient ainsi les synthèses des **[12]CPP**¹³ et **[9]CPP**.¹⁴ Les premières structures DRX de CPP sont également présentées.



Selon la même stratégie employée en 2010, Yamago *et al.* publient la synthèse sélective du **[12]CPP**, à partir d'un synthon de départ terphényle à la place du synthon biphényle), ainsi que la synthèse non sélective de toutes les tailles de CPPs de 8 à 13 en combinant synthon biphényle et synthon terphényle (Figure 11).¹⁵ Ces résultats s'accompagnent d'études théoriques et d'analyses expérimentales de ces molécules qui contribuent à l'élucidation des relations structure-propriétés dont nous discuterons plus bas (I.3).



La même année, Jasti et son équipe battent le record du plus petit CPP synthétisé avec le **[7]CPP**,¹⁶ en employant la stratégie originelle de Bertozzi en 2008. En 2012, ils le battent de nouveau avec le **[6]CPP**.¹⁷

Ce dernier sera également synthétisé en 2013 par Yamago selon une nouvelle méthode hybride, combinant sa propre stratégie utilisant le complexe platine plan carré et un couplage au nickel (Figure 12).¹⁸ Le platine permet de former le fragment en U **10** qui favorise la dimérisation vers l'intermédiaire **11**. Il est intéressant de noter que l'utilisation d'un oxydant fluoré a été nécessaire pour obtenir le **[6]CPP**, l'oxydation au dibrome amenant à la formation d'oligophényles bromés après élimination réductrice. En effet, l'énergie de formation d'une liaison C-F est plus grande que celle d'une liaison C-Br qui se fait ici au profit de la liaison C-C.



FIGURE 12. SYNTHÈSE DU [6] CPP PAR LA MÉTHODE HYBRIDE DE YAMAGO ET AL.

En 2014, c'est l'équipe de Yamago qui est la première à publier la synthèse du plus petit CPP décrit à ce jour, le **[5]CPP**,¹⁹ doté d'une contrainte de cycle de 491 kJ.mol⁻¹ (302 kJ.mol⁻¹ pour le **[8]CPP**). La méthode employée, non détaillée ici, est une combinaison des stratégies de l'équipe de Yamago et de celle d'Itami (utilisation du cyclohexa-1,4-diène). Jasti publie en fait de façon concomitante sa propre synthèse du **[5]CPP** via une optimisation de sa méthode préétablie.²⁰

En conclusion, nous avons pu dégager à travers ce bref historique de la synthèse des CPPs les trois approches majeures développées : la méthode Bartozzi/Jasti, la méthode Itami, et la méthode Yamago (Figure 13). Ce sont ces stratégies, parfois utilisées en combinaison, qui constituent, avec l'effort d'optimisation des conditions, l'essentiel des outils utilisés pour synthétiser les nano-anneaux.



FIGURE 13. RÉSUMÉ DES TROIS APPROCHES SYNTHÉTIQUES VERS LES CPPS (EXEMPLE DU [12]CPP).

Depuis 2011 et grâce au développement de ces méthodes synthétiques appliqués aux CPPs, de nombreux fragments π -conjugués d'intérêt pour l'électronique organique ont été incorporés dans des nano-anneaux : hexaphénylbenzène,^{21,22} fluorène,^{23,24} carbazole,²⁵ stilbène,²⁶ pyrène,²⁷ naphtalène,²⁸⁻³¹ triphénylisoindoline-1,3-dione,³⁰ chrysène,^{32,33} anthanthrène,³⁴ porphyrine,^{35,36} hexabenzocoronène,³⁷ indénofluorénone,³⁸ etc.

3) Propriétés des CPPs

3.1) Conjugaison radiale et infinie

Les CPPs et les nano-anneaux, de façon générale, présentent une particularité qui a rendu l'anticipation de leurs propriétés moléculaires et supramoléculaires difficile avant leurs synthèses. Il s'agit de la nature particulière de leur conjugaison : celle-ci est *radiale* et *infinie*, en contraste avec la conjugaison classique des molécules linéaires, abordée au premier chapitre, qui est *plane* et *finie* (voir Figure 14). Il s'agira dans cette partie de décrire l'état actuel des connaissances concernant la conjugaison radiale des nano-anneaux.



FIGURE 14. REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES ORBITALES P (GAUCHE) D'UN COMPOSÉ Π-CONJUGUÉ LINÉAIRE (HAUT) ET D'UN COMPOSÉ Π-CONJUGUÉ CYCLIQUE (BAS) ET ÉVOLUTION DES NIVEAUX D'ÉNERGIES HOMO/LUMO (DROITE)¹⁵ DES [N]LPPS (ROUGE) DES [N]CPPS (BLEU) EN FONCTION DE **n**.

Une information capitale qui est fournie par les techniques de modélisation moléculaire est l'évolution des niveaux HOMO/LUMO en fonction du nombre d'unités phényles (n). Comme on peut l'observer sur la Figure 14 et comme nous avons pu le voir au chapitre 1, augmenter le nombre d'unités phényles d'un LPP étend la longueur de conjugaison ce qui induit une déstabilisation du niveau occupé HOMO et une stabilisation du niveau inoccupé LUMO et donc un rétrécissement de l'écart énergétique (chapitre 1 II.1.2). Cet effet s'atténue à partir d'une certaine taille comme nous l'avons vu dans l'étude des LPF avec la notion d'ECL. On observe le comportement inverse pour les CPPs : en augmentant n et donc la taille de l'anneau, le niveau HOMO diminue tandis que le niveau LUMO augmente. Ainsi, l'écart énergétique augmente avec la taille du cycle. De la même façon, l'effet s'atténue en augmentant n. On peut d'ailleurs noter que le plus grand des CPPs a un écart énergétique plus faible que le plus long des paraphénylènes linéaires. En fait, à n infini, les valeurs des niveaux des OFs convergent.

Plusieurs tentatives de rationalisation de ce phénomène ont été rapportées dans la littérature.^{15,39} C'est vers les caractéristiques structurelles et leurs dépendances à la taille de l'anneau qu'il faut se tourner.

3.2) Torsion, courbure et conjugaison infinie

Dans le cas d'un LPP (système non contraint), la conjugaison est régie par deux grandeurs : la longueur du squelette **n** (nombre d'unités phényles) et l'angle de torsion $\boldsymbol{\theta}$ (angle dièdre entre les plans respectifs de deux phényles adjacents, Figure 15).⁴⁰ Plus il y a d'unités phényles, plus le nuage électronique π peut se délocaliser (jusqu'à un certain point, cf. ECL chapitre 1 II.2.2). Plus $\boldsymbol{\theta}$ est faible, plus le recouvrement orbitalaire entre deux phényles adjacents est efficace. Dans certains systèmes π contraints tels que les cyclophanes, la déformation hors du plan du phényle (courbure, *bending*), dont témoigne l'angle de déplacement $\boldsymbol{\omega}$ (*displacement angle*, Tableau 1) va avoir un effet de contraction de l'écart énergétique. De façon générale, on observera donc chez les oligoparaphénylènes la déstabilisation d'une OM occupée et la stabilisation de son OM analogue inoccupée (diminution de l'écart énergétique) avec :

- l'augmentation du nombre d'unités phényles n,
- la diminution de l'angle de torsion θ ,
- l'augmentation de l'angle de déplacement ω.

Dans le cas des CPPs, la notion de longueur de conjugaison perd son sens puisque celleci est infinie du fait de la nature cyclique du squelette π -conjugué. En tout cas, s'il existe un effet analogue (on pourrait parler de circonférence de conjugaison), son influence n'est pas visible. Ce sont alors ω et θ qui sont responsables, ou en tout cas contribuent majoritairement, à la modulation de l'écart énergétique.³⁹

TABLEAU 1. CONTRAINTE DE CYCLE TOTALE, CONTRAINTE PAR PHÉNYLE, ANGLE DE DÉPLACEMENT,	ET DIAMÈTRE DES [5]-
[12]CPP CALCULÉS PAR DFT EN B3LYP/6-31G(d).41	

				υ°
[n]CPP	Calculated strain (kcal mol ⁻¹)	Average strain per aryl ring (kcal mol ⁻¹)	(degrees)	Diameter (nm)
5	119 ^{<i>a</i>}	24	15.8	0.67 ^{<i>a</i>}
6	97^b	16	12.6	0.79^{b}
7	84^b	12	10.9	0.95^{b}
8	72^b	9	9.3	1.1^{b}
9	66^b	7	8.3	1.2^{b}
10	58^b	6	7.7	1.4^{b}
11	54^b	5	6.8	1.5^{b}
12	48^b	4	6.2	1.6^{b}

^a Ref. ²⁰, ^b Ref. ³

Intuitivement et comme on peut le voir dans le Tableau 1, $\boldsymbol{\omega}$ augmente avec la diminution de la taille et l'augmentation de la contrainte de cycle. Pour compenser cette augmentation, l'angle de torsion $\boldsymbol{\theta}$ se réduit en s'éloignant de la valeur moyenne d'un LPP (voir Figure 15) de 36°, correspondant à l'équilibre entre la minimisation des interactions stériques

C-H et l'augmentation du recouvrement π . Il est important de noter que là où les CPPs à n pair se stabilisent par torsion alternée à angle constant, les CPPs à n impair ne peuvent adopter de structure parfaitement alternée et présentent donc une unité phényle perpendiculaire au plan de l'anneau (ce qui explique la dispersion des angles rapportés Figure 15).⁴¹



FIGURE 15. ANGLES DE TORSION DE PARAPHÉNYLÈNES LINÉAIRES ET CYCLIQUES EN FONCTION DE \mathbf{n} .⁴¹

Pour résumer (Figure 16), dans un système CPP affranchi de l'effet de longueur du squelette π , l'augmentation de la taille de l'anneau provoque une diminution de la contrainte de cycle et donc (i) une augmentation de la torsion entre les phényles et (ii) une diminution de la courbure des phényles. Ces deux effets contribuent à la baisse de la LUMO et à la hausse de la HOMO, soit une augmentation de l'écart énergétique.



FIGURE 16. EFFETS DE LONGUEUR, DE COURBURE ET DE TORSION SUR LES NIVEAUX HOMO/LUMO DES CPPS.³⁹

En 2012, l'équipe d'Itami a proposé une étude théorique qui permet d'observer plus finement les influences des paramètres $\boldsymbol{\omega}$ et $\boldsymbol{\theta}$. D'une part, en modélisant des géométries hypothétiques d'une série de [n]CPPs en fixant $\boldsymbol{\theta}$, on peut observer l'influence de l'effet de courbure seul sur les OFs. D'autre part, en modélisant des géométries hypothétiques d'une taille de CPP ($\boldsymbol{\omega}$ est fixe) avec différents angles $\boldsymbol{\theta}$, on peut observer l'influence des angles de torsion sur les OFs. Les résultats sont présentés en Figure 17.



FIGURE 17. (a) ÉNERGIES DES OFS DES [n]CPPS À Θ = 31°. (b) ÉNERGIES DES OFS DU [12]CPP EN FONCTION DE Θ .³⁹

On peut ainsi observer d'un côté que la courbure a un effet quasi nul sur la LUMO tandis qu'elle a un effet significatif sur la HOMO. De l'autre côté, on remarque que la torsion a un effet modéré sur la LUMO qui est encore plus faible sur la HOMO. Ainsi, la courbure des phényles semble être le contributeur principal du déplacement de la HOMO tandis que la torsion inter-phényle semble être le contributeur principal du déplacement de la LUMO.



FIGURE 18. REPRÉSENTATIONS DU **[8]CPP**, DE SES DENSITÉS ÉLECTRONIQUES DES OFS ET DES EFFETS DE COURBURE (ROUGE) ET DE TORSION (BLEU). CALCUL D'OPTIMISATION DE GÉOMÉTRIE EN B3LYP/6-31G(d), ISOVALUE 0.02.

Ces dépendances peuvent s'expliquer par la répartition des lobes sur la molécule (Figure 18). Dans l'exemple du **[8]CPP** (représentatif de la famille des **[n]CPPs**), on remarque que la LUMO est localisée sur les liens C-C inter-phényles, ce qui explique la dépendance de la LUMO à l'angle de torsion entre deux phényles. La HOMO est localisée uniquement sur les phényles, c'est donc elle qui subit principalement la déformation due à la courbure d'une unité phényle. De plus, les auteurs émettent l'hypothèse d'interactions antiliantes entre les lobes de phényles adjacents qui augmenteraient avec la courbure.

Jasti et son équipe se sont également penchés sur les effets de la courbure sur les propriétés des paraphénylènes, mais aussi sur ceux de la conjugaison cyclique elle-même.⁴² Dans cette étude théorique et expérimentale, les auteurs s'intéressent à quatre composés (voir Schéma 2) :

- le **[7]CPP**,
- deux macrocycles à sept phényles analogues au [7]CPP refermés
 - > par un pont alkyle d'un carbone (1),
 - par un pont alkyle six carbones (2),
- le [7]LPP décrit précédemment et rapporté par Rathore *et al.*⁴³ (3)



SCHÉMA 2. STRUCTURES OPTIMISÉES PAR DFT DES TROIS COMPOSÉS SYNTHÉTISÉS PAR JASTI ET REPRÉSENTATION DU HEPTA-PARA-PHÉNYLÈNE LINÉAIRE **3**.

L'idée, inspirée par les travaux de Bodwell sur des dérivés pyrénophanes,^{44,45} consiste dans le cas de **1** à rompre la conjugaison cyclique du **[7]CPP** tout en conservant la contrainte de cycle et donc les caractéristiques structurelles de l'anneau (torsion, courbure). Pour **2**, qui possède un lien alkyle plus long, la contrainte est relâchée. Cela a pour effet de réduire la courbure et d'augmenter la torsion par rapport à **1** tout en conservant sa longueur de conjugaison.

Avant de se concentrer sur les propriétés expérimentales de ces composés et des CPPs plus largement, penchons-nous sur l'aspect théorique de l'étude (cf. Figure 19).



FIGURE 19. CALCULS DFT DES ÉNERGIES DES OFS DU **[7]CPP**, DE **3**, ET DE MACROCYCLES HEPTAPHÉNYLES AVEC ATTACHE ALKYLE DE 1 À 20 CARBONES.⁴²

Les auteurs ont modélisé les quatre composés cités précédemment ainsi que tous les macrocycles à attache alkyle manquants pour obtenir une série avec la taille de la chaîne

incrémentant de 1 jusqu'à 20 carbones. Les niveaux énergétiques des OF ont alors été calculés par DFT et reportés.

La première tendance qu'on peut observer est l'écartement des niveaux HOMO/LUMO avec l'agrandissement de l'attache alkyle. Il s'agit de la même observation faite plus haut avec l'augmentation de la taille du CPP : la relaxation de la contrainte de cycle réduit la courbure des phényles et augmente la torsion inter-phényle ce qui a pour effet d'agrandir l'écart énergétique HOMO-LUMO. Cependant, ici la longueur du squelette π -conjugué de la molécule demeure inchangée. On s'affranchit donc de la potentielle contribution de la longueur de conjugaison en contraste avec l'étude en taille des CPPs.

La deuxième information à tirer de ce travail est l'influence du caractère cyclique de la conjugaison. En effet, Le **[7]CPP** et **1** disposent du même (taille, courbure, torsion) squelette π -conjugué mais celui-ci ne boucle pas sur lui-même dans **1** du fait de l'attache alkyle. On observe ainsi que la cyclisation de la conjugaison semble stabiliser fortement la LUMO et déstabiliser modérément la HOMO, résultant en la forte contraction de l'écart énergétique.

Les analyses électrochimiques (voltampérométrie cyclique) confirment les effets avancés par l'approche théorique (cf. Tableau 2) : la rupture de la conjugaison cyclique (passage du **[7]CPP** à **1**) cause une augmentation nette du potentiel d'oxydation (corrélé à la baisse de la HOMO) ainsi qu'une diminution significative du potentiel de réduction (corrélé à la hausse de la LUMO). La relaxation du macrocycle (réduction de la courbure par passage de **1** à **2**) provoque une augmentation supplémentaire du potentiel d'oxydation (stabilisation de la HOMO du fait de la diminution de la courbure) tandis qu'elle est sans effet sur le potentiel de réduction (diminution des angles de torsions négligeable sans influence sur la LUMO). Le potentiel d'oxydation rapporté pour **3** nous montre que l'effet se poursuit en passant sur un composé linéaire à contrainte de cycle nulle.

	E _{ox} ^a (V)	E _{red} ^a (V)
[7]CPP	0.47	-2.57
1	0.63	-2.74
2	0.71	-2.75
[7]LPP 3	1.00	-

TABLEAU 2. Potentiels d'oxydation et de réduction (vs Fc/Fc^+) des composés présentés Schéma 2.

^a potentiels de seuil, ^b potentiels de demi-vague.

De la même façon, la dépendance des niveaux énergétiques des OFs à la taille des **[n]CPPs** a été observée par voltampérométrie cyclique, surtout par la mesure des potentiels d'oxydation (Tableau 3). En fait, il existe peu de mesures de potentiels de réduction dans la littérature. À nouveau, on remarque la même tendance que celle discutée via les niveaux

énergétiques calculés théoriquement : augmentation du potentiel d'oxydation (baisse de la HOMO) avec l'augmentation de n (diminution de la courbure).

[n]CPP	E _{ox} (V)	
5 ^a *	0.25	
6 ^b *	0.44	
7 ^c	0.55	
8 ^d	0.59	
9 ^d	0.70	
10 ^d	0.74	
11 ^d	0.79	
12 ^d	0.83	
13 ^d	0.85	

TABLEAU 3. POTENTIELS DE DEMI-VAGUE D'OXYDATION DES [n]CPPS (VS Fc/Fc+).

^a Ref. ²⁰, ^b Ref. ¹⁷, ^c Ref. ⁴², ^d Ref. ¹⁵, *d'autres vagues ont été observées.

3.3) Photophysique des CPPs

Les premières analyses expérimentales des CPPs ont concerné leurs propriétés photophysiques, notamment l'absorbance et la fluorescence (Figure 20).^{2,15,39,42,46,47} Un condensé des données de la littérature se trouve Tableau 4. À nouveau, et comme nous allons le voir, les CPPs et les nano-anneaux de façon générale présentent des propriétés radicalement différentes vis-à-vis de leurs analogues linéaires.



FIGURE 20. SPECTRES D'ABSORPTION (TRAITS CONTINUS) ET SPECTRES DE FLUORESCENCE (TRAITS DISCONTINUS) DES [5]-[12]CPP.⁴²

La première caractéristique frappante est la similitude ($\lambda_{max} = 348-350$ nm) du spectre d'absorption sur toute la gamme de taille (cf. Tableau 4). On s'attendrait en effet, d'après l'évolution de l'écart énergétique, à un déplacement bathochrome de l'absorbance en réduisant n, à l'inverse du comportement des **[n]LPPs**. C'est Yamago qui a rapporté en premier, à l'aide de calculs TD-DFT, la rationalisation de ce phénomène.¹⁵ L'explication a par la suite été enrichie par l'équipe d'Itami.³⁹ La nature centrosymétrique des CPPs rend la transition HOMO→LUMO (vers l'état excité S₁) interdite par la règle de Laporte⁴⁸ car les niveaux HOMO/LUMO, localisés sur l'ensemble de l'anneau (voir Figure 21 sur l'exemple du **[12]CPP**), conservent cette symétrie. Expérimentalement, cela se traduit par une intensité de bande extrêmement faible qu'on peut observer en tant qu'épaulement vers les grandes longueurs d'onde du spectre (Figure 20 et λ_2 dans le Tableau 4). Cette intensité augmente légèrement pour les CPPs à n impair puisque la symétrie baisse d'ordre : la transition HOMO→LUMO est favorisée. Les **[n]CPPs** possèdent des couples de niveaux HOMO-1/HOMO-2 et LUMO+1/LUMO+2 respectivement dégénérés pour les n pairs (Figure 21) et quasi-dégénérés pour les n impairs. Par la suite, ils seront donc désignés sous les étiquettes HOMO-1 et LUMO+1. Contrairement au couple HOMO/LUMO, ces niveaux sont localisés sur une partie (aux deux côtés opposés) de l'anneau et non sur l'ensemble. Les transitions HOMO-1→LUMO (vers l'état excité S₂) et HOMO→LUMO+1 (vers l'état excité S₃) étant ainsi permises, c'est en fait celles-ci que la TD-DFT affiche comme responsables de la bande principale observée en absorbance.



FIGURE 21. DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE (GAUCHE) AVEC TRANSITIONS ET REPRÉSENTATION DES DENSITÉS DES OM (DROITE) DU **[12]CPP**. DFT ET TD-DFT EN B3LYP/6-31G(d).³⁹

L'évolution de l'énergie des niveaux HOMO-1 et LUMO+1 avec n est similaire à ce qu'on observe pour les HOMO/LUMO LPPs : elle est dirigée par l'effet de longueur de conjugaison, sa nature cyclique étant rompue. Ainsi, l'écart HOMO-1/LUMO+1 se réduit lorsque n augmente tandis que l'écart HOMO/LUMO augmente (Figure 22). L'énergie de la transition est conservée quelle que soit la taille du CPP, ce qui explique la non dépendance en taille du maximum d'absorption. La bande de faible intensité, attribuée à la transition HOMO \rightarrow LUMO interdite de symétrie, suit quant à elle une tendance compatible avec l'évolution de l'écart énergétique en fonction de n : décalage bathochrome lorsque la taille diminue.³⁹



FIGURE 22. DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE REPRÉSENTANT LES NIVEAUX HOMO/ LUMO, HOMO-1/LUMO+1 DES **[n]CPPs**. Calcul DFT en B3LYP/6-31G(d).⁴¹

Il est à noter que la faible structuration des bandes (même à basse température)⁴⁹, étonnante du fait de la rigidité apparente du système cyclique contraint par rapport au système linéaire d'un LPP, a été expliquée (de façon analogue au cas des LPPs) par le désordre torsionnel inter-phényle qui forme plusieurs conformères à l'état fondamental et induit donc un élargissement des bandes de transitions $S_0 \rightarrow S_{2-3}$.^{3,49}

n	Absorbance (nm)		ϵ [λ 1] (× 10 ⁴ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Fluorescence	RQf	τ (12)
	λ ₁ (max)	λ2	(× 10 L.moi .cm)	(nm)		(ns)
5 ^{a,b}	335	502	6.82 ^a /5.7 ^b	N/O	-	-
6 ^c	338	-	-	N/O	-	-
7	339°/ 340°	410 ^c / 408 ^e	6.58 ^e	592 ^c / 588 ^e	0.007 ^c / 0.006 ^e	-
8	338 ⁱ / 340 ^f	410*	3.42 ^f / 10 ^g	540 ^f / 533 ^h	0.1 ^h	17.6 ⁱ
9	339 ^I / 341 ^g / 340 ^{i,m}	395 ¹	12 ^g	499 ^g / 494 ^{i,k,I} / 500 ^m	0.38 ^h / 0.30 ⁱ / 0.73 ^l	10.6 ^{i,l} / 5.3 ^j
10	340 ^h / 341 ^g	-	13 ^g	474 ^g / 470 ⁱ	0.65 ^h / 0.46 ⁱ	6.6 ⁱ
11	339 ^h / 340 ^g	-	13 ^g	(437, 458) ⁱ / 460 ^g	0.73 ^h /0.52 ⁱ	3.8 ⁱ
12	338 ^{h,I} / 339 ^{g,m} / 340 ^k	378 ^ı	15.8 ¹ /14 ^g	(426, 450) ⁱ / 452 ^m	0.81 ^h /0.66 ⁱ / 0.89 ^l	2.7 ⁱ / 1.9 ^j / 2.2 ⁱ
13	337 ^g	-	16 ^g	(424 <i>,</i> 446) ⁱ	0.72 ⁱ	2.0 ⁱ
14	338 ¹	369 ¹	-	(418 <i>,</i> 443) ^ı	0.89 ¹	-
15	339 ¹	365 ¹	-	(416 <i>,</i> 440) ⁱ	0.90 ¹	-
16	339 ^{I,m} / 338 ^g	365 ¹	-	(415 <i>,</i> 438 ^m) ^I	0.88 ¹	-
18 ^k *	342	-	-	(415 <i>,</i> 435)	-	-

TABLEAU 4. CARACTÉRISTIQUES PHOTOPHYSIQUES PRINCIPALES DES [5]-[16] ET [18	CPP
--	-----

^a Ref. ¹⁹, ^b Ref. ²⁰, ^c Ref. ¹⁷, ^d Ref. ¹⁶, ^e Ref. ⁴², ^f Ref. ¹¹, ^g Ref. ¹⁵, ^h Ref. ⁴⁶, ^I Ref. ⁵⁰, ^j Ref. ⁴⁷, ^k Ref. ², ^I Ref. ³⁹, ^m Ref. ⁵¹, *données extraites de graphes.

Une dernière caractéristique notable des spectres d'absorption est l'augmentation du coefficient d'extinction molaire avec n, comme pour les LPPs (et la plupart composés

 π -conjugués linéaires). L'autre aspect frappant de l'étude photophysique concerne l'émission (Figure 20, Tableau 4). En effet, on note avec la diminution de n :

- une diminution drastique du rendement quantique,
- un décalage bathochrome de l'émission et donc l'augmentation du déplacement de Stokes,
- une perte de la structure vibronique, déjà faible sur les anneaux les plus grands.

Ces phénomènes s'avèrent plus complexes à rationaliser et plusieurs études plus ou moins complètes ont tenté, via l'outil théorique, de les appréhender.⁵⁰⁻⁵² Nous allons exposer le travail de Tretiak (en collaboration avec Jasti),⁴⁹ qui propose une explication claire de l'ensemble des caractéristiques photophysiques des CPPs à l'aide d'études TD-DFT et de simulations dynamiques d'état excité.



 $\label{eq:sigma} \begin{array}{l} \mbox{Figure 23. Densité (rouge : négative ; bleu : positive) orbitalaire de transition des états S_{1-3} et $S_{1'}$ pour less $[6]-,[9]-,[12]CPPs.49 \end{array}$

Comme nous l'avons vu, l'état S_1 est optiquement inactif du fait de sa violation des règles de sélection de Laporte. On peut visualiser cet effet clairement sur sa densité de transition (Figure 23). La densité de transition témoigne du changement de densité orbitalaire à travers la molécule à la transition de l'état fondamental vers un état excité donné (ici $S_0 \rightarrow S_1$). On peut en tirer un moment dipolaire de transition (Figure 24) : quasi-nul dans le cas de $S_0 \rightarrow S_1$. Les états excités actifs sont les états dégénérés S_2 et S_3 . Comme vu plus haut (Figure 21), leurs fonctions d'onde possèdent deux nodules des deux côtés opposés de l'anneau. La géométrie circulaire permet une superposition constructive des dipôles ce qui induit un moment dipolaire de transition fort (et par conséquent une grande force d'oscillateur). C'est cette caractéristique qui explique la très bonne absorbance des CPPs et l'augmentation du coefficient d'extinction molaire avec n : l'agrandissement du squelette π -conjugué accroit le moment dipolaire de transition.



Figure 24. Représentation des dipôles de transition des états S_{1-3} et $S_{1'}$ pour le **[12]CPP**.⁴⁹

D'après la règle de Kasha,⁵³ la luminescence observable est issue de la transition de l'état excité de plus basse énergie vers le niveau fondamental. Les auteurs ont montré que les états S_2 et S_3 se réarrangent par couplage vibronique (à l'échelle de la femto seconde, soit bien plus rapidement que la fluorescence observée, de l'ordre de la nanoseconde) pour se convertir en un état excité de plus basse énergie S_1 (cf. Figure 23). Pour $n \ge 8$ à l'état S_1 , la délocalisation n'est pas complète du fait d'un aplanissement partiel (sur environ cinq unités phényles) de l'anneau à la géométrie de l'état excité qui permet le piégage de la fonction d'onde (Figure 23, **[9]CPP** et **[12]CPP**). Cette localisation induit un moment dipolaire de transition très fort (Figure 24) qui, la transition $S_1 \rightarrow S_0$ rendue possible, explique les hautes valeurs de rendement quantique pour les grands CPPs. Pour $n \le 7$, en l'absence d'aplanissement (due à la contrainte de cycle supérieure), le piégeage de la fonction d'onde n'a pas lieu : la délocalisation de S1' est complète ce qui induit une chute du moment dipolaire de transition et donc du rendement quantique (Figure 23, **[6]CPP**).

Le décalage bathochrome de l'émission en diminuant n est expliqué par la stabilisation du niveau S1' (donc réduction de l'écart énergétique $S_{1'}S_0$) par l'augmentation de la conjugaison (meilleure délocalisation) du fait, comme discuté plus haut par rapport au déplacement des niveaux HOMO/LUMO :

- de l'augmentation de la courbure des phényles,
- de la réduction des angles de torsion inter-phényle,
- de l'apparition d'interactions orbitalaires à travers l'espace.

L'absence (pour $n \le 9$) ou la faible présence (pour $n \ge 10$) de structures vibroniques dans les spectres de fluorescence expérimentaux, ainsi que seulement une légère résolution de ces dernières à 77 K pour $n \ge 10$, est attribuée par les auteurs à un fort taux de couplage vibrationnel (plus fort que pour les LPPs). La courbure supérieure dans les petits CPPs a pour effet d'augmenter ce couplage vibrationnel et le nombre de modes vibrationnels couplés, ce qui contribue à l'élargissement du pic de transition $S_{i} \rightarrow S_0$ par rapport aux grands CPPs.

Avec ces éléments, nous pouvons nous repencher sur la partie photophysique de l'étude expérimentale de Jasti sur les dérivés heptaphénylènes (Figure 25).⁴² Les observations sont analogues à celles de l'étude en taille des CPPs.

Ainsi, le passage de [7]CPP à 1 induit :

- un décalage hypsochrome (Δ_λ = 19 nm) de la bande d'absorption [HOMO-1→LUMO
 / HOMO→LUMO+1] avec diminution de son intensité,
- un décalage hypsochrome (Δ_λ = 18 nm) de la bande d'absorption [HOMO→LUMO] avec augmentation de son intensité,
- un décalage hypsochrome de la fluorescence ($\Delta_{\lambda} = 86$ nm) avec une forte augmentation du rendement quantique.



Figure 25. Résumé des études photophysiques des dérivés heptaphénylènes. L'absorbance est en traits pleins et la fluorescence en traits hachurés. Les spectres de 3 ont été superposés aux spectres originels publiés.

On comprend donc que la rupture de la cyclicité de la conjugaison induit :

- un écartement des niveaux énergétiques peuplés et non peuplés,
- une baisse de la symétrie qui va réduire le moment dipolaire de transition de S₀→S₂₋₃ et augmenter le moment dipolaire de transition de S₀→S₁,
- une augmentation de l'énergie du niveau S₁ et un piégeage de la fonction d'onde qui va augmenter le moment dipolaire de la transition S₁→S₀.

Les passages de **1** à **2**, puis de **2** à **3** nous montrent que la réduction de la contrainte de cycle va :

réduire davantage la symétrie et favoriser la transition HOMO→LUMO (unique transition dans le cas de 3) par rapport à la transition HOMO-1→LUMO / HOMO→LUMO+1 (disparition de λ_{ABS1} en faveur de λ_{ABS2}),

- augmenter l'écart énergétique entre les niveaux peuplés et non peuplés et donc décaler l'absorption vers les petites longueurs d'onde,
- favoriser la transition $S_1 \rightarrow S_0$ et réduire le couplage vibronique, soit réduire le déplacement de Stokes (moins de réorganisation à l'état S_1 par rapport à S_0), et augmenter le rendement quantique ainsi que structurer la fluorescence.

3.4) Autres propriétés

Nous nous proposons de terminer cette revue des caractéristiques des [n]CPPs par celles non directement reliées aux propriétés électroniques.



FIGURE 26. SPECTRES RMN DES **[5]-[12]CPP**: (A) ¹H, (B) ¹³C DU C_{ORTHO}, (C) ¹³C DU C_{IPSO}.⁴¹



FIGURE 27. FIGURE D'EMPILEMENT DES **[5]-[12]CPP**: (a) VUE DE CÔTÉ DES DIFFÉRENDS MODES, VUE DE DESSUS (b) ET VUE DES INTERACTIONS PROCHES (c) DES **[6]CPP** ET **[8]CPP**.⁴¹

Ainsi, les **[n]CPPs** ont bien sûr été caractérisés par spectrométrie RMN (Figure 26). Ces derniers ne montrent qu'un seul signal proton ce qui signifie que chaque proton d'un CPP a le même environnement.² Cet effet est attribué aux forts mouvements (tremblements, basculements) subis par les anneaux. La barrière d'activation de cette agitation a été calculée à seulement 3.7 kcal/mol pour le **[12]CPP**. De la même façon, tous les carbones *ortho* et les carbones *ipso* (Figure 28) sont équivalents.



FIGURE 28. REPRÉSENTATION DES CARBONES ORTHO ET IPSO DANS UN CPP.

Le signal des C_{ipso} se blinde lorsque n diminue, ce qui est attribué à sa pyramidalisation (déformation de la géométrie trigonale plan vers une géométrie tétraédrique) croissante avec la contrainte de cycle.⁴¹ Hormis pour les **[5]-[7]CPP** (dont nous discuterons juste après), le signal ¹H des protons se retrouve décalé vers les petits déplacements chimiques lorsque n diminue. Cet effet est attribué aux courants de cycle locaux diatropiques des phényles (aromatiques) qui créent une zone de blindage à l'intérieur de l'anneau et selon son plan (Figure 29, gauche), au plus fort en son centre.²⁵ Lorsque la taille du CPP diminue, les protons se rapprochent du centre et de sa zone de blindage. En revanche, les [5]-[7]CPP suivent la tendance inverse : le signal ¹H est déblindé avec la diminution de n. Cela s'explique par l'apparition d'un courant macrocyclique paratropique à partir du [7]CPP, de plus en plus fort avec la diminution de la taille. (Figure 29, droite). Ce courant génère une zone de déblindage selon l'axe perpendiculaire au plan de l'anneau, qui vient déplacer le signal ¹H vers les grands déplacements chimiques. Le signal ¹³C des Cortho présente le comportement exactement inverse du signal ¹H, ce qui témoigne des transferts de densité électroniques corollaires aux effets discutés : des Cortho vers les protons lorsqu'ils subissent le courant diatropique et des protons vers les Cortho lorsqu'ils subissent le courant paratropique.



FIGURE 29. GAUCHE : REPRÉSENTATION DE 8 BENZÈNES PLACÉS SELON UN CERCLE DE 20 NM DE DIAMÈTRE (ANALOGUE AU **[8]CPP**) ET LEURS COURANTS DE CYCLE DIATROPIQUES (ROUGE) ET PARATROPIQUES (VERT). DROITE : REPRÉSENTATION DU COURANT DE CYCLE LOCAL DIATROPIQUE (ROUGE) ET DU COURANT MACROCYCLIQUE PARATROPIQUE (VERT) DU **5[CPP]**.²⁵

Les CPPs ont aussi été étudiés par DRX sur monocristaux.^{11,13,14,17,20,54-56} Cela a permis de confirmer leurs caractéristiques structurelles (torsion, courbure), en accord avec les valeurs tirées des modélisations théoriques. De plus, il a été montré que même dans le **[5]CPP** (angle ω le plus fort), le caractère benzènoïde des phényles est conservé du fait des longueurs de liaisons C-C similaires. Enfin, ces études cristallographiques ont permis d'établir les différents systèmes d'empilement à l'état solide (Figure 27). Ceux-ci peuvent s'avérer intéressants dans la perspective d'utiliser ces composés pour des applications électroniques, notamment pour le transport de charges. Ainsi, les CPPs présentent des empilements en motif à chevron (particulièrement dense pour le cas du **[5]CPP**) sauf **[6]CPP** qui présente un empilement parfaitement tubulaire. Tous présentent d'importantes interactions intermoléculaires. Cependant, il est important de noter que les conditions de cristallisation influent grandement sur les empilements observés, qui peuvent être multiples pour un même CPP. ⁵⁷

II. CPPs pontés

1) Introduction

1.1)Contexte

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux exemples de CPPs à ponts carbones parus dans la littérature. En effet, il paraît intéressant de combiner les propriétés particulières des nano-anneaux avec des briques essentielles de l'électronique organique telles que le fluorène. C'est sur cette thématique que notre équipe s'est lancée en 2015, avec l'espoir de mettre son expertise au profit de la synthèse et l'étude de nouveaux nano-anneaux.



FIGURE 30. PASSAGE D'UN [n]CPP À SON [n/2]CPF CORRESPONDANT.

Ainsi, en ajoutant à un **[n]CPP** un pont méthylène entre deux phényles, toutes les deux unités, on obtient un cycloparafluorène (CPF) à n/2 unités fluorènes (**[n/2]CPF**, Figure 30). Au vu de l'influence de la liberté torsionnelle inter-phényle sur les propriétés dans un CPP, il semble pertinent de s'intéresser à l'effet du pont méthylène, qui vient aplanir les biphényles et empêcher leur rotation inter-phényle. De plus, l'introduction des ponts méthylènes vient diminuer le degré de symétrie d'un CPP. Dans les exemples que nous allons présenter, les protons du pont méthylène sont remplacés par des chaînes alkyles.

1.2) Historique

Lorsque nous avons initié nos travaux sur cette thématique en octobre 2015, il n'existait aucun exemple de CPP ponté dans la littérature. Nos premières tentatives de synthèse de CPFs se sont orientées vers l'utilisation de la méthode de Yamago pour former le **[8]CPP**, mettant en jeu un intermédiaire tetraplatine cyclique (cf. Figure 9), en remplaçant le synthon biphényle de départ par un fluorène substitué par des chaînes alkyles (afin d'améliorer la solubilité des intermédiaires). Mais c'est l'équipe de Yamago lui-même qui publie en novembre 2015 les premiers exemples de CPF, selon une méthode semblable :²³ deux anneaux avec les ponts substitués par des chaînes méthyles (Schéma 3), à trois (**[3]CP-diMe-F**) et quatre unités (**[4]CP-diMe-F**). Un mois plus tard, l'équipe de Huang publie un autre exemple de [4]CPF, cette-fois ci avec des chaînes propyles (Schéma 3, (**[4]CP-diPr-F**), toujours grâce à la même approche synthétique.²⁴ Ces publications, quasi-concomitantes, témoignent d'un intérêt certain de la communauté scientifique pour ces composés ainsi que d'une concurrence internationale. En 2017, l'équipe de Wang présente la synthèse et l'étude d'un anneau à trois unités dihydroindénofluorénone (Schéma 3, **[3]CIFO**).³⁸



Schéma 3. Structures des trois exemples de la littérature de cyclofluorènes.

Depuis ces travaux, il n'y a eu (à notre connaissance) aucune nouvelle contribution concernant des nano-anneaux dérivés du fluorène. Nous verrons dans le chapitre 5, que ces composés restent difficiles d'accès, malgré les efforts fournis, ce qui peut expliquer leur rareté dans la littérature.

Nous allons nous intéresser plus en détail aux contributions citées. La présence d'un hétéroatome ayant un fort impact sur les propriétés, nous allons mettre de côté le **[3]CIFO** nous concentrer uniquement sur les trois anneaux à base de fluorène aux ponts alkyles.

2) Les [n]CPFs

Nous avons choisi la nomenclature suivante pour désigner ces familles de composés : [n]CPF pour cycloparafluorène à n unités. On précise également la nature des chaînes alkyles portées par les ponts, par exemple [n]C-diMe-F pour les [n]CPFs à chaînes méthyles. Cette notation sera utilisée dans le chapitre 5 pour discuter des composés que nous avons préparés.



FIGURE 31. STRUCTURES DES **[3]-[4]C-DIME-F** ET DU **[4]C-DIPr-F** OPTIMISÉES^{23,24} EN DFT (B3LYP/6-31G(d)) ET LEURS CONTRAINTES DE CYCLE.

Les nano-anneaux de fluorènes possèdent des contraintes de cycle proches de leurs analogues CPPs non pontés (Figure 31). En comparaison, le **[6]CPP** (analogue des **[3]CPFs**) présente une contrainte de 96 kcal/mol et le **[8]CPP** (analogue des **[4]CPFs**) présente une contrainte de 72.2 kcal/mol. Ainsi, de façon surprenante, la rigidification apportée par le pont ne semble pas contribuer significativement à l'augmentation de la tension de cycle. En revanche, on note une augmentation importante de celle-ci en passant de **[4]CP-diMe-F** (69.8 kcal/mol) à **[4]CP-diPr-F** (80.0 kcal/mol), sans doute provoquée par la gêne stérique induite par les chaînes propyles.

Nous allons d'abord nous attacher à décrire la synthèse de ces trois composés, basée sur l'approche développée par Yamago, reposant sur la formation d'un intermédiaire à complexe de platine. Ensuite, nous nous intéresserons rapidement aux propriétés rapportées par les auteurs.





FIGURE 32. VOIES SYNTHÉTIQUES D'ACCÈS AUX [3]CP-DIME-F ET [4]CP-DIME-F PAR YAMAGO ET AL.²³

Alors que nos propres travaux étaient déjà engagés, Yamago et son équipe ont été les premiers (avec une avance de quelques semaines par rapport à Huang et son équipe) à publier la synthèse d'un CPF. Dans leur article, les auteurs expliquent avoir appliqué des conditions synthétiques similaires à celle du **[8]CPP**¹¹ à un synthon de départ fluorène diméthyle distannylé **FdiMe-2Sn** (Figure 32, voie **A**). Cependant, au lieu du complexe tetraplatine carré attendu, ils rapportent la formation majoritaire d'un intermédiaire triplatine triangulaire (avec cependant des angles C-Pt-C toujours proches d'un angle *cis* d'un platine plan carré : entre 82 et 86°) identifié par RMN et DRX. Après un échange de ligand et une oxydation au dibrome, ils observent l'élimination réductrice des platines pour former deux rotamères du **[3]CP-diMe-F** : *anti* (36 %) et *syn* (64 %) avec un rendement total de 6 % à partir de **FdiMe-2Sn**. L'isomère *anti* ayant été trouvé le plus stable thermodynamiquement par calcul DFT et l'isomérisation s'avérant impossible, les auteurs font l'hypothèse d'un contrôle cinétique de cette étape.

En changeant le ligand de départ (Figure 32, voie **B**), les auteurs rapportent la formation majoritaire d'un composé insoluble. Ce dernier, sans être isolé, subit un traitement au dppf puis une oxydation au dibrome pour finalement former le **[4]CP-diMe-F** avec un rendement total de 27 %. Les auteurs rapportent la formation exclusive d'un seul des quatre

différents rotamères théoriques ($\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\alpha\beta$, $\alpha\alpha\beta\beta$, $\alpha\beta\alpha\beta$) : le rotamère alterné $\alpha\beta\alpha\beta$ (le plus stable d'après le calcul).

En conclusion, Yamago et son équipe ont montré qu'il est possible d'exercer un contrôle sur la formation de l'intermédiaire platine par le choix du ligand du complexe réactif de départ. Ainsi, ils ont pu synthétiser sélectivement deux CPFs à trois et quatre unités. Cependant, l'utilisation de chromatographie sur gel perméable à recyclage comme technique de purification réduit l'accessibilité à ces voies de synthèses.



FIGURE 33. VOIE SYNTHÉTIQUE D'ACCÈS AUX [4]CP-DIME-F ET [4]LP-DIME-F PAR HUANG ET AL.²⁴

L'équipe de Huang, pour sa part, s'inspire d'une stratégie développée par Isobe et ses collaborateurs (Figure 33),^{32,33} elle-même basée sur la méthode originelle de Yamago (formation d'un complexe tetraplatine intermédiaire suivi d'une élimination réductrice).¹¹ Ainsi, le synthon de départ (**FdiPr-2Bpin**) est un dérivé d'ester boronique, et non un dérivé stannylé, au pont substitué par des chaînes propyles. Les dérivés du bore offrent les avantages, vis-à-vis de leurs analogues dérivés d'étain, d'être plus stables et moins toxiques. En présence de fluorure de césium et de Pt(cod)Cl₂ dans du THF à reflux, **FdiPr-2Bpin** subit une transmétallation pour former l'intermédiaire tetraplatine correspondant, insoluble. Un excès de triphénylphosphine lui est alors ajouté, sans autre traitement préalable, dans du toluène à 100 °C. Les auteurs rapportent que cette étape d'élimination réductrice mène au cyclofluorène **[4]CP-diPr-F** ainsi qu'à son analogue linéaire, **[4]LP-diPr-F**, avec des rendements totaux

respectifs de 14 % et 25 %. Cependant, les rendements calculés à partir des masses extraites des méthodes expérimentales de l'article donnent des rendements de 7 % et 6 % pour les **[4]CP-diPr-F** et **[4]LP-diPr-F**, respectivement.

Pour résumer, Huang et son équipe ont présenté une synthèse d'un CPF encore plus concise que celle de Yamago (pas d'étape d'échange de ligand), avec un rendement total certes plus faible, mais qui donne en plus accès à son analogue linéaire. De plus, la technique de purification utilisée est une classique et très accessible chromatographie sur gel de silice.

En plus de leurs synthèses, les équipes de Yamago et Huang ont rapporté quelques propriétés des CPFs présentés, mais sans réel effort de rationalisation. Nous n'allons présenter qu'un bref bilan de ces résultats dans la section suivante. En effet, un certain nombre d'éléments seront discutés dans le chapitre suivant, dans lequel nous présenterons une analyse comparative des propriétés de nos composés avec ceux que nous venons de présenter.

2.2) Propriétés

Les articles de Yamago et de Huang présentent des études théorique (DFT + TD-DFT), électrochimique et photophysique.

Nous nous intéressons dans un premier temps aux niveaux énergétiques des OFs obtenus par calculs DFT (B3LYP/631-G(d)). Yamago et son équipe ont compilé les valeurs (avec quelques erreurs, corrigées ici) de leurs CPFs aux côtés de leurs analogues LPF (linéaires), CPPs (sans ponts), LPP (linéaires sans ponts). La nomenclature utilisée est définie au chapitre 1. Nous avons rapporté ces valeurs, aux côtés de celles fournies par Huang pour le **[4]CP-diPr-F**, sous forme de diagramme énergétique (Figure 34).



FIGURE 34. DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE REPRÉSENTANT LES NIVEAUX DES OFS (LUMO EN BLEU, HOMO EN VERT).

À la lecture de ce diagramme, on peut relever différentes informations en fonction des composés comparés. Ainsi, on remarque :

- des niveaux identiques pour les deux [4]CPFs, illustrant la non influence de la nature des chaînes alkyles ;
- une contraction de l'écart HOMO-LUMO en passant d'un [4]LPF à un [3]LPF, soit la tendance générale observée chez les CPPs avec n qui diminue (augmentation de la courbure et baisse de la torsion), et l'inverse de la tendance observée chez les LPPs et LPFs);
- une contraction de l'écart HOMO-LUMO en passant des LPFs aux CPFs, de façon analogues aux LPPs vers CPPs (augmentation de la courbure et conjugaison cyclique);
- une hausse de la HOMO en passant des CPPs aux LPPs correspondants et une LUMO qui varie peu, de façon analogue au passage des LPPs aux LPFs.
- une contraction de l'écart HOMO-LUMO du [3]CP-diMe-F syn par rapport à son isomère anti.

Yamago et Huang ont chacun réalisé des mesures de voltampérométrie cyclique (VC) de leurs composés. Les valeurs de potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}) sont rapportées Tableau 5. Ainsi, Yamago rapporte deux vagues d'oxydation réversibles et une vague de réduction non réversible pour chacun des **[3]CP-diMe-Fs**, et une unique vague d'oxydation réversible pour le **[4]CP-diMe-F**. Huang rapporte une vague d'oxydation réversible et une vague de réduction non réversible pour le **[4]LP-diMe-F**.

	E _{ox} (V)	E _{red} (V)
[3]CP-diMe-F syn	0.19, 0.39 ^a	-1.71 ^b
[3]CP-diMe-F anti	0.22, 0.42 ^a	-1.77 ^b
[4]CP-diMe-F ^a	0.45	-
[4]CP-diPr-F ^c	0.61	-2.38
[4]LP-diPr-F ^c	0.88	-

TABLEAU 5. POTENTIELS D'OXYDATION ET DE RÉDUCTION (VS Fc/Fc⁺) ISSUS DES EXPÉRIENCES DE VC.^{23,24}

Bu₄NPF₆ 0.1M

^a dans le 1,1,2,2-tetrachloroethane, ^b dans le THF, ^c dans le DCM.

Les mesures ayant été réalisées dans des conditions différentes, on se contente de comparer les valeurs au sein d'un même article. Ainsi, on constate une réduction de E_{ox} en passant du **[4]CP-diMe-F** aux **[3]CP-diMe-Fs**, signant une hausse de la HOMO (ce qui corrobore le calcul). De plus, on remarque une légère baisse du E_{ox} et une légère hausse du E_{red} pour le **[3]CP-diMe-F** syn par rapport à son isomère *anti*, illustrant une contraction de l'écart

HOMO-LUMO comme affichée par le calcul. Enfin, on remarque une baisse du potentiel d'oxydation en passant du **[4]LP-diPr-F** au **[4]CP-diPr-F**, illustrant ici aussi une hausse de la HOMO donnée par le calcul.

Yamago et Huang ont également étudié leurs composés en spectrométrie d'absorption et d'émission (Figure 35). Les mesures ont été effectuées dans des solvants différents mais nous savons, à la lecture de la littérature et par nos propres travaux, que les propriétés photophysiques sont quasi-indépendantes (on observe seulement des décalages de 1 à 3 nm) du solvant. Huang présente également des mesures en film minces. Nous en discuterons plus en détail, ainsi que des propriétés du **[4]LPF**, dans le chapitre 5. Nous avons compilé les données issues de ces études concernant les CPFs aux côtés de celles des CPP correspondants (**[6]CPP** et **[8]CPP**) dans le Tableau 6.



FIGURE 35. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION COMBINÉS DES **[3]CP-DIMe-Fs** et **[4]CP-DIMe-Fs** (droite, Chloroforme)²³ et des **[4]CP-DiPr-F** et **[4]LP-DiMe-F** (droite, THF)²⁴.

En absorption, on observe pour tous les CPFs (de façon analogue aux CPPs) une même bande principale située vers 350 nm et un épaulement (attribué à la transition HOMO→LUMO interdite par symétrie) vers 400 nm. Ainsi, on note un léger décalage bathochrome de l'absorption des CPFs (~ 350 nm) par rapport aux CPPs (~ 340 nm), certainement corrélé au rétrécissement de l'écart énergétique montré par le calcul et par l'électrochimie.

Les **[3]CP-diMe-Fs** ne présentent pas de luminescence, à l'instar de leur analogue non ponté **[6]CPP** (cf. I.3.2). On observe une forte similitude en émission entre les **[4]CP-diMe-F** et **[4]CP-diPr-F** : des bandes au mêmes profil et maxima (514 et 512 nm) ainsi que des RQf semblables (32 % et 45 %). Il semblerait donc que la nature de la chaîne portée par les ponts des CPFs n'ait pas d'influence sur les propriétés, comme le calcul l'indique et comme c'est le cas pour des LPFs (cf. chapitre 1). Nous verrons dans le chapitre 5 que le cas des CPFs s'avère en réalité plus complexe. Le déplacement de Stokes des **[4]CPFs** (163 - 164 nm) est plus faible que celui du **[8]CPP** (200 nm). Cela indique une réorganisation à l'état excité plus faible, certainement du fait de la liberté torsionnelle limitée par les ponts des **CPFs**. Par ailleurs, le RQ_f des **[4]CPFs** est bien supérieur à celui du **[8]CPP** qui est quasi-nul. On peut donc faire l'hypothèse du meilleur piégeage de la fonction d'onde de S_{1'} dans les **[4]CPFs** par rapport au **[8]CPP**, possiblement du fait de l'aplanissement conféré par les ponts.

	λ _{ABS} [nm]	λ _{εм} [nm]	RQ _f
[3]CP-diMe-F <i>anti</i> ª	355	N/O	-
[3]CP-diMe-F <i>syn</i> ª	342	N/O	-
[6]CPP ^b	338	N/O	-
[4]CP-diMe-F ^a	350	514	0.32
[4]CP-diPr-F ^c	349, 398	512	0.45
[8]CPP ^c	340, 410	540	0.08

TABLEAU 6. DONNÉES ISSUES DES ÉTUDES PHOTOPHYSIQUES.

^a dans le chloroforme, ^b dans le dichlorométhane, ^c dans le THF, N/O = non observé.
Bibliographie du chapitre

(1) Parekh, V. C.; Guha, P. C. J. Indian Chem. Soc. **1934**, *11*, 95.

(2) Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130,

17646.

- (3) Segawa, Y.; Omachi, H.; Itami, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2262.
- (4) Ting-Man, W. D.; S., M. C. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 1976, 14, 1637.
- (5) Yaghi, O. M.; Li, H.; Groy, T. L. Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. **1997**, 453.
- (6) Friederich, R.; Nieger, M.; Vögtle, F. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1723.
- (7) Miyahara, Y.; Inazu, T.; Yoshino, T. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5277.
- (8) Steinberg, B. D.; Scott, L. T. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 5400.
- (9) Omachi, H.; Nakayama, T.; Takahashi, E.; Segawa, Y.; Itami, K. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 572.
- (10) Hiroko, T.; Haruka, O.; Yosuke, Y.; Jean, B.; Kenichiro, I. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48,

6112.

- (11) Shigeru, Y.; Yoshiki, W.; Takahiro, I. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 757.
- (12) Haruka, O.; Sanae, M.; Yasutomo, S.; Kenichiro, I. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 10202.
- (13) Yasutomo, S.; Shinpei, M.; Haruka, O.; Sanae, M.; Petr, Š.; Takahiro, S.; Norihiro, T.;

Kenichiro, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3244.

- (14) Yasutomo, S.; Petr, Š.; Sanae, M.; Haruka, O.; Kenichiro, I. Chem. Lett. 2011, 40, 423.
- (15) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. J. Am. Chem. Soc. 2011,

133, 8354.

- (16) Sisto, T. J.; Golder, M. R.; Hirst, E. S.; Jasti, R. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 15800.
- (17) Jianlong, X.; Ramesh, J. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 2474.
- (18) Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 621.
- (19) Kayahara, E.; Patel, V. K.; Yamago, S. J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 2284.
- (20) Evans, P. J.; Darzi, E. R.; Jasti, R. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 404.

(21) Quernheim, M.; Golling, F. E.; Zhang, W.; Wagner, M.; Räder, H.-J.; Nishiuchi, T.; Müllen, K. *Angew. Chem Int. Ed.* **2015**, *54*, 10341.

(22) Golling, F. E.; Quernheim, M.; Wagner, M.; Nishiuchi, T.; Müllen, K. Angew. Chem Int. Ed. 2014, 53, 1525.

(23) Kayahara, E.; Qu, R.; Kojima, M.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18939.

(24) Liu, Y.-Y.; Lin, J.-Y.; Bo, Y.-F.; Xie, L.-H.; Yi, M.-D.; Zhang, X.-W.; Zhang, H.-M.; Loh, T.-P.; Huang, W. Org. Lett. **2016**, *18*, 172.

(25) Kuroda, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3356.

(26) Chen, Q.; Trinh, M. T.; Paley, D. W.; Preefer, M. B.; Zhu, H.; Fowler, B. S.; Zhu, X. Y.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc* **2015**, 12282.

(27) Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yasuda, N.; Suzuki, T.; Yamago, S. *Angew. Chem Int. Ed.* **2014**, *53*, 6430.

- (28) Sun, Z.; Sarkar, P.; Suenaga, T.; Sato, S.; Isobe, H. *Angew. Chem Int. Ed.* **2015**, *54*, 12800.
- (29) Yagi, A.; Segawa, Y.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 2962.
- (30) Li, S.; Huang, C.; Thakellapalli, H.; Farajidizaji, B.; Popp, B. V.; Petersen, J. L.; Wang, K. K. *Org. Lett.* **2016**.

(31) Okada, K.; Yagi, A.; Segawa, Y.; Itami, K. Chem. Sci. 2017, 8, 661.

(32) Hitosugi, S.; Yamasaki, T.; Isobe, H. J. Am. Chem. Soc 2012, 134, 12442.

(33) Hitosugi, S.; Nakanishi, W.; Yamasaki, T.; Isobe, H. Nat Commun 2011, 2, 492.

(34) Matsuno, T.; Kamata, S.; Hitosugi, S.; Isobe, H. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3179.

(35) Jiang, H.-W.; Tanaka, T.; Kim, T.; Sung, Y. M.; Mori, H.; Kim, D.; Osuka, A. Angew. Chem Int. Ed. **2015**, 15197.

(36) Jiang, H.-W.; Tanaka, T.; Mori, H.; Park, K. H.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc* **2015**, *137*, 2219.

(37) Lu, D.; Zhuang, G.; Wu, H.; Wang, S.; Yang, S.; Du, P. Angew. Chem Int. Ed. **2016**, n/a.

(38) Li, S.; Aljhdli, M.; Thakellapalli, H.; Farajidizaji, B.; Zhang, Y.; Akhmedov, N. G.; Milsmann, C.; Popp, B. V.; Wang, K. K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4078.

(39) Segawa, Y.; Fukazawa, A.; Matsuura, S.; Omachi, H.; Yamaguchi, S.; Irle, S.; Itami, K. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5979.

(40) Martin, R. E.; Diederich, F. Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 1350.

(41) Darzi, E. R.; Jasti, R. Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 6401.

(42) Li, P.; Sisto, T. J.; Darzi, E. R.; Jasti, R. Org. Lett. **2014**, *16*, 182.

(43) Banerjee, M.; Shukla, R.; Rathore, R. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1780.

(44) Merner, B. L.; Dawe, L. N.; Bodwell, G. J. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 5487.

(45) Merner, B. L.; Unikela, K. S.; Dawe, L. N.; Thompson, D. W.; Bodwell, G. J. Chem.

Commun. **2013**, *49*, 5930.

(46) Darzi, E. R.; Sisto, T. J.; Jasti, R. J. Org. Chem. 2012, 77, 6624.

(47) Hines, D. A.; Darzi, E. R.; Jasti, R.; Kamat, P. V. J. Phys. Chem. A **2014**, 118, 1595.

(48) Laporte, O.; Meggers, W. F. J. Opt. Soc. Am. 1925, 11, 459.

(49) Adamska, L.; Nayyar, I.; Chen, H.; Swan, A. K.; Oldani, N.; Fernandez-Alberti, S.; Golder,

M. R.; Jasti, R.; Doorn, S. K.; Tretiak, S. Nano Lett. 2014, 14, 6539.

(50) Fujitsuka, M.; Cho, D. W.; Iwamoto, T.; Yamago, S.; Majima, T. *PCCP* **2012**, *14*, 14585.

(51) Nishihara, T.; Segawa, Y.; Itami, K.; Kanemitsu, Y. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 3125.

(52) Reddy, V. S.; Camacho, C.; Xia, J.; Jasti, R.; Irle, S. J. Chem. Theory Comput. 2014, 10,

4025.

- (53) Kasha, M. Discuss. Faraday Soc. **1950**, *9*, 14.
- (54) Xia, J.; Bacon, J. W.; Jasti, R. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3018.
- (55) Kayahara, E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3284.
- (56) Sibbel, F.; Matsui, K.; Segawa, Y.; Studer, A.; Itami, K. Chem. Commun. 2014, 50, 954.
- (57) Fukushima, T.; Sakamoto, H.; Tanaka, K.; Hijikata, Y.; Irle, S.; Itami, K. Chem. Lett. 2017,

46, 855.

- CHAPITRE 5 -ÉTUDE DE NANO-ANNEAUX DE FLUORÈNES

Dans le chapitre précédent, après avoir introduit le domaine des nano-anneaux moléculaires à travers un historique des cycloparaphénylènes (CPPs), nous avons présenté les propriétés de ces objets ainsi que les outils conceptuels qui permettent de les aborder. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux deux exemples de cycloparafluorènes (CPFs), analogues pontés des CPPs, issus de la littérature : des CPFs à quatre unités fluorènes aux ponts substitués par des chaines méthyles (**[4]CP-diMe-F**) et propyles (**[4]CP-diPr-F**). Dans ce chapitre nous allons aborder nos propres travaux concernant des dérivés CPFs, représentant la première contribution de l'équipe dans le domaine.

En première partie, nous nous intéresserons à l'étude d'un nouvel exemple de [4]CPF aux ponts substitués par des chaînes éthyles : le **[4]CP-diEt-F**. Nous nous pencherons en détail sur ses relations structure-propriétés pour finalement mettre en lumière ses spécificités photophysiques par rapport à son analogue linéaire, le **[4]LP-diEt-F**.

Après avoir relevé une singularité dans le **[4]CP-diEt-F** vis-à-vis des deux [4]CPFs publiés, nous présenterons en seconde partie une étude concernant l'influence de la taille de la chaîne alkyle chez les CPFs. Nous montrerons qu'elle joue un rôle au niveau de la synthèse, son allongement donnant accès par la même réaction à des [4]CPFs mais aussi à des [5]CPFs. Ensuite, nous aborderons une comparaison de tous les [4]CPFs afin de rationaliser l'effet de la chaîne sur les propriétés. Finalement, nous présenterons les résultats de notre étude préliminaire des [5]CPFs synthétisés.

TABLE DES MATIÈRES

I.	Étude	e d'un nouveau [4]CPF 246
	1) S	Synthèse 246
	1.1)	Méthode employée 246
	1.2)	Observations247
	2) 8	Spectroscopie RMN 249
	2.1)	Zone aromatique 249
	2.2)	Étude en température 250
	2.3)	Zone aliphatique251
	3) É	Étude de la structure de DRX253
	3.1)	Structure obtenue253
	3.2)	Paramètres structurels254
	4) N	Modélisation moléculaire256
	4.1)	Contrainte de cycle256
	4.2)	Barrière d'énergie de renversement256
	4.3)	Rationalisation des effets de blindage257
	5) Í	Électrochimie259
	5.1)	Oxydation259
	5.2)	Réduction259
	5.3)	Conclusion 260
	6) I	Photophysique261
	6.1)	Étude en solution261

6.2)	Étude en films minces 263
6.3)	Solvatochromisme 264
II. Étu	de de l'influence de la taille de la chaîne265
1) S	ynthèse265
1.1)	Méthode employée265
1.2)	Purification
2) C	comparaison des [4]CPFs 269
2.1)	Spectroscopie RMN 269
2.1)	Comparaison des structures de DRX 271
2.2)	Photophysique275
3) É	tude préliminaire des [5]CPFs279
3.1)	Spectroscopie RMN279
3.2)	Comparaison des structures de DRX281
3.1)	Photophysique
Bibliograp	ohie du chapitre

I. Étude d'un nouveau [4]CPF

Après la publication par l'équipe de Yamago du **[4]CP-diMe-F**¹ suivie de celle du **[4]CP-diPr-F**² par l'équipe de Huang, il nous a semblé pertinent de nous intéresser à leurs méthodologies afin de synthétiser un nouveau dérivé de CPF. Notre choix s'est porté sur un [4]CPF aux ponts substitués par des chaînes éthyles (intermédiaire entre les deux [4]CPFs déjà publiés) : le **[4]CP-diEt-F**.

1) Synthèse

1.1) Méthode employée

Alors que nos essais pour reproduire la méthode proposée par Yamago (cf. chapitre 5 II.2.2), offrant le meilleur rendement, se sont avérés infructueux, notre choix s'est porté sur la méthode décrite par Huang. Ainsi, cette voie de synthèse, avec modification de certains détails opératoires (notamment sur l'étape de purification), a pu nous donner accès au **[4]CP-diEt-F**, ainsi qu'à son analogue linéaire, le **[4]LP-diEt-F** (Figure 1).



[4]LP-diEt-F (5 %) Figure 1. Synthèse des [4]CP-diEt-F et [4]LP-diEt-F.

La synthèse du **[4]CP-diEt-F** s'avère non triviale et a demandé de nombreux efforts d'optimisation de la purification afin d'être viable. Nous allons détailler ces procédures expérimentales.

D'abord, l'alkylation du 2,7-dibromo-9H-fluorene (**F-2Br**), disponible commercialement, est réalisée d'après une méthode publiée³ dans un système biphasique DMSO/H₂O avec deux agents de transfert de phase (le chlorure de tetrabutylammonium et le chlorure de triéthylbenzylammonium), par réaction avec l'hydroxyde de sodium et le bromoethane pour former le **F-diEt-2Br** avec un rendement de 89 %. Ce dernier subit un double échange halogène-lithium au *n*-Buthyllithium suivi d'un piégeage par le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane pour former le dérivé d'ester pinacolique boronique **F-diEt-2Bpin** avec un rendement de 83 %.

L'augmentation d'échelle conduisant à de faibles rendements, la dernière étape est réalisée sur une petite quantité (250 mg) de **F-diEt-2Bpin**. Ce dernier subit, en présence superstœchiométrique de fluorure de césium et de $Pt(cod)Cl_2$ dans du THF à reflux pendant 24 h, une transmétallation pour former un intermédiaire insoluble non isolé, hypothétiquement le dérivé tetraplatine **19**. Une fois le solvant évaporé, ce dernier est séché sous vide à 80 °C pendant 12 h avant d'être mis en présence d'un excès de triphénylphosphine dans du toluène à 100 °C pendant 24 h.

Après une extraction traditionnelle au DCM, le brut réactionnel est purifié une première fois par chromatographie sur gel de silice pour retirer l'excès de triphénylphosphine. Le résidu obtenu est alors à nouveau purifié par chromatographie sur gel de silice, en petite colonne (4 g de silice), par élution lente dans le cyclohexane. Les fluorescences caractéristiques des [4]LPFs et [4]CPFs, respectivement bleue et verte, sont suivies sous irradiation UV afin d'optimiser la récolte de faibles quantités. On obtient alors les **[4]CP-diEt-F** et **[4]LP-diEt-F** avec des rendements respectifs de 12 % et 5 %, à partir du dérivé boronique.

La synthèse décrite est réalisée plusieurs fois et les fractions finales sont combinées. Finalement, le **[4]CP-diEt-F** issu des fractions rassemblées est reprécipité dans un mélange de chloroforme et de méthanol, afin de retirer les éventuelles impuretés et de fournir un unique lot de produit pur, puis séché. La structure du **[4]CP-diEt-F** a été confirmée par spectroscopie RMN, spectrométrie de masse haute résolution, et DRX sur monocristaux.

1.2) Observations

Il est intéressant de noter que la méthode synthétique pour accéder au [4]CPF, proposée par Huang pour le **[4]CP-diPr-F** et appliquée ici pour le **[4]CP-diEt-F**, est assez différente de celle employée par Yamago pour le **[4]CP-diMe-F**. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 4 (II.2.1), Yamago utilise un synthon de départ stannylé (plutôt que boronique) et un complexe de platine aux ligands norbornadiènes (plutôt que cyclooctadiènes). En fait, Yamago rapporte avec l'utilisation du complexe Pt(cod)₂Cl₂ la formation quasi-exclusive d'un intermédiaire triplatine qui mène au [3]CP-diMe-F. Huang ne fait aucune mention de dérivés trimères et nous n'en avons pas observé. La formation de l'intermédiaire platine par transmétallation étant sous contrôle thermodynamique, il est peu probable que la nature du précurseur (stannique ou boronique) ait une influence. Il paraît plausible que la taille de la chaîne joue un rôle dans les stabilités relatives des complexes trimère et tétramère. En effet, si le complexe triangulaire est stable avec des chaînes méthyles sur les ponts des fluorènes, il est possible que leur substitution par des chaînes plus longues (éthyles et propyles) le déstabilise en faveur d'un complexe carré. Nous verrons par la suite (II.1.1) que des chaînes plus longues (butyles et hexyles) induisent la formation d'un intermédiaire pentanucléaire. Par ailleurs, on remarque que la synthèse présentée par Yamago est réalisée en milieu très dilué (3 mmol/L) par rapport à celle de Huang (26 mmol/L). Or, Fujita et son équipe ont montré en 1996, avec l'utilisation du palladium plan carré, que l'augmentation de la dilution favorise la formation d'un complexe trinucléaire triangulaire au détriment d'un complexe tétranucléaire carré.⁴ Il n'est donc pas possible ici de conclure quant au rôle de la taille des chaînes alkyles ou de la concentration sur le nombre d'unités impliquées dans le complexe intermédiaire. Une étude systématique serait requise afin d'établir ces paramètres précisément.

Le fait que nous obtenions comme produits uniquement des composés tétramères (en adéquation avec les observations de Huang), et non une distribution de différentes tailles de LPFs, suggère que les **[4]CP-diEt-F** et **[4]LP-diEt-F** sont tous deux issus de l'intermédiaire tetranucléaire **19** *via* deux mécanismes d'élimination réductrice distincts. Cependant, la provenance des deux protons nécessaires à la formation du dérivé linéaire n'est pas élucidée. Étant donné son faible rendement, les protons pourraient provenir de traces d'eau dans le milieu réactionnel. Seule une étude systématique pourrait pour le confirmer.

Enfin, on peut se demander, au vu de la faible conversion de **FdiEt-2Bpin** en **[4]CP-diEt-F** et **[4]LP-diEt-F** (17%), quels sont les autres produits formés. Des analyses en CCM et en spectrométrie de masse des bruts réactionnels montrent un nombre important de sous-produits difficiles à identifier. Cependant, un produit majoritaire à la luminescence violette pourrait correspondre au composé **20** (Schéma 1), rapporté par Huang et son équipe comme troisième produit de la réaction et déterminé par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristaux.



Schéma 1. Structure du troisième produit majoritaire identifié par Huang et al.²

2) Spectroscopie RMN





FIGURE 2. ZONES AROMATIQUE ET ALIPHATIQUE DU SPECTRE RMN ¹H DU **[4]CP-diEt-F** DANS LE CD₂Cl₂ ET INSERT D'UNE PARTIE DU SPECTRE NOESY DANS LE TOLUÈNE-*ds*.

Les spectres RMN ¹H et COSY permet d'attribuer les signaux des protons du **[4]CP-diEt-F** (Figure 2). Dans la région aromatique, on observe un doublet blindé à 6.65 ppm correspondant au proton H^C: ses constantes de couplages faibles, de 1.5 Hz et 0.7 Hz, témoignent du couplage longue distance avec les protons H^B (J⁴) et H^A (J⁵) respectivement. Vers les plus hauts déplacements chimiques, on observe deux doublets de doublets légèrement superposés. Le premier, présentant des constantes de couplage de 8.1 Hz (couplage J³ avec H^B) et 0.6 Hz (couplage longue distance J⁵ avec H^C), correspond au proton H^A. Le deuxième, avec des constantes de 8.1 Hz (coupage J³ avec H^A) et 1.5 Hz (couplage longue distance J⁴ avec H^C). Le blindage de H^C (~ 1 ppm par rapport à H^A et H^B) est attribué au courant de cycle diatropique (cf. chapitre 4 I.3.4) auquel il est particulièrement exposé du fait de l'inclinaison du fluorène vers l'intérieur de l'anneau. Nous reviendrons sur cet effet plus bas (II.1.5).

Le profil décrit (les quatre fluorènes sont équivalents) correspond à une molécule à haut niveau de symétrie possédant une topologie $\alpha\beta\alpha\beta$ (*anti*) ou $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (*syn*). Afin de discriminer les deux possibilités, nous avons réalisé une expérience NOESY (*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*). Cette technique 2D homonucléaire permet d'observer des tâches de corrélations entre protons à travers l'espace (jusqu'à 5 Å). Les signaux des protons H^A et H^B étant superposés dans le CD_2Cl_2 , nous avons choisi le toluène- d_8 qui offre une séparation complète des massifs, possiblement due à son insertion dans l'anneau. En effet, Yamago et son équipe ont présenté en 2016 un nano-anneau tétracarbazole (structurellement proche d'un [4]CPF) encapsulant une molécule de toluène dans sa structure élucidée par DRX sur monocristaux.⁵ On observe une très claire corrélation à travers l'espace des protons H^B et H^C (Figure 2, insert), pointant vers la conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ dans laquelle ils se retrouvent à proximité. Pour s'assurer que c'est le seul rotamère présent, nous avons réalisé une étude en température.

2.2) Étude en température

Nous avons mesuré des spectres ¹H dans le CD_2Cl_2 de 238 K à 298 K (Figure 3) et dans le toluène- d_8 de 238 K à 378 K (Figure 4). Les signaux aromatiques étant les plus révélateurs des changements de conformation, on ne discutera pas de la zone aliphatique (qui ne présente pas d'éléments notables).



7.65 7.60 7.55 7.50 7.45 7.40 7.35 7.30 7.25 7.20 6.85 6.80 6.75 6.70 6.65 6.60 6.55 Déplacement chimique (ppm) FIGURE 3, ZONE AROMATIQUE DES SPECTRES ¹H EN VARIATION DE TEMPÉRATURE DE 238 K À 298 K PAR PAS DE 10 K DANS LE

FIGURE 3. ZONE AROMATIQUE DES SPECTRES 'H EN VARIATION DE TEMPERATURE DE 238 K A 298 K PAR PAS DE 10 K DANS LE CD₂Cl₂. Les spectres sont alignés sur le signal du CD₂Cl₂.

Le refroidissement par rapport à la température ambiante (298 K \rightarrow 238 K, Figure 3) dans le CD₂Cl₂ ne montre aucune modification significative des signaux, si ce n'est un élargissement des pics du fait du ralentissement des mouvements (essentiellement de basculement) de la molécule. Cela nous apprend que nous ne sommes pas en présence d'une structure dynamique moyennée (avec changement d'orientation des fluorènes) à température ambiante, mais plutôt d'un seul rotamère stable ($\alpha\beta\alpha\beta$). Le refroidissement (298 K \rightarrow 238 K, Figure 4) dans le toluène- d_8 montre une modification de la structure des signaux encore plus faible (élargissement minime) en plus d'un léger déplacement (de 0.06 ppm) du signal H^A. Considérant l'hypothèse qu'une molécule de toluène vient s'insérer dans l'anneau, cet effet peut s'expliquer par le ralentissement de ce mécanisme d'insertion qui augmente la perturbation de l'environnement de H^A. De plus, la présence d'une molécule de toluène dans l'anneau pourrait ici entraver les mouvements qui induisent l'élargissement des pics dans le CD₂Cl₂.

Le chauffage par rapport à la température ambiante (298 K \rightarrow 378 K, (Figure 4) ne montre qu'un élargissement des pics du fait de l'augmentation de l'agitation de la molécule. Cela signifie que sur cette gamme de température, il n'est pas possible d'obtenir un autre rotamère (la barrière d'énergie de rotation d'une unité fluorène n'est pas franchie).



FIGURE 4. ZONE AROMATIQUE DES SPECTRES ¹H EN VARIATION DE TEMPÉRATURE DE 238 K à 378 K par pas de 10 K dans le toluène- d_8 . La zone correspond à la zone des trois signaux résiduels du toluène- d_8 . Les spectres sont alignés sur le premier pic du toluène- d_8 .

2.3) Zone aliphatique

En observant la zone aliphatique du spectre ¹H dans le CD_2Cl_2 (Figure 2), on remarque deux jeux de deux massifs : un quadruplet (correspondant aux protons CH_2) et un triplet (correspondant aux protons CH_3). On comprend donc que les deux chaînes éthyles portées par une unité fluorène ne sont pas équivalentes. Le signal des protons terminaux de la chaîne intérieure H^G se retrouve très fortement blindé (-1.31 ppm) par rapport à celui des protons terminaux de la chaîne extérieure H^F (0.80 ppm). Il semblerait donc que la chaîne intérieure soit placée de telle sorte que ses protons terminaux sont fortement exposés à l'effet blindant du courant de cycle diatropique produit par les fluorènes. Nous discuterons de cet effet en détail plus bas (I.4.3). Par ailleurs, on remarque que le signal des H^G est déblindé (-1.13 ppm) dans le spectre mesuré dans le toluène- d_8 (Figure 5, gauche) par rapport au spectre mesuré dans le CD_2Cl_2 . Ce décalage est compatible avec l'hypothèse de l'insertion d'une molécule de toluène dans l'anneau, qui viendrait éloigner légèrement les chaînes éthyles intérieures de la zone de blindage.

On remarque sur le spectre NOESY (Figure 5) des tâches de corrélations à travers l'espace exclusives entre le signal du proton aromatique H^c et les signaux des protons aliphatiques de la chaîne intérieure H^E et H^G. Cette proximité spatiale témoigne d'une courbure du fluorène, ses extrémités vers l'intérieur de l'anneau. Celle-ci sera confirmée par l'analyse de la structure du **[4]CP-diEt-F** élucidée par DRX sur monocristaux (I.3.1).



Afin de corroborer ces observations relatives à la structure du **[4]CP-diEt-F**, nous avons souhaité réaliser une optimisation de géométrie par DFT. Cependant, le calcul s'avère problématique du fait du très grand nombre de conformations possibles des chaînes alkyles qui complique la convergence vers la géométrie la plus stable. Le **[4]CP-diEt-F** semblant présenter une conformation stable en solution, nous avons fait le choix de discuter de la structure obtenue par DRX sur monocristaux. Nous verrons que celle-ci a également pu servir de base à des calculs DFT d'optimisation de géométrie (I.4.1).

3) Étude de la structure de DRX





FIGURE 6. REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE DE DRX DU **[4]CP-diEt-F** EN ELLIPSOÏDE (50 % DE PROBABILITÉ). LES ATOMES D'HYDROGÈNE NE SONT PAS REPRÉSENTÉS.

La structure du **[4]CP-diEt-F** a été résolue par DRX sur monocristaux (Figure 6), obtenus par diffusion lente de cyclohexane dans une solution concentrée dans le DCM.

Une caractéristique frappante ici est le haut degré de symétrie. Le **[4]CP-diEt-F** cristallise dans un groupe d'espace P4₂/nmc qui correspond au groupe ponctuel de symétrie 4/mmm de la classe ditétragonale pyramidale. Une unité fluorène est donc répétée quatre fois à l'identique selon un cercle parfait. Cela contraste fortement avec ce qui est observé pour les autres [4]CPFs, comme nous le verrons plus bas (II.2.1). En fait, ce cas semble unique même vis-à-vis des CPPs.

Cette structure confirme la conformation alternée $\alpha\beta\alpha\beta$ élucidée par RMN. De plus, on remarque une inclinaison des unités fluorènes, avec le pont portant les chaînes alkyles allant vers l'intérieur de l'anneau. Ainsi, les chaînes éthyles intérieures sont placées de telle sorte que leurs méthyles terminaux pointent vers le centre de l'anneau. Cette inclinaison induit un environnement chimique différent pour les protons en β des ponts (H^C) vis-à-vis des protons extérieurs (H^A et H^B). Cependant, il sera préférable de raisonner avec une structure dont la géométrie a été optimisée en phase isolée par le calcul (I.4.3), à partir de la structure discutée ici (obtenue en phase solide).

Afin de quantifier les caractéristiques géométriques de cet anneau, nous allons définir et relever les paramètres structurels qui nous ont semblé pertinents. Notamment, nous nous intéresserons à l'angle de torsion inter-phényle (θ) et à l'angle de déplacement des phényles (ω), deux paramètres centraux dans la rationalisation des propriétés des CPPs (cf. chapitre 4 I.3.2).

3.2) Paramètres structurels

Un certain nombre de paramètres structurels (Figure 7, Figure 8, Figure 9) ont été relevés. Ils serviront de points de comparaisons avec les autres [4]CPFs (II.2.1). Du fait de la symétrie du **[4]CP-diEt-F**, chaque paramètre présente une valeur unique. Les données sont compilées dans le Tableau 1.



FIGURE 7. REPRÉSENTATIONS DU **[4]CP-diEt-F** et de ses paramètres (en Å) d'axes d'ellipse (Ø, vert et rose), LONGUEUR DE LIAISON σ INTER-FLUORÈNE (ROUGE), DISTANCE 2-7 (ORANGE) ET DISTANCE 9-9' (BLEU). LES CHAÎNES ÉTHYLES NE SONT PAS REPRÉSENTÉES À DROITE POUR UNE MEILLEURE LECTURE.

Sur la Figure 7 sont relevés les axes d'ellipse de l'anneau \emptyset (vert et rose), les distances entre les ponts des fluorènes cofaciaux (Distance 9-9'), les distances 2-7 des unités fluorènes, et la longueur des liaisons σ qui lient les fluorènes. L'anneau du **[4]CP-diEt-F** formant un cercle, il possède deux axes d'ellipse égaux correspondant au diamètre de 11.0 Å, soit le même celui de son analogue non ponté **[8]CPP**.⁶ La distance 2-7 d'une unité de fluorène témoigne de sa déformation par rapport à un fluorène non contraint plan. En effet, la valeur relevée pour le **[4]CP-diEt-F** est de 6.64 Å contre 6.80–6.90 Å pour un fluorène plan.^{7,8}



FIGURE 8. REPRÉSENTATION DU **[4]CP-diEt-F** ET DE SES PARAMÈTRES DE TORSION INTER-FLUORÈNE (GAUCHE) ET INTRA-FLUORÈNE (DROITE). DISTANCES EN Å. LES CHAÎNES ÉTHYLES NE SONT PAS REPRÉSENTÉES POUR UNE MEILLEURE LECTURE.

Sur la Figure 8 sont relevés les angles dièdres de torsion inter-phényle $\boldsymbol{\theta}$ (en vert). Dans notre cas, on identifie des angles de torsion inter-fluorène (entre deux phényle non pontés) $\boldsymbol{\theta}_{inter}$ (à gauche de la figure) et des angles de torsion intra-fluorène (entre deux phényle pontés) θ_{intra} (à droite). On remarque que la valeur des θ_{inter} (41.5°) est supérieure celle de θ rapportée pour le **[8]CPP** (30°).⁹ Les θ_{intra} , qui seront systématiquement faibles du fait de la rigidification conférée par le pont, sont ici nuls.



FIGURE 9. REPRÉSENTATION DU **[4]CP-diEt-F** et de l'angle de pliage γ d'un fluorène (droite) et des angles de déplacements ω d'un phényle. Les chaînes éthyles ne sont pas représentées pour une meilleure lecture.

Sur la Figure 9, on relève les angles de déplacement $\boldsymbol{\omega}$ d'un phényle (à droite), qui témoignent du degré de courbe de l'anneau. Dans notre cas, on identifie des $\boldsymbol{\omega}$ vers l'intérieur des fluorènes ($\boldsymbol{\omega}_{f}$) et des $\boldsymbol{\omega}$ du côté des liens sigma ($\boldsymbol{\omega}_{\sigma}$). La valeur moyenne est appelée $\boldsymbol{\omega}_{m}$. Ainsi, on constate que les trois $\boldsymbol{\omega}$ du **[4]CP-diEt-F** sont plus faible que la valeur moyenne du le **[8]CPP** (9.3°).¹⁰ Il semblerait donc que, pour le **[4]CP-diEt-F** par rapport au **[8]CPP**, la courbure diminue au profit d'angles de torsion $\boldsymbol{\theta}_{inter}$ plus grands.

On relève également sur la Figure 9 l'angle de pliage d'une unité fluorène (γ , Figure 9, gauche). Ce paramètre est déterminé en mesurant les angles entre le plan des quatre atomes de carbone aromatiques du centre du fluorène, et les plans des trois atomes de carbones extrêmes de part et d'autre du fluorène. La somme de ces deux angles est soustraite à 180 °C.

		(Å)			(°)				
ø	Distance 2-7	Longueur σ	Distance 9-9'	$\boldsymbol{\theta}_{intra}$	$\boldsymbol{\theta}_{inter}$	γ	ωσ	ω _f	ω
11.0	6.64	1.49	9.20	0	41.5	127	7.43	6.73	7.08

TABLEAU 1. VALEURS DES PARAMÈTRES STRUCTURELS RELEVÉES POUR [4]CP-diEt-F.

En résumé, le **[4]CP-diEt-**F forme un anneau parfaitement circulaire du même diamètre que son analogue non ponté **[8]CPP**. Cependant, il présente une courbure des phényles plus faible et des torsions entre les phényles non pontés plus grandes. La longueur 2-7 et l'angle du pliage γ des unités fluorènes illustrent leur forte courbure par rapport à un fluorène plan non contraint.

4) Modélisation moléculaire

La structure obtenue en DRX fournit une géométrie de départ pour réaliser une optimisation par DFT. Afin de s'affranchir du problème des trop nombreuses conformations des chaînes éthyles, nous avons *gelé* leur arrangement adopté dans la structure DRX pour ce calcul. Ainsi, seul le corps π de l'anneau est soumis à une modification de géométrie vers la conformation minimale en énergie.

La structure obtenue après optimisation de géométrie par DFT conserve un arrangement moléculaire semblable (torsion, courbure) à celui observé en structure de DRX.

4.1)Contrainte de cycle

Grâce à cette structure, nous avons pu calculer la contrainte de cycle du **[4]CP-diMe-F** à partir de la réaction homodesmotique hypothétique (cf. chapitre 4 I.1.2) utilisée typiquement pour les CPPs.⁶



[4]CP-diEt-F.

Ainsi, on trouve une contrainte de 72.4 kcal/mol (302 kJ/mol), soit une valeur intermédiaire entre celles des **[4]CP-diMe-F** (69.8 kcal/mol) et **[4]CP-diPr-F** (80 kcal/mol). Il semblerait donc que l'augmentation de la taille (de méthyle à propyle) des chaînes portées par les fluorènes génère une gêne stérique qui augmente la contrainte de cycle de l'anneau résultant.

4.2) Barrière d'énergie de renversement

Afin de rationaliser notre observation de la dynamique moléculaire en RMN, nous avons souhaité calculer la barrière d'énergie correspondant au renversement (rotation de 180°) d'une unité fluorène à partir de la conformation $\alpha\beta\alpha\beta$. Typiquement, celle-ci passe par l'optimisation de la géométrie d'un état de transition, dans notre cas le **[4]CP-diEt-F** avec une unité fluorène dans le plan de l'anneau, à mi-chemin entre la conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ et la

conformation $\alpha\alpha\alpha\beta$. Malheureusement et malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas pu obtenir la convergence vers une géométrie correspondant à cet état de transition. On note que Yamago rapporte une barrière d'énergie de 76 kcal/mol pour le renversement d'une unité fluorène (son changement d'orientation) au sein du **[4]CP-diMe-F**,¹ de sa conformation la plus stable $\alpha\beta\alpha\beta$, ce qui indique qu'elle devrait avoir lieu à température ambiante.¹¹ Cependant, cela est incompatible avec nos observations concernant l'étude de RMN en température. Il est envisageable que le calcul sous-estime cette barrière d'énergie et/ou que les chaînes éthyles du **[4]CP-diEt-F** l'augmentent en entravant la rotation des unités fluorènes.

4.3) Rationalisation des effets de blindage

Afin de rationaliser les effets de blindages observés en RMN, nous avons souhaité visualiser les courants de cycles produits par le **[4]CP-diEt-F**. Pour cela, nous avons utilisé une technique théorique appelée NICS (Nucleus-Independent Chemical Shifts), traditionnellement utilisée pour discuter de l'aromaticité de composés.^{12,13} La méthode consiste à calculer le déplacement chimique d'atomes fantômes (à densité électronique nulle) placés selon l'environnement à sonder (Figure 11). Les valeurs relevées, négatives (blindage) ou positives (déblindage), informent sur les courants de cycles induits par la molécule à l'application d'un champ magnétique.



FIGURE 11. REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE OPTIMISÉE DU **[4]CP-diEt-F** et d'une grille de 20 × 20 Å d'atomes fantômes (en violet) placés tous les 0.5 Å traversant l'anneau en sa diagonale.

Ainsi, nous avons placé une grille de 20 × 20 Å d'atomes fantômes (avec un pas de 0.5 Å), passant par le centre de l'anneau et coupant ce dernier en deux parties égales selon les liens σ inter-fluorène (plan Z-XY). À partir des déplacements chimiques calculés (avec un champ magnétique selon le plan XY) pour ces 1681 points, on peut établir une cartographie¹⁴ en couleur pour visualiser des zones de blindage (rouge) et des zones de déblindage (vert) (Figure 12).



FIGURE 12. CARTOGRAPHIE EN COULEUR DES VALEURS (NICS_{XX} + NICS_{YY})/3 PERMETTANT DE VISUALISER LES COURANTS DIATROPIQUES (ROUGE) ET PARATROPIQUES (VERT) GÉNÉRÉS PAR LE **[4]CP-diEt-F**. SUPERPOSITION DE LA STRUCTURE OPTIMISÉE DU **[4]CP-diEt-F** SELON L'ORIENTATION CORRESPONDANTE.

La zone de déblindage (vert), à l'extérieur de l'anneau, correspond à une contribution des liens σ tandis que la zone blindage (rouge), à l'intérieur de l'anneau, correspond aux courants diatropiques locaux générés par les noyaux aromatiques (cf. chapitre 4 I.3.4). Ainsi, on observe très clairement que les chaînes éthyles intérieures sont placées de telle sorte que les leurs protons terminaux sont fortement exposés au courant diatropique, ce qui explique leur fort blindage (-1.31 ppm dans le CD₂Cl₂). L'inclinaison des unités fluorènes vers l'intérieure de l'anneau, qui fait plonger les chaînes vers son centre, est également responsable de l'exposition des protons H^c (en β des ponts alkylés) au courant diatropique. C'est ce qui explique le blindage de leur signal de presque 1 ppm (dans le CD₂Cl₂) par rapport à ceux des protons H^A et H^B. Comme nous allons le voir (II.2.1), le signal ¹H de H^c constitue donc une sonde intéressante pour caractériser le degré d'inclinaison des unités fluorènes relatif pour différents [4]CPFs.

5) Électrochimie

Les études de voltampérométrie cyclique du **[4]CP-diEt-F** ont été réalisées dans le DCM, et le DMF pour une exploration cathodique, en présence de Bu₄NPF₆ 0.2M (Figure 13).



FIGURE 13. CYCLOVOLTAMOGRAMMES D'OXYDATION (A, B, I) DANS LE DCM (BU₄NPF₆ 0.2M) ET DE RÉDUCTION (C) DANS LE DMF (BU₄NPF₆ 0.2M). ÉLECTRODE DE TRAVAIL : DISQUE DE PLATINE DE 1 MM DE DIAMÈTRE, VITESSE DE BALAYAGE DE 100MV/s, [**[4]C-diEt-F**] = 2.67×10^{-3} mol.L⁻¹.

5.1) Oxydation

Le cyclovoltamogramme (CV) mesuré entre 0.0 et 2.5V (Figure 13 A) présente trois vagues d'oxydation successives avec des *maxima* (ou épaulement) à 1.02 V, 1.64 V, et 2.06 V par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS). La HOMO calculée (par le formalisme de Jenekhe)¹⁵ à partir du potentiel de seuil ($E_{onset}^{ox} = 0.86$ V) est de -5.26 eV. L'insert i montre que la première vague d'oxydation est parfaitement réversible. On remarque que des balayages successifs jusqu'à 1.67 V (Figure 13 B) provoquent une modification de la vague de réduction (de retour) tandis que la vague d'oxydation demeure inchangée. Alors que la seconde vague d'oxydation (E_{ox}^2) est moins intense que la première (E_{ox}^1), la vague de retour, une fois oxydation à 1.67 V, devient plus intense et décalée vers les faibles potentiels (E_{red}^2) par rapport à la vague de retour initiale (E_{red}^1). Ces pics de retours fins sont caractéristiques de la précipitation d'une espèce chargée sur la surface de l'électrode et sa désorption au balayage retour avec la régénération de **[4]CP-diEt-F**. En revanche, il n'est pas possible en l'état de déterminer la nature exacte de l'espèce chargée. Des expériences d'oxydation chimique et de spectroélectrochimie pourraient permettre d'en apprendre davantage.

5.2) Réduction

La réduction du **[4]CP-diEt-F** dans le DCM (non visible ici) ne montre qu'une réduction irréversible, différente de celle observée en l'absence de **[4]CP-diEt-F**, avec un E_{onset}^{red} de -2.10 V. Pour mieux observer ce processus, la fenêtre électrochimique a été élargie par une étude dans le DMF (Figure 13 C). Ainsi, on observe une vague de réduction réversible (E = -2.23 V) qui présente le même potentiel de seuil que la réduction observée dans le DCM. La LUMO calculée quel que soit le solvant est de -2.32 eV.

5.3) Conclusion

En conclusion, nos études ont mis en lumière deux processus d'oxydation supplémentaires à plus haut potentiels par rapport à l'unique vague rapportée pour chacun des deux autres [4]CPFs.^{1,2} De plus, nous présentons une réduction réversible qui n'a pas été rapportée pour les **[4]CP-diMe-F** (pas de réduction visible dans le THF)¹ et **[4]CP-diEt-F** (réduction irréversible dans le DCM).⁷ Le potentiel d'oxydation à demi-vague relevé de notre étude, de 0.58 V par rapport au couple Fc/Fc⁺, est comparable à ce qui est rapporté pour les **[4]CP-diPr-F** (0.61 V), ⁷ et **[8]CPP** (0.59 V).¹⁶ La valeur rapportée pour le **[4]CP-diMe-F** est plus faible (0.45 V).³ Une comparaison directe n'est cependant pas possible étant donné que son oxydation est réalisée dans un solvant différent (1,1,2,2-tetrachloroéthane) du nôtre (DCM).

6) Photophysique

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux propriétés photophysiques (absorption, émission) du **[4]CP-diEt-F**. Nous le comparerons à son analogue linéaire **[4]LP-diEt-F** (obtenu comme produit secondaire de la synthèse, cf. I.1.2) en solution diluée ainsi qu'en films minces. Finalement, nous présenterons une brève étude de solvatochromisme du **[4]CP-diEt-F**, qui permettra par ailleurs d'obtenir ses données spectroscopiques dans les mêmes solvants que les deux CPFs publiés qui seront comparés en partie II.

6.1) Étude en solution

Nous avons étudié les **[4]CP-diEt-F** et **[4]LP-diEt-F** en spectroscopie d'absorption et d'émission dans le cyclohexane (Figure 14). Les données expérimentales sont compilées dans le Tableau 2.



FIGURE 14. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION (λ_{exc} = 340 nm) combinés des **[4]CP-diEt-F** (gauche) et **[4]LP-diEt-F** (droite) mesurés dans le cyclohexane.

En absorption, on observe pour le **[4]CP-diEt-F** une bande principale fine centrée à 340 nm, un épaulement à 326 nm et une bande peu intense à 385 nm. Par analogie aux CPPs (cf. chapitre 4 I.3.3) confirmée par les études de TD-DFT de Yamago¹ et Huang,² la bande centrée à 385 nm est attribuée à la transition HOMO→LUMO (vers S₁) interdite par symétrie tandis que la bande à 340 nm est attribuée aux transitions H-1→LUMO (vers S₂) HOMO→L+1 (vers S₃). Le **[4]LP-diEt-F** présente une bande principale plus large centrée à 360 nm attribuée à la transition HOMO→LUMO (cf. chapitre 1 II.2.2). Ainsi, on observe une légère structuration de la bande principale du **[4]CP-diEt-F** par rapport au **[4]LP-diEt-F**, probablement lié à la liberté vibrationnelle moins forte dans la structure contrainte de l'anneau. Le coefficient d'absorption molaire de cette bande est bien plus élevé (~90 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹) que celui de la bande principale **[4]LP-diEt-F** (~54 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). De façon analogue au cas des CPPs par rapport aux LPPs, cet effet est attribué à la géométrie circulaire du **[4]CP-diEt-F** qui permet une superposition constructive des dipôles des états S₂ et S₃ et

induit une fort moment dipolaire de transition par rapport à la simple transition $S_0 \rightarrow S_1$ du **[4]LP-diEt-F**.

En émission, le **[4]CP-diEt-F** présente une unique bande déstructurée avec un maximum à 487 nm tandis que le **[4]LP-diEt-F** présente émission structurée avec des maxima à 401 nm, 424 nm, et 450 nm (épaulement). Les déplacements de Stokes (Δv) des **[4]CP-diEt-F** et **[4]LP-diEt-F** sont évalués à 147 nm et 41 nm respectivement. Le Δv du **[4]LP-diEt-F** s'explique par sa réorganisation géométrique (aplanissement) à l'état S₁ (cf. chapitre 1 II.2.2). Le Δv bien plus élevé du **[4]CP-diEt-F** s'explique par (i) l'implication des états excités supérieurs S₂ et S₃ plutôt que S₁, et (ii) la conversion de ces états S₂ et S₃ vers l'état S₁ par couplage vibronique (cf. chapitre 4 I.3.3) qui induit une grande perte d'énergie. L'aspect non résolue de l'émission du **[4]CP-diEt-F** par rapport au **[4]CP-diEt-F** est dû à l'augmentation du nombre de mode vibrationnels induit par la courbure de l'anneau.

Les rendements quantiques de fluorescence (RQ_f) ont été évalués de manière relative par rapport au sulfate de quinine et de façon absolue à l'aide d'une sphère d'intégration. Il est de 24/25 % pour le **[4]CP-diEt-F** et de 92/100 % pour le **[4]LP-diEt-F**. La durée de vie de fluorescence du **[4]CP-diEt-F** est de 7.9 ns. Celle du **[4]LP-diEt-F**, trop courte pour être mesurée avec notre appareil, est évaluée à moins de 1 ns. On peut toutefois déterminer (cf. Tableau 2) la constante radiative (k_r) du **[4]LP-diEt-F** est plus de 30 fois supérieure à celle du **[4]CP-diEt-F**. Ainsi, c'est la chute du moment dipolaire qui est responsable de la baisse du RQ_f du **[4]CP-diEt-F** par rapport au **[4]LP-diEt-F**. Cette chute est associée au mauvais piégeage de la fonction d'onde de S_{1'} du fait de sa délocalisation sur l'anneau (cf. chapitre 4 I.3.3).

	[4]CP-diEt-F	[4]LP-diEt-F
λ _{ABS} (ε) [nm] (×10 ⁴ L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	326 (6.7) 340 (9.0) 388 (0.6)	387 (1.1) 360 (5.4)
λ _{εм} ª [nm]	487	401, 424, 450
Δv [nm]	147	41
RQ (rel $^{\rm b}$ / abs $^{\rm c}$)	0.24 / 0.25	0.92 / 1
τ _f ª[ns]	7.9	< 1
k _r (×10 ⁷) [s ^{−1}]	3.0	> 92
k _{nr} (×10 ⁷) [s⁻¹]	9.6	> 8.0

TABLEAU 2. DONNÉES ISSUES DES MESURES PHOTOPHYSIQUES DES **[4]CP-diEt-F** et **[4]LP-diEt-F** dans le Cyclohexane.

^aλ_{exc} = 340 nm, ^b en référence au sulfate de quinine, ^c en sphère d'intégration.

6.2) Étude en films minces

L'absorption et l'émission des **[4]CP-diEt-F** et **[4]LP-diEt-F** ont été étudiées en films minces (Figure 15). Les données expérimentales sont compilées dans le Tableau 3.



FIGURE 15. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION COMBINÉS DES **[4]CP-diEt-F** (GAUCHE) ET **[4]LP-diEt-F** (DROITE) MESURÉS EN FILM MINCES (*SPIN-COATING* D'UNE SOLUTION DANS LE THF DE 1 mg/mL).

Les spectres d'absorption présentent la même allure que leurs analogues en solution avec un léger décalage bathochrome : 7 nm (**[4]CP-diEt-F**) et 3 nm (**[4]LP-diEt-F**) pour les *maxima* d'absorption. En revanche, on note que un fort décalage (> 50 nm) de l'émission du **[4]LP-diEt-F** tandis qu'il est de seulement 15 nm pour le **[4]CP-diEt-F**. Cet effet sur l'émission à l'état solide est connu pour les LPFs et est attribué à l'empilement π - π favorisé par leur géométrie plane. Ainsi, le **[4]CP-diEt-F** semble moins sujet aux effets d'agrégation par rapport à son analogue linéaire, certainement du fait de sa géométrie qui limite l'empilement π - π . De plus, on observe une chute du RQ_f du **[4]LP-diEt-F** à l'état solide (11 % *vs* 100 %) attribuée aux mêmes effets. Le **[4]CP-diEt-F** présente une baisse beaucoup plus modérée (12 % *vs* 25 %).

On peut conclure que les CPFs présentent certainement une meilleure stabilité des propriétés d'émission, à l'état solide par rapport à la solution, que leurs analogues linéaires LPFs. Cette caractéristique peut s'avérer intéressante pour l'utilisation des CPFs en tant que matériaux émissifs dans des dispositifs électroniques.

	[4]CP-diEt-F	[4]LP-diEt-F
λ _{ABS} [nm]	330, 347, 395	363
λ εм [nm] ^a	502	452, 480
RQf	0.12	0.11

TABLEAU 3. DONNÉES ISSUES DES MESURES PHOTOPHYSIQUES DES **[4]CP-diEt-F** ET **[4]LP-diEt-F** EN FILMS MINCES (*SPIN-COATING* D'UNE SOLUTION DANS LE THF DE 1 mg/mL).

 $a \lambda_{exc} = 340 \text{ nm}.$

6.3) Solvatochromisme

Nous avons réalisé des mesures d'absorption et d'émission du **[4]CP-diEt-F** dans plusieurs solvants (Figure 16) afin de vérifier la présence potentielle d'effet de solvatochromisme. De plus, il était souhaitable de mesurer certaines données dans les mêmes solvants que les **[4]CP-diMe-F** (chloroforme) et **[4]CP-diEt-F** (THF) afin de les utiliser dans notre comparaison dans la partie II. Les *maxima* des bandes d'émission et d'absorption sont compilés dans le Tableau 4, par ordre croissant de polarité.



Figure 16. Spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$) combinés du **[4]CP-diet-f** mesurés dans le cyclohexane, THF, chloroforme et acétonitrile.

Ainsi, on observe des spectres d'absorption quasi-identiques pour tous les solvants, avec une différence de maximum de la bande principale de 1 à 2 nm. On observe un léger décalage de la bande d'émission, de 5 nm pour le THF et le chloroforme et de 6 nm pour l'acétonitrile. Le **[4]CP-diEt-F** semble donc ne pas présenter de dépendance majeure de ses propriétés photophysiques vis-à-vis de la polarité du solvant. Ce résultat n'est pas étonnant, du fait du caractère pur hydrocarbure de la molécule.

TABLEAU 4. DONNÉES ISSUES DES MESURES PHOTOPHYSIQUES DU **[4]CP-diEt-F** dans le cyclohexane, THF, Chloroforme et acétonitrile.

	Cyclohexane	THF	Chloroforme	Acétonitrile
λ _{ABS} [nm]	326, 340, 385	326, 341, 386	327, 342, 387	327, 340, 386
λ _{εм} [nm]	487	492	492	493

D'après ces mesures, on note une singularité du **[4]CP-diEt-F** par rapport à ses analogues **[4]CP-diMe-F** et **[4]CP-diPr-F**. En effet, tandis qu'ils présentent des absorption et émission semblables (cf. chapitre 4 II.2.3), le **[4]CP-diEt-F** présente un décalage hypsochrome de son absorption (de 10 nm) et de son émission (de 22 nm) par rapports à ces CPFs. Nous allons tenter de rationaliser cette observation dans la partie suivante.

II. Étude de l'influence de la taille de la chaîne

La singularité présentée, en spectroscopie d'absorption et d'émission, par le **[4]CP-diEt-F** par rapport aux **[4]CP-diMe-F** et **[4]CP-diPr-F** nous a poussés à la réalisation d'une étude de l'influence de la taille de la chaîne alkyle sur les propriétés des [4]CPFs. Afin d'enrichir cette étude, nous avons souhaité préparer deux nouveaux CPFs, aux ponts substitués par des chaînes butyles (**[4]CP-diBu-F**) et hexyles (**[4]CP-diHex-F**). Au cours de leurs synthèses, nous avons pu confirmer que la taille de la chaîne exerce également un contrôle sur la taille de l'anneau formé.

1) Synthèse

1.1) Méthode employée

L'approche synthétique est résumée Schéma 2. Ainsi, les dérivés d'ester pinacolique boronique **FdiBu-2Bpin** et **FdiHex-2Bpin** sont obtenus selon les mêmes conditions décrites pour le **FdiEt-2Bpin** (I.1.1) avec des rendements respectifs de 77 % et 62 %. À partir de ces dérivés, nous avons tenté d'appliquer les conditions de préparation du **[4]CP-diEt-F** sans succès : seulement de très faibles quantités de produits à la fluorescence compatible avec des CPFs furent détectées. Avec l'hypothèse que c'est la seconde étape (l'élimination réductrice de l'intermédiaire platine) qui était en cause, nous nous sommes inspirés d'une méthode décrite par Isobe et son équipe pour la synthèse de nano-anneaux de naphtalènes.¹⁷ Ainsi, l'étape d'élimination réductrice est réalisée dans *l'ortho*-dichlorobenzène (*o*-DBC) à 180 °C plutôt que dans le toluène à 100 °C, jouant probablement sur la cinétique de la réaction.

Dans le cas du **FdiBu-2Bpin** comme celui du **FdiHex-2Bpin**, nous avons observé la formation de deux produits cycliques majoritaires, identifiés par spectrométrie de masse haute résolution et spectroscopie RMN, correspondants aux nano-anneaux à quatre et cinq unités. Il semblerait donc que l'augmentation de la taille de la chaîne déstabilise l'intermédiaire platine tétranucléaire au profit d'un intermédiaire pentanucléaire.

Une analyse RMN des bruts réactionnels, par l'intégration du signal correspondant aux protons en α des ponts (H^c), montre une distribution qui favorise le **[4]CP-diBu-F** à 80 % par rapport au **[5]CP-diBu-F** (20 %) et qui favorise le **[4]CP-diHex-F** à 70 % par rapport au **[5]CP-diHex-F** (30 %).

Par cette méthode, nous avons pu obtenir et isoler les **[4]CP-diBu-F** (17 % de rendement total), **[5]CP-diBu-F** (6 %), et **[5]CP-diHex-F** (7 %). Il est intéressant de noter que nous n'avons pas observé la présence de dérivés linéaires en quantités significative. Malgré de nombreux efforts, il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir le **[4]CP-diHex-F** pur. Nous allons justement nous intéresser à présent à la purification de ces composés qui a nécessité une certaine optimisation.



1.2) Purification

Malgré de nombreux essais, la séparation des CPFs aux chaînes propyles et hexyles n'a pas été possible par chromatographie sur gel de silice. En effet, tous les composés présentent peu d'affinité avec la silice et migrent très rapidement, même avec des solvants non polaires.

Notre attention s'est donc tournée vers une autre technique de purification : la chromatographie d'exclusion stérique à recyclage. Il s'agit d'une chromatographie en phase

liquide équipée d'une colonne de résine poreuse qui va discriminer les composés qui la traverse par leur rayon hydrodynamique : les petits rayons vont s'immiscer dans les pores de la colonne, ce qui va augmenter leur temps d'élution, tandis que les plus gros rayons seront moins retenus, ce qui va réduire leur temps d'élution.¹⁸ Un détecteur UV-VIS permet de suivre l'absorbance des composés en sortie de colonne afin d'aiguiller la récolte. De plus, il s'agit d'une chromatographie à recyclage : le mélange injecté évolue dans une boucle fermée et effectue le nombre de cycles souhaité à travers la colonne. Typiquement, on obtiendra une séparation progressive de composés de tailles différentes en réalisant des cycles consécutifs. C'est donc une technique idéale pour la séparation de nano-anneaux de différentes tailles (avec des différences de rayons hydrodynamique faibles), souvent utilisée dans la chimie des CPPs.¹⁶

L'équipe du Pr. Muriel Hissler, au sein de l'Institut des Sciences Chimique de Rennes, a équipé son laboratoire d'un appareil de ce type au début de l'année 2018 avec lequel nous avons pu expérimenter. Ainsi, nous n'avons pu que tardivement avoir accès à cette méthode de purification qui s'avère effectivement très efficace pour les CPFs. Ces travaux ont pu être effectués grâce à l'aide du Dr. Pierre-Antoine Bouit.



FIGURE 17. CHROMATOGRAMME D'EXCLUSION STÉRIQUE À RECYCLAGE D'UN BRUT RÉACTIONNEL ISSU DE LA SYNTHÈSE DES [4]CP-diBu-F et [5]CP-diBu-F.

La méthode de purification que nous avons optimisée est la suivante : après un traitement du brut réactionnel classique, celui-ci est d'abord grossièrement purifié par une

colonne de chromatographie sur gel de silice. Celle-ci permet de retirer une partie de l'excès de triphénylphosphine ainsi que des dérivés de platine qui risqueraient d'endommager la colonne à exclusion stérique. Le résidu obtenu, dissout dans un minimum de chloroforme, est alors passé en chromatographie d'exclusion stérique à recyclage (Figure 17, exemple des [4]/[5]CP-diBu-F). Sur les quatre longueurs d'onde qui peuvent être suivies, deux sont celles typiquement utilisées pour détecter des composés π -conjugués (254 nm et 280 nm) et deux autres sont choisies spécifiquement pour cibler les CPFs (cf. II.2.3) : 350 nm (en vert sur le chromatogramme) et 415 nm (en orange). Les LPFs considérés absorbant également à 350 nm mais dans une moindre mesure à 415 nm, la longueur d'onde à 415 nm est plus spécifique aux CPFs (bande de transition HOMO→LUMO). Sur le chromatogramme, les surfaces sous la courbe rouge représentent ce qui est recyclé (qui va repasser par la colonne). Le reste sort de la boucle vers les déchets s'il n'est pas récolté (surfaces sur la courbe jaune, bleu, rose). Au premier passage, seul le mélange absorbant à 350 nm et 415 nm est recyclé. Le reste correspond à une distribution de composés de petites tailles présents en quantités trop faibles. On observe ensuite la séparation progressive des bandes à 415 nm. Les deux bandes récoltées au cinquième cycle correspondent aux [5]CP-diBu-F (bleu) et [4]CP-diBu-F (rose).

En conclusion, cette technique de purification s'avère tout à fait adaptée aux CPFs. En effet, nous avons pu observer la séparation efficace (en un nombre de cycles relativement faible) de deux anneaux à une unité de différence. En revanche, cette technique n'a pas permis de purifier complètement le **[5]CP-diHex-F** malgré la présence d'un seul pic sur le chromatogramme. On comprend que des impuretés aux rayons hydrodynamiques similaires au **[5]CP-diHex-F** adoptent la même vitesse d'élution. Une combinaison habile de la chromatographie par exclusion stérique et la chromatographie sur gel de silice pourrait peut-être permettre d'isoler le **[5]CP-diHex-F**.

2) Comparaison des [4]CPFs

Avec deux nouveaux exemples de [4]CPFs synthétisés et isolés, les **[4]CP-diEt-F** et **[4]CP-diBu-F**, nous nous sommes attachés à les comparer aux deux exemples de la littérature, les **[4]CP-diMe-F**¹ et **[4]CP-diPr-F**,² afin d'élucider la potentielle influence de la taille de la chaîne sur les propriétés. Ainsi, nous allons présenter nos observations concernant la spectroscopie RMN, les structures de DRX, et la photophysique de cette famille de nano-anneaux. D'autres types d'études, telles que l'électrochimie, n'ont pas pu être réalisées à temps du fait de la faible quantité de produits à disposition. Le **[4]CP-diHex-F**, dont la pureté obtenue n'est pas suffisante, ne sera inclus que dans l'étude RMN comparative.

2.1) Spectroscopie RMN

Au même titre que le **[4]CP-diEt-F** (cf. I.2.1), nous avons attribué les signaux ¹H du **[4]CP-diBu-F** à l'aide du spectre 2D COSY (Figure 18). On observe le même profil dans la zone aromatique, caractérisant une topologie $\alpha\beta\alpha\beta$ (confirmée par NOESY et la structure de DRX). La zone aliphatique, par les déplacements chimiques des protons H^I (-0.58 ppm) et H^H (-0.37 ppm), nous apprend que les extrémités des chaînes butyles intérieures pénètrent dans la zone de blindage de l'anneau, sans exposer leurs protons autant que les chaînes éthyles du **[4]CP-diEt-F** (déplacement chimique des protons terminaux à -1.31 ppm).









Cette caractéristique n'est pas rapportée pour les **[4]CP-diMe-F**¹ et **[4]CP-diPr-F**² avec des déplacements chimiques aliphatiques au-dessus de o ppm. Si cela semble logique pour le dérivé méthyle, c'est plus étonnant pour le dérivé propyle qui, comme nous allons le voir (II.2.1), présente une également une pénétration de ses chaînes dans l'anneau. Il semblerait plutôt que les auteurs ont rapporté une assignation des signaux ¹H aliphatiques erronée avec un spectre coupé à o ppm. D'autre part, les **[4]CP-diMe-F** et **[4]CP-diPr-F** présentent le même profil aromatique que les **[4]CP-diEt-F** et **[4]CP-diBu-F**, concomitante avec la présence exclusive du rotamère $\alpha\beta\alpha\beta$ rapportée par les deux équipes.

Comme nous l'avons évoqué plus haut (I.4.3), le signal ¹H du proton H^c des [4]CPFs (Schéma 3) constitue une sonde qui témoigne de l'inclinaison des unités fluorènes vers l'intérieur de l'anneau.



Schéma 3. Représentation d'un [4]CPF à chaîne alkyle à X atomes de Carbone.



7.65 7.60 7.55 7.50 7.45 7.40 7.35 7.30 7.25 7.20 7.15 7.10 7.05 7.00 6.95 6.90 6.85 6.80 6.75 6.70 6.65 6.60 6.55 Déplacement chimique (ppm)

FIGURE 19. SIGNAUX RMN ¹H SIMULÉS À PARTIR DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES SIGNAUX EXPÉRIMENTAUX (CDCl₃) AROMATIQUES DES [4]CPFS À CHAÎNES ALKYLES À X ATOMES CARBONES. Nous avons donc rapporté les déplacements chimiques ¹H expérimentaux (dans le CDCl₃) des signaux aromatiques des cinq [4]CPFs à chaînes alkyles à x atomes de carbone (Figure 19 et Tableau 5). En effet, malgré l'impureté du **[4]CP-diHex-F**, il fut aisé de relever ses signaux.

	[4]C-diMe-F ¹	[4]C-diEt-F	[4]C-diPr-F ²	[4]C-diBu-F	[4]C-diHex-F
H ^A	7.52	7.59	7.51	7.50	7.49
Η ^B	7.58	7.55	7.57	7.58	7.59
H ^c	6.89	6.62	6.73	6.81	6.93

TABLEAU 5. DÉPLACEMENTS CHIMIQUES 'H DES PROTONS AROMATIQUES DES CINQ [4]CPFS DANS LE CDCl3.

Ainsi, on observe une rupture claire en passant du **[4]CP-diMe-F** (x = 1) au **[4]CP-diEt-F** (x = 2): les signaux de H^A et H^B s'inversent et le signal de H^C est déplacé vers les petits déplacements chimique de 0.27 ppm. On comprend donc que l'allongement des chaînes alkyles d'un seul carbone provoque une augmentation des angles de torsions interfluorène (θ_{inter}) qui rapproche les protons H^C vers la zone de blindage intérieure de l'anneau. En augmentant la taille de la chaîne à partir du **[4]CP-diEt-F**, on observe un retour progressif du signal H^C vers les hauts déplacements chimiques jusqu'à une valeur plus forte que le **[4]CP-diMe-F** (x = 1) dans le cas du **[4]CP-diHex-F** (x = 6). Cela signifie que la congestion stérique provoquée par les chaînes alkyles de plus en plus grandes impose à l'anneau de réduire les angles θ_{inter} jusqu'à des valeurs plus faibles que celles adoptée par l'anneau non sujet à cette congestion (**[4]CP-diMe-F**).

Nous allons voir que toutes les observations faites par l'analyse RMN sont corroborées par l'étude des structures cristallographiques obtenues par DRX sur monocristaux qui va suivre.

2.1) Comparaison des structures de DRX

Nous avons tenté de faire pousser des cristaux des **[4]CP-diBu-F** et **[4]CP-diHex-F** sous de nombreuses conditions différentes. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux exploitables en DRX pour le **[4]CP-diHex-F**, possiblement du fait de ses longues chaînes hexyles qui induisent trop de désordre. Des cristaux du **[4]CP-diBu-F** ont pu être obtenus par diffusion gazeuse d'hexane dans une solution concentrée dans le chloroforme. Concernant les deux [4]CPFs de la littérature, seul l'équipe de Huang a rapporté une structure de DRX (**[4]CP-diPr-F**).² Récupérée sur la base de données du CDCC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*), nous l'avons analysée selon la même méthode que nos propres structures. Par conséquent, nous allons comparer les trois structures de [4]CPFs disponibles : **[4]CP-diEt-F** (x = 2), **[4]CP-diPr-F** (x = 3), et **[4]CP-diBu-F** (x = 4) (Figure 20).

En contraste avec le **[4]CP-diEt-F**, les **[4]CP-diPr-F** et **[4]CP-diBu-F** présentent chacun un anneau sujet à une déformation ellipsoïdale (Figure 20, haut). Les valeurs des axes

d'ellipses relevés sont de 11.9 Å et 10.0 Å pour le **[4]CP-diPr-F** et de 12.0 Å et 9.81 Å pour le **[4]CP-diBu-F**. De plus, on observe pour ces deux CPFs que leurs chaînes alkyles sont placées de telle sorte qu'elles se repoussent deux à deux dans le sens de l'élongation ellipsoïde. On comprend donc que les chaînes sont responsables de cette déviation, en notant que les chaînes butyles semblent provoquer une déformation légèrement supérieure par rapport aux chaînes propyles. Ainsi, les **[4]CP-diPr-F** et **[4]CP-diBu-F** ne partagent pas le haut degré de symétrie présentée par le **[4]CP-diEt-F**. Comme nous allons le voir, les unités fluorènes ne sont pas équivalentes.



FIGURE 20. REPRÉSENTATION DES STRUCTURES DE DRX DES [4]CP-diEt-F (ROUGE), [4]CP-diMe-F (BLEU), ET [4]CP-diBu-F (VERT) AVEC LES AXES D'ELLIPSE DE LEURS ANNEAUX. LES SPHÈRES COLORÉES REPRÉSENTENT LES BARYCENTRES CALCULÉS DES CORPS II (SANS CONSIDÉRER LES CHAÎNES).

On observe, à l'instar du **[4]CP-diEt-F**, que les chaînes alkyles intérieures des **[4]CP-diPr-F** et **[4]CP-diBu-F** sont orientées vers le centre de l'anneau (Figure 20, bas), ce qui corrobore notre observation sur les effets de blindage du **[4]CP-diBu-F**. Cependant, l'immersion des extrémités des chaînes n'apparaît pas aussi forte que pour le **[4]CP-diEt-F**, notamment du fait des angles θ_{inter} qui semblent réduits.

Afin de quantifier les caractéristiques affichée par ces structures, nous avons relevé l'ensemble des paramètres structurels, décrits avec l'exemple du **[4]CP-diEt-F** (cf. I.3.2), des **[4]CP-diPr-F** et **[4]CP-diBu-F**. Ils sont compilés avec ceux du **[4]CP-diEt-F** dans les Tableau 6, Tableau 7, et Tableau 8.

Les valeurs de distance sont rapportées dans le Tableau 6. On constate qu'en moyenne, la distance 2-7 est identique (6.64 – 6.66 Å) pour les trois anneaux, illustrant une déviation de

la planéité des unités fluorènes équivalente. Les longueurs des liaisons σ inter-fluorènes sont également identiques (1.49 Å). À titre de comparaison, la valeur moyenne de longueur de liaison dans les phényles de ces composés est de 1.38 Å. Cela signifie, à l'instar des CPPs, que les CPFs adoptent un caractère benzenoïde plutôt que quinoïde. La distance entre les ponts des fluorènes cofaciaux (distance 9-9') augmente avec la taille de la chaîne. Cela reflète le redressement des unités fluorènes comme indiquée par l'étude RMN et observée sur les structures de DRX.

TABLEAU 6. PARAMÈTRES STRUCTURELS DE DISTANCE	(Å) RELEVÉS SUR LES STRUCTURES DE DRX DES [4]CP-diEt-F,
[4]CP-diPr	-F, ET [4]CP-diBu-F.

	đ	Dista	nce 2-7	Longueur σ		Distance 9-9'	
	Ŵ	Valeurs	Moyenne	Valeurs	Moyenne	Valeurs	Moyenne
[4] CP-diEt-F	11.0	6	.64	1	.49	9	.20
[4]	11.9	6.67 6.58	6.65	1.49 1.49	1.40	9.39	0.27
CP-diPr-F	10.0	6.62	6.65	1.50	1.49	9.35	9.37
	10.0	6.72		1.49			
	12.0	6.67		1.48		9.89	
[4]	12.0	6.67	6.66	1.49	1.40		0.90
CP-diBu-F	0.01	6.63	0.00	1.49	1.49	0.00	9.89
	9.81	6.65		1.50		9.90	

Les valeurs angulaires sont rapportées dans le Tableau 7. On constate des angles de pliage des unités fluorènes très proches ($126 - 128^{\circ}$), soit la même tendance que celle donnée par les distances 2-7. On remarque l'apparition d'une légère torsion entre les phényles constitutifs des unités fluorènes, avec des θ_{intra} de 2.18 (**[4]CP-diPr-F**) et 3.60° (**[4]CP-diBu-F**), qui semble être corrélée à la contrainte stérique des chaînes. Enfin, on observe une nette diminution de l'angle θ_{inter} moyen avec l'augmentation de la taille de la chaîne : il passe de 41.5° (**[4]CP-diEt-F**) à 34.9 (**[4]CP-diPr-F**), puis à 30.6° (**[4]CP-diBu-F**). Cette variation est compatible avec la diminution de la distance 9-9' et le déblindage du signal du proton H^c en RMN (II.2.1).

(°)	θ intra		θ	$\boldsymbol{\theta}_{inter}$		Angle de pliage	
()	Valeurs	Moyenne	Valeurs	Moyenne	Valeurs	Moyenne	
[4] CP-diEt-F	0		41.5		127		
	0.16		35.5		134	128	
[4]	1.09	2.18	40.2	34.9	125		
CP-diPr-F	2.69		32.1		123		
	4.78		31.6		130		
	2.40		34.2		126		
[4]	3.95	2.60	28.7	20.6	127	126	
CP-diBu-F	5.12	5.00	33.0	30.6	125		
	2.93		26.4		124		

 TABLEAU 7. PARAMÈTRES STRUCTURELS ANGULAIRES (°) RELEVÉS SUR LES STRUCTURES DE DRX DES [4]CP-diEt-F,

 [4]CP-diPr-F, et [4]CP-diBu-F.

Les valeurs d'angle de déplacement (ω) sont rapportées dans le Tableau 8. Pour les trois CPFs, on observe des valeurs plus fortes sur les côtés des phényles pointant vers le lien σ inter-fluorène (ω_{σ}) que sur les côtés pointant vers l'intérieur des unités fluorènes (ω_{f}). De façon générale, on observe clairement une augmentation de ω avec la taille de la chaîne : sa valeur moyenne (ω_{m}) passe de 7.08° (**[4]CP-diEt-F**) à 7.33° (**[4]CP-diPr-F**), puis à 7.91° (**[4]CP-diBu-F**).

	ωσ				
	Valeurs	Moyenne	Valeurs	Moyenne	ω _m
[4]C-diEt-F	7	.43	6.73		7.08
	7.66		6.44		
	7.12		6.09		
	4.33		4.35		
	9.21	7.60	8.74	7.07	7.33
[4]CP-diPr-F	10.69	7.60	10.3		
	5.79		5.66		
	6.11		5.87		
	9.87		9.14		
	10.32		8.1	7.19	7.91
	7.57		6.09		
	7.39		5.94		
	10.09	0.02	7.71		
[4]СР-ави-г	10.43	8.62	8.77		
	5.86		7.22		
	5.91		5.83		
	11.42		7.89		

TABLEAU 8. ANGLES DE DÉPLACEMENT (°) DES PHÉNYLES RELEVÉS SUR LES STRUCTURES DE DRX DES [4]CP-diEt-F,[4]CP-diPr-F, ET [4]CP-diBu-F.

En conclusion, nous avons pu dégager par l'étude des structures de DRX sur monocristaux des **[4]CP-diEt-F**, **[4]CP-diPr-F**, et **[4]CP-diBu-F**, la tendance suivante : l'augmentation de la taille des chaînes alkyles portées par les ponts des [4]CPFs provoque une diminution de la torsion inter-fluorène (θ_{inter}) et une augmentation de l'angle de déplacement (ω). Nous allons voir que nous pouvons tirer des conclusions qui vont dans le même sens à travers l'étude photophysique des [4]CPFs.

2.2) Photophysique

Le **[4]CP-diBu-F** a été étudié en spectroscopie d'absorption et d'émission dans les mêmes conditions que le **[4]CP-diEt-F** : en solution diluée dans le cyclohexane (Figure 21) et en film mince. Les données sont compilées Tableau 10. Ces deux composés constituent les deux extrêmes observés en termes d'arrangement moléculaire (θ_{inter} et ω). Nous allons donc nous attarder sur leur comparaison avant de s'intéresser à l'ensemble des [4]CPFs. Nous ne commenterons pas l'étude en film qui montre le même comportement que celui détaillé pour le **[4]CP-diEt-F** (cf. I.6.2)



FIGURE 21. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION (λ_{EXC} = 340 nm) COMBINÉS DES **[4]CP-diEt-F** (GAUCHE) ET **[4]CP-diBu-F** (DROITE) MESURÉS DANS LE CYCLOHEXANE.

Nous nous intéressons dans un premier temps aux mesures en solution (Figure 21). En absorption, on observe un décalage bathochrome de toutes les bandes en passant du **[4]CP-diEt-F** au **[4]CP-diBu-F**. Cet écart est le plus fort pour la bande HOMO \rightarrow LUMO, qui est déplacée de 18 nm (385 nm *vs* 403 nm), tandis qu'il est de 9 nm (340 nm *vs* 349 nm) pour la bande principale (H-1 \rightarrow LUMO/HOMO \rightarrow L+1). L'explication la plus plausible de ces décalages met en jeu l'influence des paramètres de torsion (θ) et de courbure (ω) sur les niveaux énergétiques des orbitales en jeu dans ces transitions. En effet, nous avons vu dans le chapitre 4 (I.3.2) que lors de la diminution de la taille des CPPs, la réduction de la torsion interphényle fait baisser la LUMO et monter la HOMO (dans une moindre mesure) et que l'augmentation de la courbure fait monter la HOMO sans affecter la LUMO. Les niveaux H-1 et L+1 sont pour leur part régis par la longueur de conjugaison, liée au nombre d'unité n. Dans
le cas des [4]CPFs, la longueur de conjugaison reste inchangée puisque n reste constant. La longueur des chaînes alkyles, caractérisée par x (nombre d'atomes de carbone), a un impact sur la torsion et la courbure des [4]CPFs comme nous l'avons vu.

Ainsi (cf. Tableau 9) lorsque x augmente, $\boldsymbol{\theta}$ diminue et $\boldsymbol{\omega}$ augmente ce qui a pour effet de baisser la LUMO et monter la HOMO. Les niveaux L+1 et H-1 ne sont pas affectés car n reste constant. La contraction énergétique HOMO-LUMO est responsable du décalage bathochrome de 18 nm de la bande la moins énergétique ($\lambda_{ABS} = 385$ nm vers $\lambda_{ABS} = 403$ nm) tandis que les contractions plus faible (du fait des niveaux H-1 et L+1 inchangés) des écarts H-1-LUMO et HOMO-L+1 sont responsables du décalage plus faible de 9 nm de la bande principale

	х Л		2
	6 7	ω 7	11 -
L+1	-	-	-
LUMO	\checkmark	-	-
НОМО	\uparrow	1	-
H-1	-	-	-

TABLEAU 9. INFLUENCE DE LA TAILLE DE LA CHAÎNE SUR LES NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES DES OMS.

x = nombre de d'atomes de carbones des chaînes alkyles, n = nombre d'unités de l'anneau, θ = angle dièdre de torsion inter-phényle, ω = angle de déplacement des phényles.

En émission, on observe un également un décalage bathochrome du **[4]CP-diEt-F** vers le **[4]CP-diBu-F**, de 28 nm (487 nm *vs* 515 nm). L'explication de ce décalage est analogue à celle du décalage bathochrome de l'émission chez les [n]CPPs avec la diminution de n (même si dans notre cas il est constant) : le niveau S_1 est stabilisé par la meilleure délocalisation du fait de l'augmentation de la courbure des phényles et de la réduction des angles de torsion inter-phényle.

Le RQ_f déterminé pour le **[4]CP-diBu-F** est de 45 % tandis que celui du **[4]CP-diEt--F** est de 24 %. D'après les durées de vie de fluorescence mesurées identiques (7.9 ns et 8.0 ns), le **[4]CP-diBu-F** présente un k_r légèrement plus fort ($5.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1} vs 3.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) et un k_{nr} légèrement plus faible ($6.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1} vs 9.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) que le **[4]CP-diEt-F**. Le plus faible moment dipolaire de transition pour le **[4]CP-diEt-F** n'est pas intuitif par rapport aux comportement des CPPs. Dans le cas des petits CPPs, la baisse du moment dipolaire est provoquée par le mauvais piégeage de la fonction d'onde de S₁ dû à la forte contrainte de cycle, par rapport aux CPPs plus grands, qui empêche l'aplanissement partiel de l'anneau à l'état excité (cf. chapitre 4 I.3.3). Dans notre cas, il se pourrait que le piégeage de la fonction d'onde de S₁ soit favorisée dans la géométrie ellipsoïdale du **[4]CP-diBu-F** par rapport à la géométrie circulaire **[4]CP-diEt-F**.

		[4]CP-diEt-F	[4]CP-diBu-F	
		326	334	
	λ _{ABS} [nm]	340	349	
		385	403	
	λ _{εм} [nm]	487	515	
Solution	RQ _f	0.24	0.45	
	τ _f [ns]	7.9	8.0	
	k _r (×10 ⁷) [s ⁻¹]	3.0	5.6	
	k _{nr} (×10 ⁷) [s ^{−1}]	9.6	6.9	
Film		329	342	
	λ _{ΑΒS} [nm]	347	361	
		395	410	
	λ _{εм} [nm]	502	525	
$\lambda_{\text{EXC}} = 340 \text{ nm.}$				

TABLEAU 10. DONNÉES ISSUES DES MESURES PHOTOPHYSIQUES DES **[4]CP-diEt-F** ET **[4]CP-diBu-F** DANS LE CYCLOHEXANE ET EN FILMS MINCES (*SPIN-COATING* D'UNE SOLUTION DANS LE THF DE 1 mg/mL).

Comme pour le **[4]CP-diEt-F**, nous avons réalisé des mesures d'absorption et d'émission du **[4]CP-diBu-F** dans les mêmes solvants que ceux utilisés pour les **[4]CP-diMe-F** (chloroforme)¹ et **[4]CP-diPr-F** (THF)² afin de pouvoir comparer toute la série des CPFs . Toutes les données sont compilées dans le Tableau 11.

	λ [nm]	[4]CP-diMe-F	[4]CP-diEt-F	[4]CP-diPr-F	[4]CP-diBu-F
			326		334
Gualahawana	λ_{ABS}	\backslash	340		349
Cyclonexane		\backslash	385		403
	λ_{EM}	\backslash	487		515
THF		\backslash	326	333	338
	λ_{ABS}	\backslash	341	349	351
		\backslash	386	400	405
	λεμ		492	512	521
		334	327		336
Chloroforme	λ_{ABS}	350	342		352
	40	400	387		406
	λεΜ	514	492		520
RQ _f *		0.32 ^a	0.24 ^c	0.45 ^b	0.45 ^c

TABLEAU 11. DONNÉES PHOTOPHYSIQUES DES QUATRE [4]CPFs.

*Mesuré dans le : ^a chloroforme, ^b THF, ^c cyclohexane.

En considérant les trois CPFs pour lesquels les chaînes alkyles perturbent la géométrie de l'anneau (**[4]CP-diEt-F**, **[4]CP-diPr-F**, **[4]CP-diBu-F**), on relève des valeurs (THF) en accord avec la tendance établie plus haut. Ainsi, on observe avec l'augmentation de x (2, 3, 4) un décalage bathochrome :

- de l'épaulement HOMO→LUMO (386, 400, 405 nm),

- (plus faible) de la bande principale (341, 349, 351 nm),
- de la bande d'émission (492, 512, 521 nm).

Le **[4]CP-diMe-F**, d'après son déplacement ¹H du proton H^c (cf. II.2.1), semble adopter la torsion inter-phényle la plus faible de la série considérée ici. Cependant, ses longueurs d'ondes d'absorption sont plus basses que celles du **[4]CP-diBu-F**. Sans d'autres informations structurelles, on ne peut que faire l'hypothèse d'une courbure plus faible.

Enfin, les RQ_f plus faibles des **[4]CP-diMe-F** (32 %) et **[4]CP-diEt-F** (24 %) face aux RQ_f identiques des **[4]CP-diPr-F** et **[4]CP-diBu-F** (45 %) peuvent s'expliquer selon notre hypothèse évoquée plus haut : le piégeage de la fonction d'onde de S1' est favorisé dans les géométrie ellipsoïde des **[4]CP-diPr-F** et **[4]CP-diBu-F**.

En conclusion de cette partie, nous avons pu mettre en lumière l'influence non négligeable de la longueur des chaînes alkyles portées par les [4]CPFs sur leurs caractéristiques structurelles et sur leurs propriétés photophysiques induites. Ainsi, le passage de chaînes méthyles à éthyles induit un fort effet de torsion entre les unités fluorènes qui provoque un décalage hypsochrome de l'absorption et de l'émission. En augmentant encore la taille de la chaîne, on observe une réduction des angles de torsion et une augmentation de la courbure des phényles qui induisent un décalage bathochrome de l'absorption et de l'émission. La modulation des propriétés photophysiques en solution par la modification de chaîne alkyle est donc une spécificité des CPFs par rapport à leurs analogues linéaires LPFs.

3) Étude préliminaire des [5]CPFs

Nous nous sommes attachés à analyser les deux [5]CPFs, produits secondaires des synthèses des [4]CPFs présentées plus haut (II.1.1). Ainsi, nous allons aborder nos observations préliminaires concernant la spectroscopie RMN, l'analyse de structure de DRX sur monocristaux, et des études de spectroscopie d'absorption et d'émission. Les [5]CP-diBu-F et [5]CP-diHex-F présentant des propriétés très semblables, nous concentrerons notre discussion sur le [5]CP-diBu-F qui pourra de plus être comparé à son analogue [4]CP-diBu-F.

3.1) Spectroscopie RMN

Comme pour les [4]CPFs, les signaux ¹H des [5]CPFs ont pu être attribués relativement facilement grâce à la RMN 2D (Figure 22).



On constate, de façon étonnante, un profil dans la zone aromatique identique à ce qui est observé pour les [4]CPFs avec trois signaux correspondants aux protons H^A, H^B, et H^C. Ainsi, malgré le nombre impair d'unités fluorènes qui élimine la possibilité d'un rotamère symétrique, les spectres montrent une équivalence des unités fluorènes sur l'échelle de temps de la RMN à température ambiante. L'hypothèse la plus plausible est qu'il s'agit d'un spectre moyenné d'une structure dynamique. Nous allons voir qu'une étude en température semble aller dans ce sens. On remarque que les signaux aromatiques des **[5]CP-diBu-F** et

[5]CP-diHex-F sont quasi-identiques, illustrant l'absence d'influence des chaînes butyles et hexyles sur l'arrangement moléculaire pour cette taille d'anneau, en contraste avec les [4]CPFs (cf. II.2.1). Le signal du proton H^c est déblindé (7.11 - 7.13 ppm) par rapport à celui des [4]CPFs (6.73 - 6.93 ppm) ce qui est à relier au courant diatropique moins fort des [5]CPFs du fait de la plus grande taille de l'anneau (cf. chapitre 4 I.3.4). Le signal reste blindé par rapport aux signaux des protons H^A et H^c, indiquant l'inclinaison des unités fluorènes (du côté du pont) vers l'intérieur de l'anneau comme chez les [4]CPFs.

La zone aliphatique montre une équivalence entre les deux chaînes alkyles portées par une unité fluorène, encore une fois en contraste avec les [4]CPFs. Cela peut s'expliquer par (i) la structure dynamique en solution, (ii) la plus faible zone de blindage intérieure à l'anneau et (iii) l'inclinaison moyenne des fluorènes vers le centre de l'anneau plus faible.

Des études de RMN ¹H en refroidissement (de 303 K à 233 K par pas de 10 K) dans le CD₂Cl₂ ont été réalisées sur les **[5]CP-diBu-F** et **[5]CP-diHex-F**. Les deux études présentant les mêmes effets, nous ne présentons ici que les spectres du **[5]CP-diBu-F** en nous concentrant sur leur zone aromatique (Figure 23).



7.75 7.70 7.65 7.60 7.55 7.50 7.45 7.40 7.35 7.30 7.25 7.20 7.15 7.10 7.05 7.00 6.95 6.90 Déplacement chimique (ppm) FIGURE 23. ZONE AROMATIQUE DES SPECTRES ¹H DU **[5]CP-diBu-F** EN VARIATION DE TEMPÉRATURE DE 238 K À 298 K PAR PAS DE 10 K DANS LE CD₂Cl₂. LES SPECTRES SONT ALIGNÉS SUR LE SIGNAL DU CD₂Cl₂.

On observe sur ces spectres seulement un léger élargissement des signaux des protons H^A et H^B ainsi que leur faible décalage vers les petits déplacements chimiques. En revanche, on observe un fort élargissement du signal du proton H^C jusqu'à sa quasi-disparition dans la ligne

de base à 233 K. C'est la confirmation que nous sommes bien en présence d'une structure dynamique moyennée à température ambiante : le ralentissement de la dynamique induit l'observation de la relaxation de nombreux conformères avec une large distribution de l'environnement du proton H^C. Le fait que les signaux des protons H^A et H^C ne subissent qu'une très faible modification au refroidissement laisse penser que le mouvement qui a lieu est un basculement des unités fluorènes en va et bien vers l'intérieur de l'anneau plutôt qu'une révolution complète : les protons H^A et H^B ne traversent pas l'intérieur de l'anneau. La non apparition de multiples signaux complexes signifie sans doute que la température minimale atteinte (limitée par l'appareillage) n'est pas suffisante pour figer ce mouvement.

3.2) Comparaison des structures de DRX

Des deux [5]CPFs, nous n'avons pu obtenir des cristaux exploitables en DRX que du **[5]CP-diBu-F**. À nouveau, c'est peut-être le plus grand désordre induit par les chaînes hexyles du **[5]CP-diHex-F** qui est en cause. La structure du **[5]CP-diBu-F** est présentée en comparaison à celle de son analogue à quatre unités fluorènes, le **[4]CP-diBu-F** (Figure 24).



FIGURE 24. REPRÉSENTATIONS DES STRUCTURES DE DRX DES **[4]CP-diBu-F** (VERT) ET **[5]CP-diBu-F** (JAUNE) AVEC LES AXES D'ELLIPSE DE LEURS ANNEAUX. LES SPHÈRES COLORÉES REPRÉSENTENT LES BARYCENTRES CALCULÉS DES CORPS II (SANS CONSIDÉRER LES CHAÎNES ALKYLES).

Le **[5]CP-diBu-F** présente une structure plus relaxée que le **[4]CP-diBu-F**, avec un anneau présentant une déformation ellipsoïde très faible : un grand axe de 13.3 Å et un petit axe de 13.6 Å. Ces valeurs sont très proches du diamètre du **[10]CPP** (son équivalent non ponté) rapporté à 14 Å.⁶ On observe une topologie $\alpha\beta\alpha\alpha\beta$. D'après l'étude de RMN, on imagine

en solution le basculement rapide successif des unités fluorènes passant d'une orientation à l'autre par renversement. Nous avons relevé les paramètres structurels usuels (cf. I.3.2) du **[5]CP-diBu-F** qui sont compilés aux côtés de ceux du **[4]CP-diBu-F** dans les Tableau 12, Tableau 13, et Tableau 14. Toutefois, il convient d'être vigilant sur l'interprétation des données recueillies. En effet, le **[5]CP-diBu-F** présentant manifestement une structure dynamique en solution, sa structure de DRX n'est pas autant représentative de son état en solution par rapport aux [4]CPFs. Idéalement, il aurait fallu réaliser une étude de modélisation moléculaire. Celle-ci s'avère non triviale, nécessitant la considération et l'optimisation de nombreuses conformations et l'évaluation de leurs énergies relatives. Cette étude n'a pas pu être effectuée dans le temps imparti à ces travaux.

(گ)	đ	Distanc	e 2-7	Longueur σ	
(A)	ý	Valeurs	Moyenne	Valeurs	Moyenne
	12.0	6.67		1.48	1.49
[4]	12.0	6.67	<i>c.cc</i>	1.49	
CP-diBu-F	0.01	6.63	6.66	1.49	
	9.81	6.65		1.50	
	12.6	6.85	6.75	1.48	1.49
[5] CP-diBu-F 1	15.0	6.69		1.49	
		6.75		1.48	
	13.3	6.72		1.49	
		6.73		1.49	

TABLEAU 12. PARAMÈTRES STRUCTURELS DE DISTANCE (À) des phényles relevés sur les structures de DRX des
[4]CP-diBu-F	ET [5]CP-diBu-F.

On remarque que les distances 2-7 des unités fluorènes sont plus élevées chez le **[5]CP-diBu-F** (6.75 Å en moyenne) que chez le **[4]CP-diBu-F** (6.66 Å), illustrant le redressement des unités fluorènes du fait de la contrainte de cycle abaissée. Cet effet est corroboré par leur angle de pliage qui passe de 126° pour le **[4]CP-diBu-F** à 137° pour le **[5]CP-diBu-F**.

θί		tra $oldsymbol{ heta}_{inter}$		ter	Angle de pliage	
()	Valeurs	Moyenne	Valeurs	Moyenne	Valeurs	Moyenne
	2.40		34.2		126	
[4]	3.95	2.60	28.7	20.6	127	126
CP-diBu-F	5.12	3.60	33.0 30.6	30.0	125	
	2.93		26.4		124	
	1.18		3.70		149	
[6]	1.07		42.0		131	
[5] CD_diBu_E	6.22	2.61	33.0	27.4	137	137
CF-UIDU-F	1.14		28.1	8.1	135	
	3.44		30.3		136	

TABLEAU 13. PARAMÈTRES STRUCTURELS ANGULAIRES (°) DES PHÉNYLES RELEVÉS SUR LES STRUCTURES DE DRX DES [4]CP-diBu-F et [5]CP-diBu-F.

On remarque une légère baisse de l'angle de torsion inter-fluorène θ_{inter} moyen du **[5]CP-diBu-F** (27.4°) par rapport au **[4]CP-diBu-F** (30.6°). Cependant, la distribution des valeurs de θ_{inter} est très large pour le **[5]CP-diBu-F** (3.70° - 42.0°) ce qui est compréhensible du fait de sa structure dynamique en solution avec basculement (variation de θ_{inter}) des unités fluorènes. De plus, on sait que la valeurs moyenne de θ pour le **[10]CPP** est de 32°.¹⁰ On en conclut que la torsion inter-fluorène est équivalente chez les **[4]CP-diBu-F** et **[5]CP-diBu-F**.

(گ)	ωσ		ω _f		~
(A)	Valeurs	Moyenne	Valeurs	Moyenne	ω _m
	10.32		8.10		
	7.57		6.09		
	7.39		5.94		
[4]	10.09	9.62	7.71	7 10	7.91
CP-diBu-F	10.43	8.62	8.77	7.19	
	5.86		7.22		
	5.91		5.83		
	11.42		7.89		
	5.53	3	4.6		6.45
	4.11		2.79		
	8.46		7.04		
	6.66		7.72		
[5]	6.54	6 57	6.48	F 70	
CP-diBu-F	7.22	0.57	6.03	5.75	0.15
	7.28		5.89		
	5.84		5.22		
	6.19		5.43		
	7.89		6.12		

TABLEAU 14. ANGLES DE DÉPLACEMENT (°) DES PHÉNYLES RELEVÉS SUR LES STRUCTURES DE DRX DES **[4]CP-diBu-F** ET **[5]CP-diBu-F**.

En revanche, on remarque à travers les valeurs de ω une nette diminution de la courbure du **[5]CP-diBu-F** par rapport au **[4]CP-diBu-F**. Celle-ci est provoquée à la fois par la réduction de la contrainte de cycle (par l'ajout d'une unité fluorène) et par l'absence de gêne stérique des chaînes butyles (du fait de la plus grande taille de l'anneau).

3.1) Photophysique

Les spectres d'absorption et d'émission du **[5]CP-diBu-F** ont été mesurés en solution diluée dans le cyclohexane. Ils sont présentés en regard de ceux du **[4]CP-diBu-F** (Figure 25). Les données sont compilées dans le Tableau 16, avec celles du **[5]CP-diHex-F** qui présente des propriétés semblables au **[5]CP-diBu-F**.



FIGURE 25. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION (λ_{exc} = 350 nm) combinés des **[4]CP-diBu-F** (Gauche) et **[5]CP-diBu-F** (droite) mesurés dans le cyclohexane.

En absorption, on observe un léger décalage hypsochrome (5 nm) de la bande HOMO→LUMO du **[5]CP-diBu-F** (398 nm) par rapport au **[4]CP-diBu-F** (403 nm) qui s'explique par l'augmentation de l'écart HOMO-LUMO principalement du fait de la baisse de la HOMO induite par la réduction de la courbure (cf. Tableau 15).

On observe à l'inverse un décalage bathochrome du maximum de la bande principale (attribuée aux transitions H-1→L et H→L+1) de 5 nm du **[5]CP-diBu-F** (349 nm) par rapport au **[4]CP-diBu-F** (354 nm). À titre de comparaison, leurs analogues non pontés **[8]CPP** et **[10]CPP** ne présentent pas de décalage de la bande principale (comme sur toute la série des CPPs). Le décalage observé ici peut s'expliquer (cf. Tableau 15) par la constance de la torsion inter-fluorène qui n'affecte donc ni la LUMO, ni la HOMO. Ainsi, la hausse de H-1, du fait de l'augmentation de la longueur de conjugaison, n'est pas compensée par la hausse de la LUMO. La HOMO, seulement baissée par la réduction de la courbure, ne compense pas autant la baisse de L+1 que chez les CPPs : les transitions H-1→LUMO et HOMO→L+1 perdent en énergie et induisent un décalage bathochrome de la bande principale.

	θ –	ω	n 7
L+1	-	-	\rightarrow
LUMO	-	-	-
НОМО	-	\checkmark	-
H-1	-	-	\uparrow

TABLEAU 15. INFLUENCE DU PASSAGE DU [4]CP-diBu-F AU [5]CP-diBu-F SUR LES NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES DES OMS.

En émission, on observe un décalage hypsochrome de 50 nm du maximum d'émission du **[5]CP-diBu-F** (465 nm) par rapport au **[4]CP-diBu-F** (515 nm), analogue au décalage entre les **[8]CPP** et **[10]CPP**. Il indique une moins bonne stabilisation de la fonction d'onde de S₁['] chez les anneaux de plus grande taille. De plus, on observe une augmentation de la structuration de l'émission chez le **[5]CP-diBu-F** qui témoigne de la diminution du nombre de modes vibroniques du fait de la courbure relâchée : la réorganisation à l'état excité est moins retenue. La bande la plus énergétique ($\lambda_{EM} = 396$ nm) du **[5]CP-diBu-F** est étonnante du fait de sa proximité des bandes d'absorption. Elle pourrait correspondre à la transition S₀ \rightarrow S₁, permise par la double rupture de symétrie (par rapport à un CPP pair) causée par le nombre impair d'unités fluorènes et leurs ponts entre les phényles.

Le RQ_f du **[5]CP-diBu-F** (0.68) est plus élevée que celui du **[4]CP-diBu-F** (0.45) tandis que sa durée de vie de fluorescence (mesurée sur la bande principale) est presque deux fois plus faible (4.4 ns *vs* 8.0 ns). Ainsi, le k_r du **[5]CP-diBu-F** ($15 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) est presque triplé par rapport à celui du **[4]CP-diBu-F** ($5.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) tandis que leurs k_{nr} sont similaires ($7.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1} vs 6.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$). L'augmentation du moment dipolaire de transition, de façon analogue au cas des CPPs, s'explique par le meilleur piégeage de la fonction d'onde par l'aplanissement partiel de l'anneau à l'état excité, favorisé pour le **[5]CP-diBu-F**, moins contraint que le **[4]CP-diBu-F**.

La durée de vie de fluorescence du **[5]CP-diBu-F** mesurée sur la bande à 396 nm est inférieure à 1 ns, de façon analogue à ce qui est observé pour des LPFs (transition $S_1 \rightarrow S_0$) et en contraste avec les deux autres bandes d'émission du **[5]CP-diBu-F** (qui donnent la même durée de vie de 4.4 ns). Cela va donc dans le sens de notre hypothèse qui propose l'émission à partir de S_1 comme étant à l'origine de la bande à 396 nm. Il s'agirait d'une spécificité notable des [5]CPFs par rapport au [10]CPP.

	[4]CP-diBu-F	[5]CP-diBu-F	[5]CP-diHex-F
λ _{abs} [nm]	334 449 398	342 354 398	342 355 400
λ _{εм} [nm]	515	396, 440, 465	402, 442, 466
RQ _f	0.45	0.68	0.58
τ _f [ns]	8.0	4.4	4.3
k _r (×10 ⁷) [s ⁻¹]	5.6	15	13
k _{nr} (×10 ⁷) [s ⁻¹]	6.9	7.2	9.7

TABLEAU 16. DONNÉES ISSUES DES MESURES PHOTOPHYSIQUES DES **[4]CP-diBu-F**, **[5]CP-diBu-F** et **[5]CP-diHex-F** DANS LE CYCLOHEXANE.

En conclusion de cette étude, les [5]CPFs présentent un comportement différent des [4]CPFs : ils adoptent une structure dynamique en solution plutôt qu'un seul rotamère. De plus, les chaînes alkyles semblent avoir une influence limitée sur l'arrangement moléculaire et les propriétés, certainement du fait de la plus grande taille de l'anneau. La modulation des propriétés en solution par la modification des chaînes alkyles portées par les ponts des unités fluorènes est donc une spécificité des [4]CPFs. À ce titre, la dépendance des caractéristiques à la taille de l'anneau chez les [5]CPFs se rapproche fortement des CPPs. On note toutefois la présence d'une bande d'émission de faible intensité très énergétique, spécifiquement chez les [5]CPFs, qui pourrait correspondre à la transition $S_1 \rightarrow S_0$.

Bibliographie du chapitre

(1) Kayahara, E.; Qu, R.; Kojima, M.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18939.

(2) Liu, Y.-Y.; Lin, J.-Y.; Bo, Y.-F.; Xie, L.-H.; Yi, M.-D.; Zhang, X.-W.; Zhang, H.-M.; Loh, T.-P.; Huang, W. Org. Lett. **2016**, *18*, 172.

(3) Sonntag, M.; Kreger, K.; Hanft, D.; Strohriegl, P.; Setayesh, S.; de Leeuw, D. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3031.

(4) Fujita, M.; Sasaki, O.; Mitsuhashi, T.; Fujita, T.; Yazaki, J.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. *Chem. Commun.* **1996**, 1535.

(5) Kuroda, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3356.

(6) Segawa, Y.; Omachi, H.; Itami, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2262.

(7) Song, Y.; Xu, W.; Zhu, D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4894.

(8) Xie, L.-H.; Hou, X.-Y.; Hua, Y.-R.; Huang, Y.-Q.; Zhao, B.-M.; Liu, F.; Peng, B.; Wei, W.; Huang, W. Org. Lett. **2007**, *9*, 1619.

(9) Segawa, Y.; Fukazawa, A.; Matsuura, S.; Omachi, H.; Yamaguchi, S.; Irle, S.; Itami, K. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5979.

(10) Darzi, E. R.; Jasti, R. Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 6401.

(11) Ōki, M. In *Topics in Stereochemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: 1983; Vol. 14, p 1.

(12) Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.

(13) Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.

(14) Schleyer, P. v. R.; Manoharan, M.; Wang, Z.-X.; Kiran, B.; Jiao, H.; Puchta, R.; van Eikema Hommes, N. J. R. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465.

(15) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. Chem. Mater. 2004, 16, 4556.

(16) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354.

(17) Sun, Z.; Sarkar, P.; Suenaga, T.; Sato, S.; Isobe, H. Angew. Chem Int. Ed. **2015**, *54*, 12800.

(18) Moore, J. C. J. Polym. Sci. A Gen. Pap. **1964**, *2*, 835.

- CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES -

Ces travaux de thèse, en croisant la thématique des matériaux hôtes pour diodes électroluminescentes et la thématique des nano-anneaux moléculaires, ont pris pour sujets des assemblages d'unités fluorènes linéaires et cycliques avec l'ambition d'élucider leurs relations structure-propriétés à travers une réflexion sur la conjugaison π .

Chapitre 1

Dans le premier chapitre, nous nous sommes intéressés, par l'analyse de travaux de la littérature, à l'extension de la conjugaison et ses effets sur les propriétés électroniques chez les oligomères de paraphénylènes et leurs analogues pontés parafluorènes. Finalement, nous avons discuté de l'influence de la nature du lien (*para, méta, ortho*) dans un enchaînement de phényles, avec l'étude des trois isomères de positions du terphényle.



SCHÉMA 1. SUBSTITUTION PAR UN PHÉNYLE DU BIPHÉNYLE, FLUORÈNE, ET SBF.

Ces éléments nous ont permis d'aborder nos travaux portant sur la régioisomérie du fluorène et du SBF, présentée dans le chapitre 2, à travers l'étude des quatre phényl-fluorènes et phényl-SBFs. Nous avons pu, grâce à cet ensemble (Schéma 1), dégager l'influence de la position de substitution, combinée à l'influence du pont méthylène (fluorène) et de la substitution du pont par un second fluorène (SBF). Ces travaux ont également été l'occasion de présenter le premier exemple de SBF substitué en 1. Cette position permet la meilleure rupture de la conjugaison entre le fluorène et son substituant, propriété intéressante pour dans la conception de matériaux à haut niveau d'énergie d'état triplet (E_T). De plus, elle semble propice à favoriser des interactions à travers l'espace entre le substituant et le fluorène cofacial. Ces deux caractéristiques font du 1-SBF une architecture d'intérêt pour le développement futur de nouveaux matériaux.

Perspectives



SCHÉMA 2. PRÉSENTATION DE L'ARCHITECTURE D-SPIRO-1-A.

Une perspective pertinente pour l'architecture 1-SBF est son utilisation comme plateforme pour développer des matériaux bipolaires à conjugaison rompue (Schéma 2). Ainsi, par rapport à l'architecture D-spiro-A précédemment développée par l'équipe,¹ l'architecture D-*spiro*-1-A présente une rupture de conjugaison supplémentaire par la substitution en position 1. Ce design devrait également améliorer les propriétés thermiques des matériaux.

Chapitre 3

Conclusion

Le chapitre 3 présente un autre exemple de l'exploitation du 1-SBF, par la synthèse et l'étude en détail d'une famille de quatre dimères de SBF, liés par la position 1 d'un premier SBF et par la position 1, 2, 3 ou 4 d'un second SBF (Schéma 3). Les quatre isomères possèdent tous un E_T élevé (>2.80 eV), proche de celui du SBF (2.88 eV). Intégrés en tant que matrices hôtes du dopant FIrpic dans des PhOLEDs bleues, ils présentent les meilleures performances dans la classe des matériaux hôtes purs hydrocarbures (PHC), et rivalisent avec les meilleures matrices bipolaires tout en apportant potentiellement une meilleure stabilité au dispositif.



SCHÉMA 3. REPRÉSENTATION DES QUATRE 1, n''-BISBF AVEC LEURS EQEMAX EN DOPANTS DU FIRPIC.

Perspectives

Avec leur très haut E_T , il pourrait être intéressant d'intégrer ces dimères dans des PhOLEDs avec des dopants émettant dans le bleu profond ($E_T = 2.70 - 2.75 \text{ eV}$).² À notre connaissance, cette série présente en effet les seuls composés *spiro* PHC avec des E_T au-dessus de 2.80 eV.

Au vu de leur performance en PhOLEDs, une autre perspective pour ces matériaux est leur intégration dans des dispositifs émissifs TADF (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*).^{3,4} Cette nouvelle génération d'OLED n'emploie pas de dopant inorganique, mais profite de la fluorescence retardée par le transfert d'énergie du niveau triplet vers le niveau singulet d'un matériau organique. La preuve de concept de l'incorporation de matériaux PHC dans des OLEDs TADF a déjà été faite par l'équipe du Pr. Zuoquan Jiang avec ses dimères **SF33** et **SF34**, qui présentent de bonnes performances.⁵

Chapitre 4

Dans le chapitre 4, nous avons abordé la thématique des nano-anneaux moléculaires. Une revue historique des CPPs a permis de saisir le défi synthétique que représentent ce type d'objets et les efforts qui ont été fournis pour le relever. Ensuite, nous avons porté un regard sur les propriétés surprenantes des [n]CPPs et leurs tentatives de rationalisation, notamment par des études de dépendance à la taille de l'anneau. Cela nous a permis de mieux comprendre la nature spécifique de de la conjugaison qui régit les nano-anneaux, et de formaliser les outils conceptuels pour mieux aborder nos travaux présentés dans le chapitre 5.

Chapitre 5

Conclusion

Le chapitre 5 présente nos travaux concernant les cycloparafluorènes ([n]CPFs), analogues pontés des CPPs. D'abord, nous avons établi une rationalisation complète des propriétés recueillies du [4]CPF à chaînes éthyles (**[4]CP-diEt-F**), en explorant certains aspects non discutés (effets structurels, électrochimie complète, agrégation à l'état solide) dans les deux seules autres contributions de la littératures sur les CPFs.^{6,7} Après avoir montré que les chaînes alkyles portées par les ponts des unités fluorènes jouent manifestement un rôle sur les issues synthétiques, nous avons montré qu'elles ont aussi une influence sur l'arrangement moléculaire des [4]CPFs, et donc sur leurs propriétés photophysiques induites. Finalement, nous avons présenté nos analyses des études préliminaires des premiers exemples de [5]CPFs. Contrairement aux [4]CPFs étudiés, les [5]CPFs présentent une structure dynamique en solution, et ne semblent pas subir d'influence des chaînes alkyes sur leurs propriétés. Enfin, ils présentent des spécificités en émission vis-à-vis de leurs analogues CPPs sur lesquelles nous avons émis des hypothèses.

Perspectives

Afin de rationaliser certains effets observés, des études de modélisation moléculaires analogues à ce qui est présenté dans le chapitre 4 pour les CPPs, pourraient être menées sur les CPFs.

Les deux perspectives envisageables ont déjà constitué des travaux préliminaires, qui n'ont pu aboutir dans le temps imparti. Elles consistent en l'utilisation de la synthèse employée dans le chapitre 5, en modifiant le synthon de départ pour accéder à de nouveaux anneaux.

Ainsi, en remplaçant le dérivé boronique fluorène de départ par un dérivé bifluorène, on ouvre l'accès à de nouvelles tailles de CPFs (Figure 1). Si l'on considère les trois géométries d'intermédiaire platine dont l'existence a été prouvée, on pourrait accéder de cette façon aux [6]CPF (*via* l'intermédiaire platine trinucléaire), [8]CPF (intermédiaire tétranucléaire), et [10]CPF (intermédiaire pentanucléaire). Avec le choix adéquat des chaînes alkyles, une étude de dépendance des propriétés à la taille des CPFs pourrait être menée, et mise en regard avec celles des CPPs.



La substitution du pont des CPFs par un fragment d'une autre nature a également été envisagée. Notre attention s'est naturellement tournée vers la substitution du pont par un fluorène, soit l'utilisation d'un synthon de départ SBF pour former les nano-anneaux correspondant ([n]CSBF, Schéma 4). Nous sommes parvenus à former les **[4]CSBF** et **[5]CSBF** (confirmés par spectrométrie de masse haute résolution), en suivant la méthode décrite dans le chapitre 5. En revanche, nous n'avons pas été capable de les isoler complètement de certaines impuretés, ce qui a empêché leurs analyses. De plus, nos tentatives de croissance de cristaux se sont soldées par des échecs. Une combinaison adéquate de chromatographie sur gel de silice, chromatographie à exclusion stérique, et reprécipitations devraient permettre de purifier ces composés convenablement.



SCHÉMA 4. REPRÉSENTATION D'UN NANO-ANNEAU DE SBF.

Références

(1) Romain, M.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Jacques, E.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9426.

(2) Yook, K. S.; Lee, J. Y. Adv. Mater. **2012**, *24*, 3169.

(3) Zhang, Q.; Li, B.; Huang, S.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. *Nature Photon.* **2014**, *8*, 326.

(4) Endo, A.; Sato, K.; Yoshimura, K.; Kai, T.; Kawada, A.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 083302.

(5) Cui, L. S.; Xie, Y. M.; Wang, Y. K.; Zhong, C.; Deng, Y. L.; Liu, X. Y.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. S. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4213.

(6) Kayahara, E.; Qu, R.; Kojima, M.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18939.

(7) Liu, Y.-Y.; Lin, J.-Y.; Bo, Y.-F.; Xie, L.-H.; Yi, M.-D.; Zhang, X.-W.; Zhang, H.-M.; Loh, T.-P.; Huang, W. Org. Lett. **2016**, *18*, 172.

- ANNEXES -

General experimental methods

All manipulations of oxygen and moisture-sensitive materials were conducted with a standard Schlenk technique. Commercially available reagents and solvents were used without further purification other than those detailed below. THF and toluene were obtained through a PURE SOLV[™] solvent purification system. Light petroleum refers to the fraction with bp 40-60°C. Analytical thin layer chromatography was carried out using aluminium backed plates coated with Merck Kieselgel 60 GF254 and visualized under UV light (at 254 and 360 nm). Silica gel chromatography was carried out using Teledyne Isco CombiFlash® Rf 400 (UV detection 200-360nm), over standard silica cartridges (Redisep® Isco, GraceResolv™ Grace or Puriflash® columns Interchim). ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded using Bruker 300 MHz instruments (1H frequency, corresponding 13C frequency: 75 MHz); chemical shifts were recorded in ppm and J values in Hz. In the ¹³C NMR spectra, signals corresponding to C, CH, CH₂ or CH₃ groups, assigned from DEPT, are noted. The residual signals for the NMR solvents used are 5.32 ppm (proton) and 54.00 ppm (carbon) for CD₂Cl₂, 7.26 ppm (proton) and 77.16 (carbon) for $CDCl_3$, 2.090 ppm (proton) for toluene- d_8 . The following abbreviations have been used for the NMR assignment: s for singlet, d for doublet, t for triplet, q for quadruplet and m for multiplet. High resolution mass spectra were recorded at the *Centre Régional de Mesures* Physiques de l'Ouest (CRMPO-Rennes) on (i) Bruker MicrO-Tof-Q II (Source: Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI - direct introduction) (ASAP-Atmospheric Solids Analysis Probe) at a temperature of 30°C - positive mode) or on (ii) Waters Q-Tof II.

X-Ray

Crystals were picked up with a cryoloop and then frozen at 150 K under a stream of dry N_2 on a APEX II Brucker AXS diffractometer for X-ray data collection (Mo K α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å).

Crystallographic data was deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. 1580867. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [fax: (+44) 1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Figures were generated with Mercury software 3.9.

Spectroscopic studies

Cyclohexane (analytical grade, VWR), THF (analytical grade, VWR), chloroform (analytical grade, VWR), acetonitrile (analytical grade, VWR), 1N solution of sulfuric acid in water (Standard solution, Alfa Aesar), and quinine sulfate dihydrate (99+%, ACROS organics) were used without further purification.

UV-visible spectra were recorded using an UV-Visible spectrophotometer SHIMADZU UV-1605. Molar attenuation coefficients (ϵ) were calculated from the gradients extracted from the plots of absorbance *vs* concentration with five solutions of different concentrations for each sample.

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

Above, *l* and *C* refer respectively to the pathlength and the sample concentration.

Emission spectra were recorded with a HORIBA Scientific Fluoromax-4 equipped with a Xenon lamp.

Quantum yields in solution (\emptyset sol) were calculated relative to quinine sulfate (\emptyset ref = 0.546 in H₂SO₄ 1N). \emptyset sol was determined according to the following equation,

$$\phi sol = \phi ref \times \frac{(Grad_S)}{(Grad_r)} \times \left(\frac{\eta_s}{\eta_r}\right)^2$$

where subscripts *s* and *r* refer respectively to the sample and reference, *Grad* is the gradient from the plot of integrated fluorescence intensity *vs* absorbance, η is the refracting index of the solvent ($\eta_s = 1.426$ for cyclohexane). Five solutions of different concentration (A < 0.1) of the sample and five solutions of the reference (quinine sulfate) were prepared. The integrated area of the fluorescence peak was plotted against the absorbance at the excitation wavelength for both the sample and reference. The gradients of these plots were then injected in the equation to calculate the reported quantum yield value for the sample.

Absolute quantum yields were recorded using a deported HORIBA Scientific Quanta-Phi integrating sphere linked to the Fluoromax-4.

Fluorescent decay measurements were carried out on the HORIBA Scientific Fluoromax-4 equipped with its TCSPC pulsed source interface.

Thin films were prepared by spin-coating ca $300 \ \mu$ L of a THF solution (1 mg/mL) on a sapphire plate (10 mm x 10 mm) at 2500 tr/min on a Süss₊MicroTec Lab Spin 6/8.

IR spectra were recorded on a Bruker Vertex 7 o using a diamond crystal MIRacle ATR (Pike).

Electrochemical studies

Electrochemical experiments were performed under argon atmosphere using a Pt disk electrode (diameter 1 mm). The counter electrode was a vitreous carbon rod and the reference electrode was a silver wire in a 0.1 M AgNO₃ solution in CH₃CN. Ferrocene was added to the electrolyte solution at the end of a series of experiments. The ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺)

couple served as internal standard. The three electrodes cell was connected to a PAR Model 273 potentiostat/galvanostat (PAR, EG&G, USA) monitored with the ECHEM Software. Activated Al_2O_3 was added in the electrolytic solution to remove excess moisture. For a further comparison of the electrochemical and optical properties, all potentials are referred to the SCE electrode that was calibrated at -0.405 V *vs.* Fc/Fc⁺ system. Following the work of Jenekhe,¹ we estimated the electron affinity (EA) or lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the ionization potential (IP) or highest occupied molecular orbital (HOMO) from the redox data. The LUMO level was calculated from: LUMO (eV) = $-[E_{onset}^{red}$ (*vs* SCE) + 4.4] and the HOMO level from: HOMO (eV) = $-[E_{onset}^{ox}$ (*vs* SCE) + 4.4], based on an SCE energy level of 4.4 eV relative to the vacuum. The electrochemical gap was calculated from: $\Delta E^{el} = |HOMO-LUMO|$ (in eV).

Theoretical modelling

Full geometry optimization of the ground state and frequency calculation were performed with Density Functional Theory (DFT) ^{2,3} using the hybrid Becke-3 o parameter exchange⁴⁻⁶ functional and the Lee-Yang-Parr non-local correlation functional⁷ (B3LYP) implemented in the Gaussian 09 (Revision B.01) program suite⁸ using the 6-31G(d) basis set and the default convergence criterion implemented in the program. To overcome the issue of the many possible conformation of the alkyl chains of the presented cyclofluorenes, geometry optimizations were performed starting from the X-ray diffraction crystal structure geometries.

The strain energy calculations were performed as described in literature.9

Geometry optimization of the first excited triplet state (T1) was performed using Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations using the B3LYP functional and the 6-31+G(d) basis set.

Transition diagrams were obtained through TD-DFT calculations performed using the B3LYP functional and the extended 6-311+G(d,p) basis set on the geometry of So.

T1 to S0 energy transition (E_T) was calculated from the difference between the total energy of the molecule in its respective excited triplet state (found trough TD-DFT, B3LYP 6-311+G(d,p)) and its ground singlet state (found through DFT, B3LYP 6-311+G(d,p)) in their optimized geometries.

Spin density (SD) representation was obtained through TD-DFT calculations performed using the extended 6-311+G(d,p) basis set and a triplet spin on the previously optimized geometry of T1.

Calculations were carried out on the *OCCIGEN* calculator of the *Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur* (CINES (Montpellier) under project c2016085032). Figures were generated with GaussView 5.0 and GaussSum 3.0.

Device fabrication and characterization

Devices from chapter 2

OLEDs based on a multilayer structure were fabricated onto patterned ITO coated glass substrates from XinYan Tech (thickness: 100 nm and sheet resistance: less of 20 W/m). The organic materials (from Aldrich and Lumtec) are deposited onto the ITO anode by sublimation under high vacuum (< 10^{-6} Torr) at a rate of 0.2 - 0.3 nm/s.

OLED structure:

Glass/ITO/CuPc 10nm/NPB 40nm/TCTA 10nm/ **Host** + FIrpic: 10% 20nm/TmPyPB 50nm/ LiF 1,2nm/Al 100nm. ITO: Indium Tin Oxide - anode CuPc: copper phtalocyanine - hole injecting layer

NPB: N,N'-di(1-naphtyl)-N,N'-diphenyl-[1,10-biphenyl]-4,4'-diamine - hole transporting layer

TCTA: 4,4',4"-tris(carbazole-9-yl)triphenylamine - electron/exciton blocking layer TmPyPB: 1,3,5-Tris(3-pyridyl-3-phenyl)benzene - electron transport/hole blocking layer LiF/Al:Lithium fluoride covered with aluminum - cathode

FIrpic: Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato- C^2 ,N](picolinato)iridium(III), blue phosphorescent emitter

The entire device is fabricated in the same run without breaking the vacuum. In this study, the thicknesses of the different organic layers were kept constant for all the devices. The active area of the devices defined by the overlap of the ITO anode and the metallic cathode was 0.3 cm^2 .

The current-voltage-luminance (I-V-L) characteristics of the devices were measured with a regulated power supply (Laboratory Power Supply EA-PS 3032-10B) combined with a multimeter and a 1 cm² area silicon calibrated photodiode (Hamamatsu). The spectral emission was recorded with a SpectraScan PR650 spectrophotometer. All the measurements were performed at room temperature and at ambient atmosphere with no further encapsulation of devices

Devices from chapter 3

The *J-L-V* curves and the electroluminescence (EL) spectra of the PhOLEDs are measured by a constant current source meter (KEITHLEY 2400) calibrated with a programmable spectra scan photometer (PHOTO RESEARCH, PR655). The Commission International de I'Eclairage (CIE) coordinates, *J-L-V* curves, current efficiency (CE), and power efficiency (PE) of the devices were recorded directly on the programmable spectra scan photometer. All the measurements are carried out at room temperature and the devices were capsulated with glass lids to isolate from moisture.

Devices structure:

Blue PhOLED devices were fabricated using 11SBF, 12SB, 13SBF or 14SBF as host materials doped by bis(3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl-(2-carboxypyridyl) iridium(III) (FIrpic). The device structure is shown is as follows:

ITO (185 nm)/1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile (HATCN) (10 nm)/1,1-bis[4-[N,N'-di(p-tolyl)amino]-phenyl] cyclohexane (TAPC) (30 nm)/tris(4-(9Hcarbazol-9-yl)phenyl)amine (TcTa) (10 nm)/1,3-bis(*N*-carbazolyl)benzene (mCP) (10 nm)/host:Firpic (15 wt%, 20 nm) /1,3,5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl)benzene (TmPyPb) (40 nm)/8-Hydroxyquinolinolato-lithium (Liq) (2 nm)/Al (120 nm)

The charge transport abilities of the PHC hosts were evaluated by space-limited current (SCLC) method. The SCLC device structures are as follows:

HOD: ITO/MoO₃ (1 nm)/TcTa (10 nm)/PHC (50 nm)/MoO₃ (10 nm)/Al (120 nm); EOD: ITO/Liq (1.5 nm)/PHC (50 nm)/Liq (1.5 nm)/Al (120 nm) (PHC=11SBF, 12SBF, 13SBF or 14SBF).

Synthesis

Compounds described in chapter 2.

Suzuki general procedure

The halogen derivative (1.0 eq.), phenylboronic acid (1.5 eq.), potassium carbonate (3.0 eq.), and [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) (Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂, 0.05 eq.) were dissolved in dry DMF under an argon atmosphere. The mixture was heated to 150°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, a saturated solution of ammonium chloride was added. The organic layer was extracted with dichloromethane and washed with brine. The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.

Spirobi[fluorene] derivatives

1. ethyl 3'-amino-[1,1'-biphenyl]-2-carboxylate



3-Bromoaniline (1.00 g, 5.81 mmol, 1.0 eq.), (2-(ethoxycarbonyl)phenyl)boronic acid (1.46 g, 7.50 mmol, 1.3 eq.), potassium carbonate (2.40 g, 17.4 mmol, 3.0 eq.), and Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (0.237 g, 0.29 mmol, 0.05 eq.) were dissolved in dry DMF. The mixture was heated to 130°C and stirred overnight under an argon atmosphere. After cooling to room temperature, a saturated aqueous solution of ammonium chloride (30 mL) was added. The organic layer was extracted with dichloromethane and washed with brine. The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; λ_{detection}: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate/light petroleum (20:80) at 30 mL/min; collected fraction: 7-12 min], giving the title compound as a brown oil (0.577 g, 2.39 mmol); yield 41 %; ¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.77 (ddd, J = 7.6, 1.5, 0.7 Hz, 1H), 7.53 - 7.45 (m, 1H), 7.43 - 7.33 (m, 2H), 7.16 (td, J = 7.6, 0.7 Hz, 1H), 6.76 -6.61 (m, 3H), 4.12 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 3.69 (s, 2H), 1.05 (t, J = 7.1 Hz, 3H).; ¹³C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 169.34, 147.15, 143.01, 142.90, 132.29, 131.41, 130.88, 129.79, 129.44, 127.53, 119.15, 115.47, 114.26, 61.45, 14.16; HRMS calculated for C₁₅H₁₆NO₂: 242.11755, found: 242.1175 [M+H]+; IR (ATR, cm⁻¹): v = 412, 424, 437, 450, 473, 484, 664, 700, 719, 736, 761, 788, 865, 894, 995, 1015, 1048, 1092, 1128, 1167, 1225, 1249, 1286, 1321, 1366, 1442, 1461, 1475, 1571, 1587, 1598, 1607, 1620, 1706, 2979, 3368, 3455.



3'-Amino-[1,1'-biphenyl]-2-carboxylic acid 1 (200 mg, 0.83 mmol) was dissolved in methanesulfonic acid (5 mL). The solution was heated to 130°C and stirred for 30 min. After cooling to room temperature, a saturated aqueous solution of sodium hydrogen carbonate (30 mL) was added. The organic layer was extracted with dichloromethane and washed with brine. The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel. [column conditions: silica cartridge (12 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate/light petroleum (10:90) at 25 mL/min; collected fraction: 5-10 min], giving the *title compound* as a dark yellow powder (70.3 mg, 0.36 mmol); yield 43 %; mp 116-117°C; ¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.58 (ddd, J = 7.3, 1.2, 0.8 Hz, 1H), 7.52 (ddd, J = 7.4, 1.2, 0.8 Hz, 1H) Hz, 1H), 7.45 (td, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.29 (td, J = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 7.23 (dd, J = 8.3, 7.1 Hz, 1H), 6.86 (dd, J = 7.1, 0.7 Hz, 1H), 6.53 (dd, J = 8.3, 0.7 Hz, 1H), 5.54 (s, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 195.07$, 147.96, 144.86, 144.02, 136.69, 135.65, 134.08, 129.25, 123.53, 120.96, 117.87, 115.29, 110.20; HRMS calculated for C13H9NONa: 218.05763, found: 218.0576 [M+Na]⁺; IR (ATR, cm⁻¹): v = 408, 418, 430, 440, 510, 523, 536, 589, 608, 630, 649, 671, 736, 750, 795, 866, 929, 1011, 1026, 1083, 1136, 1157, 1172, 1193, 1284, 1310, 1391, 1439, 1453, 1472, 1573, 1603, 1673, 1821, 1857, 1917, 1926, 1959, 3055, 3339, 3424, 3452.

1-I-FO. 1-iodo-9H-fluoren-9-one



Hydrochloric acid (20 mL) was added dropwise to a stirring suspension of 1-amino-9H-fluoren-9-one **1-NH₂-FO** (1.00 g, 5.12 mmol) in water (50 mL). The solution was cooled down to 0°C and was allowed to stir for 30 min. A solution of sodium nitrite (880 mg, 12.8 mmol) in water (35 mL) at 0°C was then added dropwise over 5 min. The resulting solution was stirred for 1 h at 0°C. A solution of potassium iodide (8.50 g, 51.2 mmol) in water (100 mL) at 0°C was added dropwise over 10 min. The resulting mixture was stirred for a further 1 h at o°C. The ice bath was removed and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then heated to 60°C for a further 2.5 h. The resulting mixture was stirred at room temperature overnight, quenched with a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate (200 mL) and extracted with dichloromethane. The organic layers were washed with water, dried over magnesium sulfate and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (30:70) at 30 mL/min; collected fraction: 15-30 min], giving the *title compound* as a light yellow powder (1.183 g, 3.87 mmol); yield 75%; mp 144-145°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.73 (dd, *J* = 8.0, 0.8 Hz, 1H), 7.66 (ddd, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 7.61 – 7.51 (m, 3H), 7.35 (ddd, *J* = 7.4, 6.7, 1.9 Hz, 1H), 7.17 (dd, *J* = 8.0, 7.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 191.98, 147.58, 142.36, 140.99, 135.62, 135.49, 134.37, 134.29, 130.13, 124.77, 120.75, 120.65, 91.66; HRMS calculated for C₁₃H₈IO: 306.9620, found: 306.9620 [M+H]+; IR (ATR, cm⁻¹): v = 411, 440, 472, 490, 521, 565, 631, 653, 731, 744, 783, 806, 914, 943, 974, 1009, 1026, 1055, 1084, 1126, 1147, 1184, 1255, 1279, 1292, 1437, 1443, 1562, 1587, 1710, 1812, 3047, 3074.

1-Ph-FO. 1-phenyl-9H-fluoren-9-one



Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.094 g, 0.163 mmol, 0.05 eq.) and tricyclohexylphosphine (0.092 g, 0.327 mmol, 0.1 eq.) were dissolved in dry DMF (10 mL) under an argon atmosphere. The mixture was heated to 120°C and stirred for 15 min before a mixture of 1-iodo-9H-fluoren-9-one 1-I-FO (1.00 g, 3.27 mmol, 1.0 eq.), potassium fluoride (0.569 g, 9.80 mmol, 3.0 eq.) and phenylboronic acid (0.478 g, 3.92 mmol, 1.2 eq.) in dry DMF (15 mL) was added. The resulting mixture was stirred at 120°C overnight. After cooling to room temperature, water was added and the organic layer was extracted with dichloromethane and washed with brine. The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite \mathbb{R} ; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (30:70) at 35 mL/min; collected fraction: 5-15 min], a yellow powder was obtained (0.713 g, 2.78 mmol); yield 85 %; mp 111°C. ¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.68 - 7.40$ (m, 10H), 7.32 (ddd, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.22 (dd, J = 7.3, 1.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 193.37, 146.02, 144.11, 142.61, 138.28, 135.08, 134.78, 132.18, 130.27, 129.76, 129.75, 128.65, 128.37, 124.40, 120.68, 119.89; HRMS calculated for C₁₉H₁₃O: 257.0966, found: 257.0965 [M+H]⁺; IR (ATR, cm⁻¹): v = 507, 538, 570, 615, 650, 675, 696, 735, 748, 806, 879, 910, 945, 978, 1016, 1072, 1115, 1139, 1180, 1251, 1279, 1300, 1444, 1466, 1496, 1569, 1581, 1602, 1700, 1828, 1890, 1959, 3041, 3054, 3390.



2-Iodo-1,1'-biphenyl (787 mg, 2.81 mmol, 1.2 eq.) was dissolved in dry THF (40 mL) and cooled down to -78°C. A 2.5 M pentane solution of n-BuLi (1.2 mL, 3.04 mmol, 1.3 eq.) was then added dropwise to the solution at -78°C. The resulting mixture was stirred at the same temperature for one hour and 1-phenyl-9H-fluoren-9-one 1-Ph-FO (600 mg, 2.34 mmol) dissolved in dry THF (20 mL) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight. Absolute ethanol (20 mL) was added and the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in acetic acid (30 mL) and the solution was heated under reflux before concentrated hydrochloric acid (4 mL) was added. The resulting mixture was stirred under reflux overnight, then cooled down to room temperature and added to water at 0°C (100 mL). The organic phase was extracted with dichloromethane and washed with a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate. The organic layer was then dried over magnesium sulfate, filtrated and concentrated. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite \mathbb{R} ; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (30:70) at 35 mL/min; collected fraction: 20-40 min]. The product was recrystallized from cyclohexane to give a colourless powder (346 mg, 0.88 mmol); yield 38 %; mp 120°C; ¹H NMR $(300 \text{ MHz}, \text{CD}_2\text{Cl}_2)\delta = 7.91 \text{ (dd}, J = 7.6, 1.1 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7.90 \text{ (ddd}, J = 7.6, 1.0 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7.45 \text{ (t}, J$ = 7.6 Hz, 1H), 7.42 - 7.38 (m, 2H), 7.38 - 7.32 (m, 1H), 7.21 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 7.11 -7.02 (m, 1H), 7.11 – 7.00 (m, 2H), 6.95 (dd, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.86 (ddt, *J* = 7.9, 7.1, 1.3 Hz, 1H), 6.70 (dt, J = 7.5, 0.9 Hz, 2H), 6.68 – 6.61 (m, 2H), 6.53 (dt, J = 7.6, 0.9 Hz, 1H), 6.18 – 6.05 (m, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 149.88 (C), 148.87 (2C), 145.81 (C), 143.00 (C), 142.63 (2C), 141.86 (C), 141.37 (C), 139.34 (C), 129.94 (CH), 128.79 (2CH), 128.37 (CH), 128.35 (CH), 128.10 (CH), 127.81 (2CH), 127.78 (2CH), 126.98 (2CH), 126.20 (CH), 124.05 (2CH), 123.98 (CH), 120.65 (CH), 120.46 (2CH), 119.55 (CH), 66.39 (Cspiro); HRMS calculated for C₃₁H₂₁: 393.16433, found: 393.1642 [M+H]⁺; elemental analysis calculated for C₃₁H₂₀: C, 94.86%; H, 5.14%. Found: C, 94.60%; H, 5.17%. IR (ATR, cm⁻¹): v = 412, 454, 472, 489, 518, 565, 617, 626, 637, 683, 703, 727, 746, 823, 913, 975, 1004, 1072, 1104, 1154, 1176, 1261, 1281, 1411, 1445, 1475, 1498, 1583, 3012, 3049; λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 298 (0.93), 309 (1.66).



Sulfuric acid (30 mL) was added dropwise to a stirring suspension of 2-amino-4-bromo benzophenone (2.00 g, 7.24 mmol) in water (10 mL). The resulting solution was heated to 60°C and stirred for 1 h. It was then cooled down to 0°C and sodium nitrite (1.00 g, 14.48 mmol) in water (5 mL) at 0°C was added dropwise. The resulting mixture was stirred overnight at room temperature and then heated to 50°C for 3 h. The yellow precipitate was filtered off and washed with water and cold absolute ethanol. The product was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite \mathbb{R} ; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (20:80) at 35 mL/min; collected fraction: 20-40 min] and was recrystallized from ethyl acetate, giving a light yellow powder (1.03 g, 3.97 mmol); yield 55 %; mp 162°C; ¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.72 (dd, J = 1.5, 0.7 Hz, 1H), 7.65 (ddd, J = 7.3, 1.0, 1.0 Hz, 1H), 7.56 - 7.45 (m, 4H), 7.36 (ddd, 7.3, 5.1, 3.5 Hz, 1H) ; ¹³C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 192.83, 146.71, 143.61, 135.41, 134.75, 133.40, 132.53, 130.37, 130.05, 125.82, 124.80, 124.50, 121.28; HRMS calculated for C₁₃H₇O⁷⁹BrNa: 280.95725, found: 280.9575 [M+Na]⁺; IR (ATR, cm⁻¹): v = 408, 428, 447, 462, 471, 486, 534, 578, 621, 660, 730, 802, 824, 839, 882, 897, 918, 952, 983, 1009, 1033, 1042, 1058, 1086, 1104, 1154, 1194, 1263, 1286, 1300, 1359, 1405, 1439, 1471, 1503, 1532, 1577, 1671, 1705, 1727, 1832, 1893, 1934, 1966, 3056, 3084, 3404.

3-Ph-FO. 3-phenyl-9H-fluoren-9-one



The *title compound* was synthesized according to the Suzuki general procedure using 3-bromo-9H-fluoren-9-one **3-Br-FO** (600 mg, 2.31 mmol), phenylboronic acid (421 mg, 3.46 mmol), potassium carbonate (960 mg, 6.94 mmol), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (94.3 mg, 0.12 mmol) in DMF (20 mL). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (10:90) at 35 mL/min; collected fraction: 40-80 min], a yellow solid was obtained (532 mg, 2.07 mmol); yield 89 %; mp 100-101°C; ¹H NMR (300 MHz,

CD₂Cl₂) δ = 7.77 (dd, J = 1.6, 0.7 Hz, 1H), 7.72 – 7.59 (m, 5H), 7.57 – 7.40 (m, 5H), 7.33 (td, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ =193.66, 148.26, 145.68, 144.60, 140.64, 135.23, 135.19, 129.76, 129.49, 128.40, 124.96; 124.48, 120.95; HRMS calculated for C₁₉H₁₃O: 257.09609, found: 257.0962 [M+H]^{+;} IR (ATR, cm⁻¹): v = 443, 458, 474, 507, 536, 576, 611, 646, 675, 694, 731, 752, 833, 842, 897, 918, 949, 1007, 1016, 1076, 1090, 1101, 1159, 1199, 1255, 1271, 1284, 1300, 1415, 1446, 1473, 1574, 1591, 1603, 1616, 1689, 1703, 3028, 3041.

3-Ph-SBF. 3-phenyl-9,9'-spirobi[fluorene]



2-Iodo-1,1'-biphenyl (624 mg, 2.23 mmol, 1.15 eq.) was dissolved in dry THF (10 mL) and cooled down to -78°C. A 2.5 M pentane solution of *n*-BuLi (0.9 mL, 2.23 mmol, 1.15 eq.) was then added dropwise to the solution at -78°C. The resulting mixture was stirred at the same temperature for one hour and 3-phenyl-9H-fluoren-9-one 3-Ph-FO (500 mg, 1.94 mmol) dissolved in dry THF (5 mL) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight. Absolute ethanol (2 mL) was added and the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in acetic acid (30 mL) and the solution was heated to 100°C before concentrated hydrochloric acid (1 mL) was added dropwise. The resulting mixture was heated under reflux for 4 h. The reaction mixture was then cooled down to room temperature and water (20 mL) was added. The organic phase was extracted with dichloromethane and washed with a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate. The organic layer was then dried over magnesium sulfate, filtrated and concentrated. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite \mathbb{R} ; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (5:95) at 35 mL/min; collected fraction: 15-25 min] to give a colourless powder (684 mg, 1.74 mmol); yield 90 %; mp 100-105°C; 1H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.11 (dd, *J* = 1.8, 0.6 Hz, 1H), 7.96 (dt, *J* = 7.7, 1.0 Hz, 1H), 7.91 (dt, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 2H), 7.75 – 7.63 (m, 2H), 7.55 – 7.30 (m, 7H), 7.15 (tdd, *J* = 7.5, 2.5, 1.1 Hz, 3H), 6.80 – 6.69 (m, 4H);¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 149.73 (C), 149.28 (2C), 148.51 (C), 143.07 (C), 142.42 (2C), 142.24 (C), 141.79 (C), 141.69 (C), 129.39 (2CH) , 128.58 (CH), 128.44 (2CH), 128.42 (3CH), 127.95 (CH), 127.76 (2CH), 127.54 (CH), 124.58 (CH), 124.41 (CH), 124.40 (2CH), 120.79 (CH), 120.75 (2CH), 119.38 (CH), 66.35 (Cspiro); HRMS calculated for C₃₁H₂₁: 393.16433, found: 393.16378 [M+H]+; elemental analysis calculated for C₃₁H₂₀: C, 94.86%; H,

5.14%; found: C, 94.29%; H, 5.03%; IR (ATR, cm⁻¹): $v = 412, 438, 475, 494, 512, 553, 612, 621, 635, 643, 693, 728, 748, 828, 886, 910, 946, 978, 1007, 1018, 1031, 1075, 1105, 1153, 1247, 1283, 1412, 1444, 1474, 1567, 1582, 1599, 3030, 3058. <math>\lambda_{abs}$ [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 297 (0.92), 309 (1.49), 316 (0.64).

Fluorene derivatives

Ketone reduction general procedure

The phenyl-fluorenone (65.4 mg, 0.25 mmol, 1 eq.) was dissolved in diethylene glycol (5 mL) and the solution was degassed with argon for 20 min while being heated to 100°C. Hydrazine monohydrate (0.06 mL, 1.27 mmol, 5 eq.) was added dropwise and the mixture was stirred overnight at 100°C. Potassium hydroxide (71.2 mg, 1.27 mmol, 5 eq.) in degassed water (2 mL) was added dropwise. The resulting mixture was stirred at 130°C for 6 h. The solution was allowed to cool down to room temperature and was poured into water (100 mL). The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The organic extracts were combined, washed with brine, dried over magnesium sulfate, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.

1-Ph-F. 1-phenyl-9H-fluorene



The title compound was synthetized according to the ketone reduction procedure described above using 1-phenyl-9H-fluoren-9-one **1-Ph-FO**. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (4 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 18 mL/min; collected fraction: 1-2 min] to give a colourless oil (42 mg, 0.17 mmol); yield 69 %; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.90 – 7.78 (m, 2H), 7.65 – 7.58 (m, 2H), 7.57 – 7.46 (m, 4H), 7.46 – 7.38 (m, 2H), 7.38 – 7.28 (m, 2H), 3.98 (d, J = 1.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 143.94 (C), 142.74 (C), 142.07 (C), 141.65 (C), 141.55 (C), 139.73 (C), 129.10 (2CH), 129.07 (2CH), 128.05 (CH), 127.91 (CH), 127.84 (CH), 127.43 (CH), 127.29 (CH), 125.46 (CH), 120.49 (CH), 119.46 (CH), 37.45 (CH₂); HRMS calculated for C₁₉ H₁₅: 243.1168, found: 243.1169 [M+H]⁺; IR (ATR, cm⁻¹): v = 426, 463, 484, 565, 619, 698, 748, 804, 945, 1059, 1074, 1169, 1190, 1307, 1398, 1414, 1454, 1481, 1500, 1583, 3026, 3053.



The *title compound* was synthetized according to the Suzuki general procedure using 2-bromo-9H-fluorene (200 mg, 0.81 mmol), phenylboronic acid (149 mg 1.22 mmol), potassium carbonate (338 mg, 2.45 mmol), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (33.3 mg, 0.04 mmol) in DMF (10 mL). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (12 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 30 mL/min; collected fraction: 7-15 min], a colourless powder was obtained (108 mg, 0.44 mmol); yield 55 %; mp 191°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.87 (dd, *J* = 7.9, 0.6 Hz, 1H), 7.85 – 7.78 (m, 2H), 7.73 – 7.67 (m, 2H), 7.65 (ddt, *J* = 7.9, 1.6, 0.7 Hz, 1H), 7.61 – 7.55 (m, 1H), 7.53 – 7.44 (m, 2H), 7.44 – 7.28 (m, 3H), 3.99 (s, 2H);¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.06 (C), 143.62 (C), 141.36 (C), 141.28 (C), 140.88 (C), 139.73 (C), 128.76 (2CH), 127.11 (CH), 127.02 (2CH), 126.76 (CH), 126.73 (CH), 125.84 (CH), 125.04 (CH), 123.69 (CH), 120.03 (CH), 119.87 (CH), 36.96 (CH₂); HRMS calculated for C₁₉H₁₅: 243.1168, found: 243.1165 [M+H]⁺; IR (ATR, cm⁻¹): v = 410, 428, 438, 445, 466, 475, 482, 525, 648, 688, 732, 748, 831, 876, 950, 1018, 1181, 1397, 1414, 1453, 1469.

3-Ph-F. 3-phenyl-9H-fluorene



The title compound was synthetized according to the ketone reduction procedure described above using 3-phenyl-9H-fluoren-9-one **3-Ph-FO**. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (4 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 18 mL/min; collected fraction: 1-2 min] to give a colourless powder (36 mg, 0.15 mmol); yield 59 %; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.05 (dd, J = 1.8, 0.6 Hz, 1H), 7.89 (dt, J = 7.5, 0.8 Hz, 1H), 7.76 – 7.69 (m, 2H), 7.67 – 7.54 (m, 3H), 7.54 – 7.46 (m, 2H), 7.46 – 7.31 (m, 3H), 3.97 (d, J = 1.1 Hz, 2H). ; ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.37 (C), 143.12 (C), 142.90 (C), 142.10 (C), 142.06 (C), 140.59 (C), 129.36 (2CH), 127.78 (2CH), 127.76 (CH), 127.48 (CH), 127.35 (CH), 126.46 (CH), 125.87 (CH), 125.69 (CH), 120.45 (CH), 119.00 (CH), 37.25.(CH₂); HRMS calculated for C₁₉H₁₅: 243.1168, found: 243.1167 [M+H]⁺; IR (ATR, cm⁻¹): v = 407, 422, 430, 448, 464, 471, 494, 510, 531, 566, 615, 631, 396, 729, 753, 770, 778, 803, 861, 882, 944, 1008, 1019, 1029, 1037, 1077, 1099, 1260, 1394, 1415, 1450, 1476, 1562, 1590.

4-Ph-FO. 4-phenyl-9H-fluoren-9-one



The *title compound* was synthetized according to the Suzuki general procedure using 4-bromo-9H-fluoren-9-one (100 mg, 0.38 mmol), phenylboronic acid (70.6 mg 0.58 mmol), potassium carbonate (157 mg, 1.14 mmol), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (15.5 mg, 0.019 mmol) in DMF (5 mL). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (4 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (5:95) at 18 mL/min; collected fraction: 20-35 min], yellow needles were obtained (82 mg, 0.32 mmol); yield 84 %; mp 113°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.73 – 7.58 (m, 2H), 7.59 – 7.41 (m, 5H), 7.42 – 7.29 (m, 2H), 7.28 – 7.13 (m, 2H), 6.83 – 6.72 (m, 1H). ; ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 194.03, 145.07, 141.56, 140.06, 138.91, 137.26, 135.26, 135.00, 134.89, 129.35, 129.28, 129.24, 128.69, 124.41, 123.71, 123.51 (three missing carbons due to signal overlap); HRMS calculated for C₁₉H₁₂ONa: 279.07803, found: 279.0782 [M+Na]⁺; IR (ATR, cm⁻¹): v = 422, 432, 453, 466, 486, 540, 567, 578, 597, 613, 651, 686, 704, 732, 762, 786, 817, 826, 856, 882, 932, 977, 1000, 1025, 1069, 1079, 1088, 1163, 1180, 1193, 1239, 1264, 1294, 1304, 1318, 1366, 1406, 1446, 1465, 1496, 1567, 1581, 1600, 1709, 1831, 1863, 3023, 3059.

4-Ph-F. 4-phenyl-9H-fluorene



The title compound was synthetized according to the ketone reduction procedure described above using 4-phenyl-9H-fluoren-9-one *4-Ph-FO*. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (4 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 18 mL/min; collected fraction: 2-5 min] to give a colourless powder (33 mg, 0.14 mmol); yield 54 %; mp 74°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.61 – 7.44 (m, 7H), 7.36 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.28 – 7.18 (m, 2H), 7.10 – 7.01 (m, 1H), 6.96 (dt, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 3.98 (s, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.64 (C), 144.41 (C), 142.07 (C), 141.93 (C), 139.13 (C), 138.38 (C), 129.68 (2CH), 129.25 (CH), 129.03 (2CH), 128.03 (CH), 126.95 (CH), 126.81 (CH), 126.69 (CH), 125.38 (CH), 124.52 (CH), 123.35

(CH), 37.52 (CH₂); HRMS calculated for $C_{19}H_{15}$: 243.11683, found: 243.1160 [M+H]⁺; IR (ATR, cm⁻¹): v = 426, 438, 447, 470, 538, 555, 567, 576, 617, 669, 686, 700, 735, 744, 760, 769, 779, 789, 848, 862, 893, 914, 951, 968, 1001, 1026, 1070, 1103, 1070, 1155, 1250, 1284, 1390, 1404, 1417, 1442, 1454, 1477, 1498, 1585, 1604, 1674, 1819, 1888, 1934, 1961, 1982, 2895, 3020, 3055.

Compounds described in chapter 3 **1-Br-FO**. 1-bromo-9H-fluoren-9-one



The title compound was synthesised according to a previously published procedure with minor adjustments.¹⁰ 2-bromobenzaldehyde (7.40 g, 40 mmol, 1 eq.), iodobenzene (11.4 g, 56 mmol, 1.4 eq.), 2-aminobenzoic acid (2.19 g, 16 mmol, 0.4 eq.), trifluoroacetic acid silver salt (17.7 g, 80 mmol, 2 eq.) and Pd(Oac)₂ (0.898 g, 4.0 mmol, 0.1 eq.) were dissolved in a 9:1 mixture of acetic acid (240 mL) and hexafluoro-2-propanol (26 mL) under an argon atmosphere. The solution was heated to 120°C and stirred for 36 h. The crude mixture was filtered through a pad of silica gel and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm) dichloromethane/light petroleum (30:70) at 40 mL/min; collected fraction: 20-40 min] to give yellow needles (1.55 g, 6 mmol); yield 15 %; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.69 (dt, *J* = 7.4, 0.9 Hz, 1H), 7.58 – 7.46 (m, 3H), 7.41 (dd, *J* = 8.1, 0.9 Hz, 1H), 7.37 – 7.27 (m, 2H).

1,1"biFO. 9H,9'H-[1,1'-bifluorene]-9,9'-dione



1-Br-FO (1.30 g, 5 mmol, 1 eq.), B-pin (1.65 g, 6.5 mmol, 1.3 eq.), Pd(dppf)Cl₂ (110 mg, 0.15 mmol, 3% eq.), and KOAc (736 mg, 7.5 mmol, 1.5 eq.) were dissolved in 30 ml of dry 1,4-dioxane under an argon atmosphere. The solution was heated at 100°C and stirred for 12 h. Then **1-Br-FO** (1.16 g, 4.5 mmol, 0.9 eq.), Pd(PPh₃)₄ (150 mg, 0.13 mmol, 2.5% eq.), K₂CO₃ (1.24 g, 9 mmol, 1.8 eq.) and 15 ml dry 1,4-dioxane were added in the reaction mixture at 100 °C and the mixture was stirred for 12 h. The resulting mixture was cooled down to room temperature. The organic material was concentrated reduced pressure and purified by column chromatography on silica gel [dichloromethane/light petroleum (1:1)], to afford the *title*

compound as a yellow solid (1.33 g, 3.71 mmol); yield 78 %; mp ??°C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 7.61 - 7.55 (m, 2H), 7.55 - 7.50 (m, 2H), 7.48 (td, J=7.8 Hz, 1H), 7.25 (td, J=7.8 Hz, 1H), 7.18 (dd, J=0.6, 1.2 Hz, 1H); EA calculated for C₂₆H₁₄O₂: C, 87.13; H, 3.94. Found C, 87.01; H, 3.99.

1,1"-BiSBF. 1,1"-bi(9,9'-spirobi[fluorene])



2-Iodo-1,1'-biphenyl (3.08 g, 11.0 mmol, 2.20 eq.) was dissolved in 30 ml of THF under an argon atmosphere. The solution was cooled down to -78°C before a 2.4 M solution of *n*-BuLi (5.00 mL, 12.0 mmol, 2.40 eq.) was added dropwise. After 1 hour of stirring at -78°C, 1,1"biFO (1.79 g, 5.00 mmol, 1.00 eq.) dissolved in 30 ml of THF was slowly added to the mixture which was then stirred at room temperature for 24 h. The resulting mixture was quenched with water (10 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 50 mL). The combined organic extracts were concentrated under reduced pressure and washed with warm methanol. The crude intermediate was then dissolved in acetic acid (20 ml) and heated to 110°C for 3 h before 1.6 ml of concentrated HBr (2.43 g, 30.0 mmol, 20 eq.) was added to the mixture which was stirred at 110°C for 5 h. The resulting mixture was cooled down to room temperature and poured into water (100 mL). The precipitate was isolated by filtration and purified by column chromatography on silica gel [dichloromethane/light petroleum (1:4)], to afford the title compound as a white solid (0.953 g, 1.51 mmol); yield 30% over two steps; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = δ 7.77 (d, 2H), 7.67 (dt, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.52 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.39 (t, 2H), 7.23 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 7.17 (t, 2H), 7.07 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 6.93 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 6.66 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.49 (dt, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 4H), 6.26 (dt, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 2H), 5.65 (dd, J = 7.7, 1.2 Hz, 2H).; ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 152.53, 150.47, 145.50, 143.58, 143.03, 142.71, 142.44, 141.12, 136.98, 130.18, 128.22, 128.10, 128.01, 127.73, 127.33, 126.76, 123.75, 123.20, 121.22, 120.01, 119.77, 119.26, 66.96; HRMS calculated for C₅₀H₃₀: 630.2342, found: 630.2342 [M+H]⁺⁻.


2-Iodo-1,1'-biphenyl (1.65 g, 5.91 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in dry THF (30 mL) and cooled down to -78°C. A 2.5 M pentane solution of *n*-BuLi (2.62 mL, 6.56 mmol, 1.15 eq.) was then added dropwise to the solution at -78°C. The resulting mixture was stirred at the same temperature for one hour and 3-bromo-9H-fluoren-9-one 3-Br-FO (1.70 g, 6.56 mmol, 1.15 eq.) dissolved in dry THF (30 mL) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight. Absolute ethanol (2 mL) was added and the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was suspended in acetic acid (100 mL) and the solution was heated to 100°C until complete dissolution before concentrated hydrochloric acid (4 mL) was added dropwise. The resulting mixture was heated under reflux overnight. The reaction mixture was then cooled down to room temperature and a saturated solution of ammonium chloride (100 mL) was added. The organic material was extracted with dichloromethane $(3 \times 100 \text{ mL})$ and washed with a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate (100 mL) and brine (2×100 mL). The organic layer was then dried over magnesium sulfate, filtrated and concentrated. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; λ_{detection}: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (10:90) at 35 mL/min] to give a colourless powder (1.75 mg, 4.43 mmol); yield 75 %; ¹H NMR (300 MHz, CDCl2) δ = 7.97 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.38 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 3H), 7.22 (dd, J = 8.1, 1.9 Hz, 1H), 7.17 – 7.05 (m, 3H), 6.73 (dd, J = 7.7, 4.2 Hz, 3H), 6.60 (d, J = 8.1 Hz, 1H).

Borylation general procedure

Anhydrous THF (10 mL/mmol) was added to the halogen derivative (1.0 eq.) under an argon atmosphere and the mixture was cooled down to -78° C. A 2.5 M solution of *n*-BuLi (1.2 eq.) was added dropwise and the solution was stirred at -78° C for 1 h. 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.35 eq.) was then added all at once. The mixture was allowed to warm up slowly to room temperature and stirred overnight. Diethyl ether (150 mL) was added. The organic layer was washed with water (2 × 100 mL) and brine (100 mL), dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.



The *title compound* was synthetized according to the borylation general procedure using **2-Br-SBF** (800 mg, 2.02 mmol), *n*-BuLi (0.97 mL, 2.43 mmol.) and tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.54 mL, 2.73 mmol). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate/light petroleum (5:95) at 35 mL/min, a colourless powder was obtained (599 mg, 1.35 mmol); yield 67 %; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.91 – 7.78 (m, 5H), 7.41 – 7.31 (m, 3H), 7.19 (t, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.16 – 7.01 (m, 3H), 6.75 – 6.61 (m, 3H), 1.25 (s, 12H).

3-Bpin-SBF. 2-(9,9'-spirobi[fluoren]-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



The *title compound* was synthetized according to the borylation general procedure using **3-Br-SBF** (1.00 g, 2.53 mmol), *n*-BuLi (1.21 mL, 3.04 mmol) and tetramethyl-1,3,2dioxaborolane (0.67 mL, 3.42 mmol). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate/light petroleum (5:95) at 35 mL/min; collected fraction], a colourless powder was obtained (0.833 g, 1.87 mmol); yield 74 %; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.40 (s, 1H), 7.97 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.67 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.41 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 7.14 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H), 6.80 (td, *J* = 9.4, 7.7, 5.7 Hz, 4H), 1.44 (s, 12H).



The *title compound* was synthetized according to the borylation general procedure using **4-Br-SBF** (1.00 g, 2.53 mmol), *n*-BuLi (1.21 mL, 3.04 mmol) and tetramethyl-1,3,2dioxaborolane (0.67 mL, 3.42 mmol). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm);); ethyl acetate/light petroleum (5:95) at 35 mL/min], a colourless powder was obtained (0.871 g, 1.95 mmol); yield 77 %; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.82 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.84 (dd, *J* = 7.6, 4.6 Hz, 3H), 7.55 – 7.28 (m, 3H), 7.10 (td, *J* = 7.5, 2.7 Hz, 4H), 6.92 – 6.77 (m, 1H), 6.78 – 6.57 (m, 3H), 1.53 (s, 12H).

Suzuki general procedure

The 1-halogen-fluorenone derivative (1.0 eq.), the corresponding pinacol diboron derivative eq.), potassium carbonate and (1.2)(3.0)eq.), [1,1'bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) (Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂, 0.05 eq.) were dissolved in degassed DMF (15 mL/mmol of 1-Br-FO) under an argon atmosphere. The mixture was heated to 150°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, a saturated solution of ammonium chloride (20-30 mL) was added. The organic layer was extracted with dichloromethane $(3 \times 50 \text{ mL})$ and washed with brine $(2 \times 100 \text{ mL})$. The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.

1-2'-SBF-FO. 1-(9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl)-9H-fluoren-9-one



The *title compound* was synthetized according to the Suzuki general procedure using **1-I-FO** (600 mg, 1.96 mmol), **2-Bpin-SBF** (1041 mg 2.35 mmol), potassium carbonate (813

mg, 5.88 mmol), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (80.0 mg, 0.10 mmol) in DMF (30 mL). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (20:80) at 40 mL/min], a yellow powder was obtained (824 mg, 1.67 mmol); yield 85 %; mp 160°C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.90 (td, *J* = 7.5, 0.7 Hz, 2H), 7.82 (dt, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 2H), 7.64 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.53 (dt, *J* = 7.3, 0.9 Hz, 1H), 7.48 – 7.30 (m, 7H), 7.25 (td, *J* = 7.2, 1.4 Hz, 1H), 7.13 (tdd, *J* = 7.5, 5.5, 1.1 Hz, 3H), 7.00 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 6.87 – 6.81 (m, 3H), 6.73 (dt, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1H).; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 192.82, 149.46, 148.86, 148.68, 145.56, 143.57, 142.31, 142.06, 141.92, 141.69, 137.22, 134.45, 134.36, 134.04, 131.78, 129.72, 129.21, 128.02, 127.89, 127.81, 124.46, 124.21, 124.11, 120.36, 120.03, 119.23, 119.13, 66.23; HRMS calculated for C₃₈H₂₂ONa: 517.15629, found: 517.1564 [M+Na]⁺.

1-3'-SBF-FO. 1-(9,9'-spirobi[fluoren]-3-yl)-9H-fluoren-9-one



The *title compound* was synthetized according to the Suzuki general procedure using **1-Br-FO** (345 mg, 1.33 mmol), **3-Bpin-SBF** (707 mg 1.60 mmol), potassium carbonate (552 mg, 3.99 mmol), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (54 mg, 0.07 mmol) in DMF (20 mL). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (20:80) at 35 mL/min], a yellow powder was obtained (486 mg, 0.984 mmol); yield 74 %; mp 230°C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.02 (dd, *J* = 1.7, 0.7 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 3H), 7.69 – 7.46 (m, 5H), 7.44 – 7.23 (m, 6H), 7.22 – 7.06 (m, 3H), 6.85 (dt, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 2H), 6.80 (dd, *J* = 7.9, 0.6 Hz, 1H), 6.76 (dt, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 1H).; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 193.22, 149.19, 148.93, 148.88, 145.71, 143.74, 142.60, 141.94, 141.86, 141.67, 137.21, 134.63, 134.42, 134.35, 131.92, 129.98, 129.37, 129.14, 128.02, 127.99, 127.85, 124.43, 124.27, 124.16, 123.55, 120.96, 120.30, 120.16, 120.09, 119.37, 66.05.; HRMS calculated for C₃₈H₂₂ONa: 517.15629, found: 517.1564 [M+Na]⁺.



The *title compound* was synthetized according to the Suzuki general procedure using **1-Br-FO** (380 mg, 1.47 mmol), **4-Bpin-SBF** (759 mg 1.72 mmol), potassium carbonate (608 mg, 4.40 mmol), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (60.0 mg, 0.07 mmol) in DMF (20 mL). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (20:80) at 35 mL/min], a yellow powder was obtained (563 mg, 1.13 mmol); yield 77 %; mp 238°C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.79 – 7.68 (m, 1H), 7.66 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.60 – 7.49 (m, 2H), 7.46 – 7.34 (m, 3H), 7.31 (dd, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.25 – 7.11 (m, 4H), 7.07 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.01 – 6.83 (m, 4H), 6.79 (dd, *J* = 6.5, 2.2 Hz, 1H), 6.75 – 6.54 (m, 1H).; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 192.57, 149.35, 149.31, 149.04, 148.96, 145.25, 143.91, 142.37, 141.98, 141.54, 140.24, 139.37, 134.66, 134.56, 134.39, 133.24, 131.55, 131.24, 129.40, 128.72, 128.38, 127.86, 127.71, 127.50, 127.46, 127.39, 124.81, 124.47, 124.31, 124.00, 123.65, 122.15, 120.34, 120.11, 120.02, 119.95, 65.94.; HRMS calculated for C₃₈H₂₂ONa: 517.15629, found: 517.1562 [M+Na]⁺.

SBF dimer general procedure

2-Iodo-1,1'-biphenyl (1.4 eq.) was dissolved in dry THF (8.8 mL/mmol) and cooled down to -78° C. A 2.5 M pentane solution of *n*-BuLi (1.5 eq.) was then added dropwise to the solution at -78° C. The resulting mixture was stirred at the same temperature for one hour and the corresponding 1-SBF fluorenone (1 eq.) dissolved in dry THF (12 mL/mmol) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight. Absolute ethanol (2 mL) was added and the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in acetic acid (30 mL/mmol of fluorenone) and the solution was heated to 100°C before concentrated hydrochloric acid (1-2 mL) was added dropwise. The resulting mixture was heated under reflux for 4 h. The reaction mixture was then cooled down to room temperature and water (20 mL) was added. The organic phase was extracted with dichloromethane (3 × 50 mL) and washed with a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate (50 mL), water (2 × 50 mL) and brine (100 mL). The organic

layer was then dried over magnesium sulfate, filtrated and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.

1,2"-BiSBF. 1,2"-bi(9,9'-spirobi[fluorene])



The title compound was synthetized according to the SBF dimer general procedure using 2-Iodo-1,1'-biphenyl (675 mg, 2.41 mmol) and 1-2'-SBF-FO (795 mg, 1.61 mmol). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 35 mL/min, a colourless powder was obtained (792 mg, 1.26 mmol); yield 78 %; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.83 (dd, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 1H), 7.83 (dd, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.79 (dt, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2H), 7.72 (dt, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.50 (dt, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2H), 7.39 – 7.32 (m, 2H), 7.33 (t, 1H), 7.31 (t, 1H), 7.30 (t, 1H), 7.24 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 7.15 (td, 2H), 7.13 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.02 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.02 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.93 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 6.77 (dd, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 6.59 (dt, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 2H), 6.50 (dt, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 1H), 6.48 - 6.45 (m, 2H), 6.44 (dd, *J* = 8.0, 0.7 Hz, 1H), 6.05 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 5.93 (dd, *J* = 1.6, 0.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 150.33, 149.99, 149.19, 149.08, 147.76, 144.92, 143.40, 142.49, 142.21, 141.94, 141.44, 141.14, 140.56, 140.20, 130.89, 128.79, 128.48, 128.33, 128.26, 128.16, 128.11, 128.05, 127.98, 124.85, 124.62, 123.97, 123.90, 123.71, 120.61, 120.58, 120.49, 120.37, 119.55, 118.48, 66.55, 66.32.; HRMS calculated for C₅₀H₃₀: 630.2342, found: 630.2342 [M+H]+·

1,3"-BiSBF. 1,3"-bi(9,9'-spirobi[fluorene])



The *title compound* was synthetized according to the SBF dimer general procedure using 2-Iodo-1,1'-biphenyl (317 mg 1.13 mmol) and **1-3'-SBF-FO** (400 mg 0.81 mmol). After

purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum 35 mL/min], a colourless powder was obtained (641 mg, 1.02 mmol); yield 90 %; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.94 (dd, 1H), 7.91 (dt, 1H), 7.86 (dt, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 2H), 7.49 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.41 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 0H), 7.30 – 7.27 (m, 2H), 7.22 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 7.13 (td, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 3H), 7.08 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.06 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 6.57 (t, *J* = 1.2 Hz, 1H), 6.58 (dt, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H), 6.07 – 6.04 (m, 1H), 6.04 – 6.00 (m, 1H).; ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.03, 149.42, 149.33, 149.00, 146.92, 145.96, 143.19, 142.51, 142.31, 142.19, 141.83, 141.31, 140.66, 139.25, 130.13, 128.97, 128.54, 128.43, 128.32, 128.14, 128.12, 127.93, 127.90, 124.50, 124.20, 123.98, 123.94, 122.38, 121.17, 120.74, 120.61, 120.49, 119.69, 66.53, 66.02.; HRMS calculated for C₅₀H₃₀: 630.2342, found: 630.2341 [M+H]⁺.

1,4"-BiSBF. 1,4"-bi(9,9'-spirobi[fluorene])



The *title compound* was synthetized according to the SBF dimer general procedure using 2-Iodo-1,1'-biphenyl (850 mg 3.03 mmol) and **1-4'-SBF-FO** (950 mg 1.92 mmol). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 35 mL/min], a colourless powder was obtained (820 mg, 1.30 mmol); yield 68; HRMS calculated for C₅₀H₃₀: 630.2342, found: 630.2339 [M+H]⁺⁻.

1-aryl-fluorenones Suzuki general procedure

The 1-halogen-fluorenone derivative (1.0 eq.), the corresponding boronic derivative (1.2 eq.), potassium carbonate (3.0 eq.), and [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) (Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂, 0.05 eq.) were dissolved in dry DMF under an argon atmosphere. The mixture was heated to 150°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, a saturated solution of ammonium chloride was added. The organic layer was extracted with dichloromethane and washed with brine. The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.



The *title compound* was synthetized according to the Suzuki general procedure using **1-Br-FO** (355 mg, 1.37 mmol), naphtalen-1-ylboronic acid (283 mg 1.64 mmol), potassium carbonate (568 mg, 4.40 mmol), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (56.0 mg, 0.07 mmol) in DMF (20 mL). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (20:80) at 35 mL/min], a yellow powder was obtained (300 mg, 0.98 mmol); yield 71 %; mp 203°C; ¹H NMR (300 MHz, solvent) $\delta = \delta$ 7.94 (d, *J* = 8.2, 2H), 7.67 – 7.42 (m, 9H), 7.36 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.27 (td, *J* = 7.2, 1.1 Hz, 2H).; ¹³C NMR (75 MHz, solvent) δ = 192.69, 145.19, 143.90, 140.14, 136.15, 134.57, 134.36, 134.10, 133.57, 132.54, 131.87, 131.72, 129.33, 128.52, 128.48, 126.55, 126.11, 125.86, 125.62, 125.24, 124.30, 120.28, 119.69.; HRMS calculated for C₂₇H₁₇O: 357.12739, found: 357.1276 [M+H]⁺

1-Anth-FO. 1-(anthracen-9-yl)-9H-fluoren-9-one



The *title compound* was synthetized according to the Suzuki general procedure using **1-Br-FO** (355 mg, 1.37 mmol), 1-(anthracen-9-yl)-Bpin (500 mg 1.64 mmol), potassium carbonate (568 mg, 4.11 mmol), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (56.0 mg, 0.07 mmol) in DMF (20 mL). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (20:80) at 35 mL/min], a yellow powder was obtained (278 mg, 0.78 mmol); yield 55 %; mp 236°C; ¹³C NMR (75 MHz, solvent) δ = 192.33, 145.36, 144.01, 138.35, 134.59, 134.39, 134.32, 133.40, 133.06, 132.91, 131.45, 129.97, 129.38, 128.78, 127.28, 126.05, 125.66, 125.17, 124.34, 120.40, 120.01.; HRMS calculated for C₂₇H₁₇O: 357.12739, found: 357.1276 [M+H]⁺



The *title compound* was synthetized according to the Suzuki general procedure using **1-Br-FO** (355 mg, 1.37 mmol), phenanthrene-9-ylboronic acid (365 mg 1.64 mmol), potassium carbonate (568 mg, 4.11mmol), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (56.0 mg, 0.07 mmol) in DMF (20 mL). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (20:80) at 35 mL/min], a yellow powder was obtained (382 mg, 1.07 mmol); yield 78 %; mp 195°C;¹³C NMR (75 MHz, solvent) δ = 192.61, 145.12, 143.91, 140.00, 135.14, 134.56, 134.31, 132.45, 131.99, 131.55, 131.18, 130.57, 130.36, 129.32, 128.93, 127.09, 126.85, 126.81, 126.58, 126.55, 126.38, 124.30, 123.10, 122.79, 120.31, 119.82.; HRMS calculated for C₂₇H₁₆O: 356.11957, found: 356.1198 [M]⁺⁻

1-Pyre-FO. 1-(pyren-1-yl)-9H-fluoren-9-one



Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (93.4 g, 0.16 mmol, 0.05 eq.) and tricyclohexylphosphine (91.2 g, 0.33 mmol, 0.1 eq.) were dissolved in dry DMF (25 mL) under an argon atmosphere. The mixture was heated to 120°C and stirred for 15 min before a mixture of **1-I-FO** (1000 mg, 3.27 mmol, 1.0 eq.), potassium fluoride (565 mg, 9.81 mmol, 3.0 eq.) and pyrene-1-boronic acid (964 mg, 3.92 mmol, 1.2 eq.) in dry DMF (25 mL) was added. The resulting mixture was stirred at 120°C overnight. After cooling to room temperature, water was added and the organic layer was extracted with dichloromethane and washed with brine. The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (30:70) at 35 mL/min], an orange powder was obtained (0.638 g, 1.67 mmol); yield 43 %; mp 220°C. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.26 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.21 (dd, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 8.17 – 8.08 (m, 3H), 8.06 – 7.94 (m, 3H), 7.89 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 7.73 – 7.57 (m, 3H), 7.56 – 7.47 (m, 2H), 7.37 (dd, J = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.27 (td, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H).; ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 192.76, 145.35, 143.92, 140.62, 134.61, 134.38, 134.09, 133.47, 133.10, 131.76, 131.57, 131.35, 131.12, 129.37, 129.03, 127.70, 127.67, 127.22, 126.02, 125.34, 125.17, 125.08, 124.86, 124.46, 124.33, 120.33, 119.74; HRMS calculated for C₂₉H₁₇O: 381.12739, found: 381.127 [M+H]⁺

1-CBZ-FO. 1-(9H-carbazol-9-yl)-9H-fluoren-9-one



1-I-FO (519 mg, 1.70 mmol, 1.0 eq), carbazole (366 mg 2.19 mmol, 1.3 eq), TMEDA (298 mg, 2.56 mmol, 1.5 eq), potassium phosphate (1004 mg, 4.73 mmol, 2.8 eq), and copper(I) oxide (333 mg, 2.33 mmol, 1.4 eq) were dissolved in 1,2-dichlorobenzene (20 mL) under an argon atmosphere. The mixture was heated to 180°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, a saturated solution of ammonium chloride was added. The organic layer was extracted with dichloromethane and washed with brine. The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (20:80) at 35 mL/min] and then recrystallized from ethanol to give yellow needles (516 mg, 1.13 mmol); yield 88 %; mp 248°C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.17$ (dt, 2H), 7.74 – 7.63 (m, 3H), 7.62 – 7.49 (m, 2H), 7.50 – 7.27 (m, 6H), 7.19 (dt, J = 8.1, 0.9 Hz, 2H).; HRMS calculated for C₂₅H₁₅NONa: 368.10458, found: 368.1043 [M+Na]⁺.

1-aryl-SBF general procedure

2-Iodo-1,1'-biphenyl (1.4 eq.) was dissolved in dry THF (8.8 mL/mmol) and cooled down to -78°C. A 2.5 M pentane solution of *n*-BuLi (1.5 eq.) was then added dropwise to the solution at -78°C. The resulting mixture was stirred at the same temperature for one hour and the corresponding 1-aryl fluorenone (1 eq.) dissolved in dry THF (12 mL/mmol) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight. Absolute ethanol (2 mL) was added and the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in acetic acid (30 mL/mmol of fluorenone) and the solution was heated to 100°C before concentrated hydrochloric acid (1-2 mL) was added dropwise. The resulting mixture was heated under reflux for 4 h. The reaction mixture was then cooled down to room temperature and water (20 mL) was added. The organic phase

was extracted with dichloromethane $(3 \times 50 \text{ mL})$ and washed with a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate (50 mL), water (2 × 50 mL) and brine (100 mL). The organic layer was then dried over magnesium sulfate, filtrated and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.

1-Naph-SBF. 1-(naphthalen-1-yl)-9,9'-spirobi[fluorene]



The *title compound* was synthetized according to the 1-aryl-SBF general procedure using 2-Iodo-1,1'-biphenyl (320 mg 1.14 mmol) and **1-Naph-FO** (250 mg 0.82 mmol). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 35 mL/min, a colourless powder was obtained (XXX mg, XXX mmol); yield XX %; ¹H NMR (300 MHz, solvent) δ = 8.01 (dd, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.96 (dd, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.66 – 7.46 (m, 3H), 7.50 – 7.40 (m, 1H), 7.40 – 7.33 (m, 2H), 7.29 (td, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.24 – 6.88 (m, 6H), 6.80 (dt, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 6.72 (dd, J = 8.3, 7.0 Hz, 1H), 6.66 – 6.56 (m, 1H), 6.52 (dd, J = 7.6, 0.9 Hz, 1H), 6.52 – 6.43 (m, 2H), 6.03 (dd, J = 7.0, 1.3 Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 149.93, 146.98, 146.30, 143.31, 142.80, 142.07, 141.74, 138.69, 136.08, 133.21, 132.02, 130.86, 128.44, 128.19, 127.87, 127.79, 127.60, 127.13, 127.05, 126.71, 125.30, 124.57, 124.09, 124.01, 120.65, 119.86, 119.25, 66.45.; HRMS calculated for C₃₅H₂₂: 442.1716, found: 442.1719 [M]⁺.

1-Anth-SBF. 1-(anthracen-9-yl)-9,9'-spirobi[fluorene]



The *title compound* was synthetized according to the 1-aryl-SBF general procedure using 2-Iodo-1,1'-biphenyl (220 mg 0.79 mmol) and **1-Anth-FO** (200 mg 0.56 mmol). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 35 mL/min, a colourless powder was obtained (193 mg, 0.39 mmol); yield 78 %; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ =8.15 – 8.09 (m, 2H), 8.00 (dt, J = 7.7, 1.0 Hz, 1H), 7.79 – 7.67 (m, 2H), 7.65 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.40 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.24 – 7.09 (m, 3H), 7.05 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.98 – 6.79

(m, 4H), 6.78 - 6.61 (m, 4H), 6.61 - 6.47 (m, 4H), 6.40 (dt, J = 7.6, 0.9 Hz, 1H).; ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.34, 147.18, 146.52, 143.41, 142.10, 141.53, 136.86, 133.08, 131.41, 130.94, 130.03, 128.62, 128.46, 128.15, 127.90, 127.73, 127.31, 127.27, 126.89, 124.78, 124.73, 124.07, 123.94, 120.60, 120.33, 119.02, 66.64; HRMS calculated for C₃₉H₂₄: 492.18725, found: 492.1876 [M]^{+.}

1-Phen-SBF. 1-(phenanthren-9-yl)-9,9'-spirobi[fluorene]



The *title compound* was synthetized according to the 1-aryl-SBF general procedure using 2-Iodo-1,1'-biphenyl (275 mg 0.98 mmol) and **1-Phen-FO** (250 mg 0.70 mmol). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 35 mL/min, a colourless powder was obtained (283 mg, 0.57 mmol); yield 82 %; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 8.57 - 8.46$ (m, 1H), 8.45 - 8.33 (m, 1H), 8.03 (dd, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.97 (dt, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.62 - 7.53 (m, 2H), 7.49 - 7.32 (m, 3H), 7.24 - 6.95 (m, 9H), 6.87 - 6.80 (m, 1H), 6.62 (dt, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 6.58 - 6.37 (m, 4H).; ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 150.39, 149.89, 146.80, 145.89, 143.46, 142.55, 142.05, 141.91, 138.51, 134.23, 131.44, 131.31, 130.94, 130.20, 129.96, 129.86, 128.47, 128.32, 128.26, 128.20, 128.06, 127.80, 127.58, 127.46, 127.14, 126.64, 126.30, 126.04, 124.17, 124.09, 123.85, 122.31, 120.69, 120.63, 119.95, 119.07, 66.52.; HRMS calculated for C₃₉H₂₄: 492.18725, found: 492.1877 [M]+.$

1-Pyre-SBF. 1-(pyren-1-yl)-9,9'-spirobi[fluorene]



The *title compound* was synthetized according to the 1-aryl-SBF general procedure using 2-Iodo-1,1'-biphenyl (424 mg 1.15 mmol) and **1-Pyre-FO** (500 mg 1.31 mmol). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 35 mL/min, a colourless powder was obtained (417 mg, 0.80 mmol); yield 61 %; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.13 (dd, J = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 8.07 (dd, J = 7.7, 1.2 Hz, 1H), 8.05 – 8.01 (m, 1H), 7.99 (dt, J = 7.7, 0.9 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 6.6 Hz, 1H), 7.96 – 7.87 (m, 2H), 7.65 – 7.57 (m, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.40 (td, J = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.28 (td, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.22 – 7.02 (m, 5H), 6.87 (dt, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 6.65 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.57 (dt, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 6.49 (dt, J = 7.6, 0.9 Hz, 1H), 6.43 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.36 (dt, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 6.07 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.36 (dt, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 6.07 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 13.59, 131.28, 130.97, 130.40, 129.10, 128.49, 128.30, 128.22, 127.98, 127.86, 127.73, 127.68, 127.50, 127.32, 126.73, 126.62, 126.18, 126.03, 125.05, 125.02, 124.74, 124.28, 124.14, 124.09, 124.00, 123.41, 120.74, 120.45, 120.06, 118.82, 66.51.; HRMS calculated for C₃₉H₂₄: 492.18725, found: 492.1877 [M]⁺.

1-CBZ-SBF. 9-(9,9'-spirobi[fluoren]-1-yl)-9H-carbazole



The *title compound* was synthetized according to the 1-aryl-SBF general procedure using 2-Iodo-1,1'-biphenyl (170 mg 0.61 mmol) and **1-CBZ-FO** (150 mg 0.43 mmol). After purification by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{detection}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 35 mL/min, a colourless powder was obtained (100 mg, 0.29 mmol); yield 68 %; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.13 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.99 (dt, *J* = 7.7, 1.0 Hz, 1H), 7.76 (ddd, *J* = 7.7, 1.3, 0.7 Hz, 2H), 7.65 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.43 (td, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.12 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.07 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 6.98 – 6.74 (m, 10H), 6.71 – 6.61 (m, 2H), 6.51 (dt, *J* = 7.7, 1.0 Hz, 1H), 6.20 (dt, *J* = 8.1, 0.9 Hz, 2H).; ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.11, 149.12, 146.33, 145.17, 141.76, 141.63, 141.57, 134.38, 130.43, 130.34, 128.97, 128.40, 127.77, 125.39, 124.16, 124.03, 122.58, 121.62, 120.79, 119.79, 119.31, 118.84, 110.26, 65.91.; HRMS calculated for C₃₇H₂₃NNa: 504.17227, found: 504.1720 [M+Na]⁺.

Compounds described in chapter 5

FdiEt-2Br. 2,7-dibromo-9,9-diethyl-9H-fluorene



The *title compound* was synthesised according to a previously described procedure.¹¹ To a suspension of 2,7-dibromofluorene (4.992 g, 15.4 mmol, 1.0 eq.) in DMSO (35 mL) were added triethylbenzylammonium chloride (0.322 g, 1.16 mmol, 0.08 eq.) and tetrabutylammonium chloride (0.320 g, 1.15 mmol, 0.07 eq.), then a 25 M aqueous solution of sodium hydroxide (20 mL, 500 mmol, 32 eq.), and finally bromoethane (6.4 mL, 85.7 mmol, 5.6 eq.). The reaction mixture was stirred at 100°C for 17 h. Water (300 mL) was added and the solution was extracted with diethyl ether (4 × 100 mL). The organic layer was washed with water (2 × 200 mL) and brine (200 mL), dried over sodium sulfate, filtrated and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λ detection (254 nm, 280 nm); light petroleum at 40 mL/min; collected fraction: 40-50 min] to give the *title compound* as a colourless solid (5.226 g, 13.7 mmol); yield 89%; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.57 – 7.40 (m, 6H), 1.99 (q, *J* = 7.4 Hz, 4H), 0.33 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H).

FdiEt-2BPin. 2'-(9,9-diethyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2dioxaborolane)



The *title compound* was synthesised according to a previously described procedure.¹² Anhydrous THF (100 mL) was added to **FdiEt-2Br** (5.008 g, 10.2 mmol, 1.0 eq.) under an argon atmosphere and the mixture was cooled down to -78° C. A 2.5 M solution of *n*-BuLi (12.5 mL, 31.25 mmol, 3.0 eq.) was added dropwise and the solution was stirred at -78° C for 1 h. 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (10.0 mL, 49.0 mmol, 4.8 eq.) was added and the solution was stirred for 15 min. The mixture was allowed to warm up slowly to room temperature and stirred overnight. Diethyl ether (150 mL) was added. The organic layer was washed with water (3 × 90 mL) and brine (90 mL), dried over sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was then recrystallized a first time from ethyl acetate and a second time from hexane to give the *title compound* as a colourless solid (4.027 g, 8.50 mmol). Yield 83%; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.82 – 7.71 (m, 6H), 2.12 – 2.05 (m, 4H), 1.38 (s, 24H), 0.26 (t, *J* = 7.3Hz, 6H).

[4]CP-diEt-F. [4]cyclo-9,9-diethyl-2,7-fluorene



FdiEt-2BPin (250 mg, 0.530 mmol, 1 eq.), cesium fluoride (480 mg, 3.16 mmol, 6 eq.) and 1,5-cyclooctadieneplatinium (II) dichloride (197 mg, 0.530 mmol, 1 eq.) were dissolved in 20 mL of anhydrous THF under an argon atmosphere. The solution was stirred under reflux for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting brown crude was further dried under vacuum at 75°C for 12 to 24 h. Triphenylphosphine (2074 mg, 7.91 mmol, 15 eq.) was added and anhydrous toluene (30 mL) was then added under an argon atmosphere. The solution was stirred at room temperature for 30 min and then stirred at 100°C for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure and water (100 mL) was added. The organic materials were extracted with dichloromethane $(3 \times 50 \text{ mL})$ and the resulting organic layer was washed with brine (3 × 50 mL), dried over magnesium sulfate and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel through two consecutive columns: A [column conditions silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection (254 nm, 280 nm); dichloromethane/light petroleum (20:80) at 40 mL/min; collected fraction: 5-20 min], B [column conditions silica cartridge (4 g); solid deposit on Celite®; Adetection (254 nm, 280 nm); cyclohexane at 15 mL/min; first collected fraction] to give the *title compound* as a yellow solid (14 mg, 0.016 mmol); yield 12%; ¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.60 (dd, *J* = 8.1, 0.6 Hz, 4 × 2H), 7.56 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 4 × 2H), 6.65 (dd, *J* = 1.5, 0.7 Hz, $4 \times 2H$), 1.78 (q, J = 7.4 Hz, $4 \times 2H$), 1.63 (q, J = 7.1 Hz, $4 \times 2H$), 0.80 (t, J = 7.4Hz, 4×3 H), -1.31 (t, J = 7.1 Hz, 4×3 H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 152.0$ (4Cq_{ar}), 141.7 (4Cq_{ar}), 140.8 (4Cq_{ar}), 130.4 (4CH_{ar}), 124.2 (4CHar), 122.7 (4CH_{ar}), 57.2 (4Cq_{al}), 34.9 (4CH₂), 28.9 (4CH₂), 10.0 (4CH₃), 6.9 (4CH₃); HRMS calculated for C₆₈H₆₄: 880.50080, found: 880.50025 [M+]; IR (ATR, cm⁻¹): v = 409, 423, 439, 449, 471, 486, 490, 606, 624, 651, 669, 726, 739, 755, 808, 878, 1375, 1457, 1592. λabs [nm] (ε[10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 330 (sh, 6.7), 347 (9.0), 395 (sh, 1.7).

[4]LP-diEt-F. 9,9-octaethyl-9H-2,7-quaterfluorene



The *title compound* was obtained from the same procedure as **[4]C-diEt-F** through column **2** [second collected fraction] as a colourless solid (5 mg, 5.7 mmol); yield 5%; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.88 – 7.58 (m, 20H), 7.42 – 7.30 (m, 6H), 2.27 – 2.02 (m, 16H), 0.56, 0.45 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H), 0.45 – 0.34 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H); ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 151.5 (Cq_{ar}), 151.2 (Cq_{ar}), 150.7 (Cq_{ar}), 141.8 (Cq_{ar}), 141.3 (Cq_{ar}), 141.1 (Cq_{ar}), 141.1 (Cq_{ar}), 141.1 (Cq_{ar}), 141.0 (Cq_{ar}), 127.6 (CH_{ar}), 127.4 (CH_{ar}), 126.7 (CH_{ar}), 126.6 (CH_{ar}), 123.6 (CH_a), 122.0 (CH_{ar}), 120.5 (CH_a), 120.4 (CH_{ar}), 120.2 (CH_a), 57.1 (Cq_a), 56.8 (Cq_a), 33.4 (CH₂), 33.3 (CH₂), 9.1 (CH₃), 8.9 (CH₃); HRMS calculated for C₆₈H₆₆: 882.5159, found: 882.5158 [M+]; IR (ATR, cm⁻¹): v = 409, 423, 435, 443, 453, 471, 480, 490, 624, 662, 698, 738, 755, 771, 795, 811, 880, 932, 1016, 1087, 1258, 1375, 1403, 1450, 1457. λ abs [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 360 (5.4).

FdiBu-2Br. 2,7-dibromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene



The *title compound* was synthesised according to a previously described procedure.¹¹ To a suspension of 2,7-dibromofluorene (2500 mg, 7.72 mmol, 1.0 eq.) in DMSO (20 mL) were added triethylbenzylammonium chloride (425 mg, 1.87 mmol, 0.25 eq.) and tetrabutylammonium chloride (425 mg, 1.53 mmol, 0.20 eq.), then a 25 M aqueous solution of sodium hydroxide (10 mL, 247 mmol, 32 eq.), and finally bromobutane (4.67 mL, 43.21 mmol, 5.6 eq.). The reaction mixture was stirred at 100°C for 14 h. Water (150 mL) was added and the solution was extracted with diethyl ether (4×50 mL). The organic layer was washed with water (2×50 mL) and brine (50 mL), dried over sodium sulfate, filtrated and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; λ detection (254 nm, 280 nm); light petroleum at 34 mL/min; collected fraction: 20-25 min] to give the *title compound* as a colourless solid (2596 mg, 5.95 mmol); yield 77%.

2'-(9,9-dibutyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetrabutyl-1,3,2-

FdiBu-2BPin. dioxaborolane)



The *title compound* was synthesised according to a previously described procedure.¹² Anhydrous THF (50 mL) was added to FdiBu-2Br (2.000 g, 4.58 mmol, 1.0 eq.) under an argon atmosphere and the mixture was cooled down to -78°C. A 2.5 M solution of n-BuLi (5.50 mL, 13.7 mmol, 3.0 eq.) was added dropwise and the solution was stirred at -78°C for 1 h. 2isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.50 mL, 22.0 mmol, 4.8 eq.) was added and the solution was stirred for 15 min. The mixture was allowed to warm up slowly to room temperature and stirred overnight. Water (150 mL) was added. The organic layer was extracted with diethyl ether, washed with water $(3 \times 90 \text{ mL})$ and brine (90 mL), dried over sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; \land detection (254 nm, 280 nm); light petroleum at 40 mL/min; collected fraction: 20-30 min] to give the *title compound* as a colourless solid (1.610 g, 3.03 mmol). Yield 62%; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.81 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.72 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 2.20 -1.89 (m, 4H), 1.39 (s, 24H), 1.05 (q, J = 7.4 Hz, 4H), 0.64 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 0.58 - 0.44 (m, 4H)4H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.62, 144.07, 133.81, 129.06, 119.52, 83.88, 55.26, 40.18, 26.02, 25.10, 23.19, 13.96.

[4]CP-diBu-F. [4]cyclo-9,9-dibutyl-2,7-fluorene



FdiBu-2BPin (265 mg, 0.50 mmol, 1 eq.), cesium fluoride (455 mg, 3.00 mmol, 6 eq.) and 1,5-cyclooctadieneplatinium (II) dichloride (187mg, 0.50 mmol, 1 eq.) were dissolved in 20 mL of anhydrous THF under an argon atmosphere. The solution was stirred under reflux for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting brown crude was further dried under vacuum at 75°C for 12 to 24 h. Triphenylphosphine (1966 mg, 7.49 mmol,

15 eq.) was added and anhydrous 1,2-dichlorobenzene (30 mL) was then added under an argon atmosphere. The solution was stirred at room temperature for 30 min and then stirred at 180°C for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure and water (100 mL) was added. The organic materials were extracted with dichloromethane (3 × 50 mL) and the resulting organic layer was washed with brine (3 × 50 mL), dried over magnesium sulfate and concentrated under reduced pressure. The crude product was first roughly purified by flash chromatography on silica gel to remove the triphenylphosphine excess. The residue was then ran through a recycling size exclusion chromatography apparatus [first collected fraction] to give the *title compound* as a yellow solid (23 mg, 0.02 mmol); yield 17%; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ =; ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 154.10 (4Cq_{ar}), 140.29 (4Cq_{ar}), 140.24 (4Cq_{ar}), 129.07 (4CH), 124.17 (4CH), 122.64 (4CH), 56.33 (4Cq_{al}), 43.03 (4CH₂), 35.54 (4CH₂), 28.26 (4CH₂), 25.55 (4CH₂), 23.79 (4CH₂), 23.44 (4CH₂), 14.34 (4CH₃), 13.35 (4CH₃).; HRMS calculated for C₈₄H₉₇: 1105.75848, found: 1105.7587 [M+H]⁺.

[5]CP-diBu-F. [5]cyclo-9,9-dibutyl-2,7-fluorene



The *title compound* was obtained from the same procedure as **[4]CP-diBu-F** from the size exclusion chromatography [second collected fraction] as a yellow solid (8.29 mg, 0.0075 mmol); yield 6%; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ =7.65 (d, 1H), 7.62 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 1.91 – 1.64 (m, 2H), 0.70 (q, *J* = 7.1 Hz, 1H), 0.48 – 0.34 (m, 2H), 0.28 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 152.89 (5Cq_{ar}), 140.49 (5Cq_{ar}), 140.21 (5Cq_{ar}), 126.54 (5CH), 124.60 (5CH), 121.81 (5CH), 55.94 (5Cq_a), 39.00 (10CH₂), 26.19 (10CH₂), 22.82 (10CH₂), 13.45 (10CH₃).



The *title compound* was synthesised according to a previously described procedure.¹¹ To a suspension of 2,7-dibromofluorene (2500 mg, 7.72 mmol, 1.0 eq.) in DMSO (20 mL) were added triethylbenzylammonium chloride (425 mg, 1.87 mmol, 0.25 eq.) and tetrabutylammonium chloride (425 mg, 1.53 mmol, 0.20 eq.), then a 25 M aqueous solution of sodium hydroxide (10 mL, 247 mmol, 32 eq.), and finally bromohexane (6.06 mL, 43.21 mmol, 5.6 eq.). The reaction mixture was stirred at 100°C for 14 h. Water (150 mL) was added and the solution was extracted with diethyl ether (4×50 mL). The organic layer was washed with water (2×50 mL) and brine (50 mL), dried over sodium sulfate, filtrated and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; λ detection (254 nm, 280 nm); light petroleum at 34 mL/min; collected fraction: 20-25 min] to give the *title compound* as a colourless oil (2.964 mg, 6.02 mmol); yield 78%.

FdiHex-2BPin. 2'-(9,9-dibutyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetrahexyl-1,3,2dioxaborolane)



The *title compound* was synthesised according to a previously described procedure.¹² Anhydrous THF (50 mL) was added to **FdiHex-2Br** (2.000 g, 4.31 mmol, 1.0 eq.) under an argon atmosphere and the mixture was cooled down to -78°C. A 2.5 M solution of *n*-BuLi (5.17 mL, 12.9 mmol, 3.0 eq.) was added dropwise and the solution was stirred at -78°C for 1 h. 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.23 mL, 20.7 mmol, 4.8 eq.) was added and the solution was stirred for 15 min. The mixture was allowed to warm up slowly to room temperature and stirred overnight. Diethyl ether (150 mL) was added. The organic layer was washed with water (3 × 90 mL) and brine (90 mL), dried over sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λ detection (254 nm, 280 nm); light petroleum/ethyl acetate (100:0) to (85:15) at 40

mL/min; collected fraction: 20-30 min] to give give the *title compound* as a colourless solid (2.118 g, 3.79 mmol). Yield 88%; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.80 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.71 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.13 – 1.84 (m, 4H), 1.39 (s, 24H), 1.15 – 0.89 (m, 12H), 0.74 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 0.63 – 0.46 (m, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.63, 144.07, 133.79, 129.09, 119.51, 83.86, 55.33, 40.23, 31.58, 29.77, 25.09, 23.73, 22.70, 14.14.

[5]CP-diHex-F. [5]cyclo-9,9-dihexyl-2,7-fluorene



FdiHex-2BPin (295 mg, 0.50 mmol, 1 eq.), cesium fluoride (458 mg, 3.02 mmol, 6 eq.) and 1,5-cyclooctadieneplatinium (II) dichloride (188 mg, 0.50 mmol, 1 eq.) were dissolved in 20 mL of anhydrous THF under an argon atmosphere. The solution was stirred under reflux for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting brown crude was further dried under vacuum at 75°C for 12 to 24 h. Triphenylphosphine (1979 mg, 7.55 mmol, 15 eq.) was added and anhydrous 1,2-dichlorobenzene (30 mL) was then added under an argon atmosphere. The solution was stirred at room temperature for 30 min and then stirred at 180°C for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure and water (100 mL) was added. The organic materials were extracted with dichloromethane $(3 \times 50 \text{ mL})$ and the resulting organic layer was washed with brine (3×50 mL), dried over magnesium sulfate and concentrated under reduced pressure. The crude product was first roughly purified by flash chromatography on silica gel to remove the triphenylphosphine excess. The residue was then ran through a recycling size exclusion chromatography apparatus to give the *title compound* as a yellow solid (11.6 mg, 0.0087 mmol); yield 7%; ¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = \delta$ 7.64 (dd, J = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 1.88 – 1.68 (m, 2H), 1.16 – 1.04 (m, 0H), 0.91 - 0.64 (m, 5H), 0.63 - 0.51 (m, 3H), 0.41 (t, J = 7.1 Hz, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 153.37 (5Cq_{ar}), 140.36 (5Cq_{ar}), 140.08 (5Cq_{ar}), 126.30 (5CH), 124.59 (5CH), 122.01 (5CH), 55.90 (5Cq_{al}), 31.45 (10CH₂), 30.28 (10CH₂), 29.75 (10CH₂), 24.22 (10CH₂), 22.83 (10CH₂), 14.19. (10CH₃).

X-ray diffraction structures and tables

>	NOMOVE FORCED Prob = 50 Temp = 150
сfo К	Temp - 130
IDN-Jun 11 09:09:49 2015 - (100912) 55	
S S	0
Z 22 I P21 R = 0.0	4 RES= 0 47 X
Empirical formula	C ₇₄ H ₆₄
Extended formula	2(C ₃₁ H ₂₀), 2(C ₆ H ₁₂)
Formula weight	953.25 g/mol
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁
	a = 11.0821(4) Å, α = 90 °
Unit cell dimensions	b = 19.2651(6) Å, β = 111.168 (2) °
	c = 13.4976(5) Å, γ = 90 °
Volume	2687.26(16) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.178 (g.cm ⁻³)
Absorption coefficient	0.066 mm ⁻¹
F(000)	1016
Crystal size	0.34 x 0.26 x 0.17 mm ³
Crystal color	colourless
Theta range for data collection	1.62 to 27.49 °
h_min, h_max	-14, 14
k_min, k_max	-25, 25
I_min, I_max	-17, 17
Reflections collected / unique	44264 / 12318 [R(int) ^a = 0.0209]
Reflections [I>2σ]	11617
Completeness to theta_max	0.999
Absorption correction type	multi-scan
Max. and min. transmission	0.989 , 0.98
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12318 / 1 / 686
Goodness-of-fit	
Final K Indices [I>20]	$R1^{\circ} = 0.0409, WR2^{\circ} = 0.187$
K Indices (all data)	$K1^{\circ} = 0.0454, WK2^{\circ} = 0.1/9$
Largest diff. peak and hole	0.599 and -0.29 eA ⁻³



334

R1 = 0.0479, wR2 = 0.1021

R1 = 0.0811, wR2 = 0.1149

n/a 0.259 and -0.233 e.Å⁻³

Final R indices [I>2 σ]

R indices (all data)

Extinction coefficient

Largest diff. peak and hole

1,1"-BiSBF



Empirical formula	C50 H30
Formula weight	630.74 g/mol
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
	a = 8.7340(5) Å, α= 90°
Unit cell dimensions	b = 24.0078(10) Å, β= 92.571(2)°
	c = 16.0574(6) Å, γ = 90°
Volume	3363.6(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.246 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.071 mm ⁻¹
F(000)	1320
Crystal size	0.29 x 0.25 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	3.055 to 27.504°.
Index ranges	-11<=h<=8, -31<=k<=28, -20<=l<=14
Reflections collected	16553
Independent reflections	7686 [R(int) = 0.0279]
Completeness to theta = 25.242°	99.40%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	7686 / 0 / 451
Goodness-of-fit on F2	1.01
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1160
R indices (all data)	R1 = 0.1145, wR2 = 0.1409
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.159 and -0.172 e.Å ⁻³

1,2"-BiSBF



Empirical formula	C51 H31 Cl3
Formula weight	750.11 g/mol
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
	a = 12.0111(16) Å, α= 90°
Unit cell dimensions	b = 24.224(4) Å, β= 100.919(5)°
	c = 12.7622(15) Å, γ = 90°
Volume	3646.0(9) ų
Z	4
Density (calculated)	1.367 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.290 mm ⁻¹
F(000)	1552
Crystal size	0.15 x 0.08 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	2.135 to 27.564°.
Index ranges	-15<=h<=15, -28<=k<=31, -14<=l<=16
Reflections collected	32147
Independent reflections	8300 [R(int) = 0.0543]
Completeness to theta = 25.242°	98.60%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	8300 / 0 / 487
Goodness-of-fit on F2	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0644, wR2 = 0.1565
R indices (all data)	R1 = 0.0860, wR2 = 0.1699
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.203 and -0.949 e.Å ⁻³



Empirical formula	C50 H30
Formula weight	630.74 g/mol
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic, P b c a
Space group	P 21/c
	a = 18.0851(11) Å, α= 90°
Unit cell dimensions	b = 15.0173(12) Å, β= 90°
	c = 28.677(2) Å, γ= 90 °
Volume	7788.4(10) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.076 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	0.061 mm ⁻¹
F(000)	2640
Crystal size	0.380 x 0.160 x 0.040 mm ³
Theta range for data collection	2.989 to 27.484 °
Index ranges	-21<=h<=23, -19<=k<=19, -37<=l<=37
Reflections collected	48250
Independent reflections	8910 [R(int) = 0.0609]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	8910 / 0 / 452
Goodness-of-fit on F2	1.064
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1100
R indices (all data)	R1 = 0.0692, wR2 = 0.1213
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.303 and -0.245 e ⁻ .Å ⁻³

1,4"-BiSBF



Empirical formula	C50 H30
Formula weight	630.74 g/mol
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/a
	a = 17.269(2) Å, α= 90°
Unit cell dimensions	b = 13.753(2) Å, β= 117.549(4)°
	c = 17.746(2) Å, γ = 90°
Volume	3736.8(8) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.121 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.064 mm ⁻¹
F(000)	1320
Crystal size	0.11 x 0.07 x 0.01 mm ³
Theta range for data collection	2.360 to 27.501°.
Index ranges	-22<=h<=22, -15<=k<=17, -23<=l<=22
Reflections collected	37903
Independent reflections	8559 [R(int) = 0.1158]
Completeness to theta = 25.242°	99.80%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	8559 / 0 / 451
Goodness-of-fit on F2	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0733, wR2 = 0.1889
R indices (all data)	R1 = 0.1229, wR2 = 0.2207
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.619 and -0.494 e.Å ⁻³

1-Naph-SBF



Empirical formula	C78.75 H49.50
Formula weight	995.68 g/mol
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R -3 :H
	a = 34.084(5) Å, α= 90°
Unit cell dimensions	b = 34.084 Å, β= 9
	c = 10.7288(15) Å, γ = 120°
Volume	10794(4) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.225 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹
F(000)	4176
Crystal size	0.35 x 0.26 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	2.347 to 27.472°.
Index ranges	-44<=h<=39, -44<=k<=44, -13<=l<=13
Reflections collected	69878
Independent reflections	5479 [R(int) = 0.0299]
Completeness to theta = 25.242°	99.90%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	5479 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F2	1.077
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1171
R indices (all data)	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1349
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.241 and -0.194 e.Å ⁻³

1-Anth-SBF



Empirical formula	C78 H48
Formula weight	985.16 g/mol
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
	a = 10.9288(11) Å, α= 95.447(4)°
Unit cell dimensions	b = 14.5390(14) Å, β= 90.007(3)°
	c = 32.644(3) Å, γ= 94.968(3)°
Volume	5143.9(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.272 Mg/m3
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹
F(000)	2064
Crystal size	0.16 x 0.13 x 0.12 mm ³
Theta range for data collection	2.243 to 27.549°.
Index ranges	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -42<=l<=42
Reflections collected	148393
Independent reflections	22762 [R(int) = 0.1203]
Completeness to theta = 25.242°	96.70%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	22762 / 0 / 1406
Goodness-of-fit on F2	1.001
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1245
R indices (all data)	R1 = 0.1348, wR2 = 0.1362
Extinction coefficient	0.0036(3)
Largest diff. peak and hole	0.352 and -0.224 e.Å ⁻³

1-Phen-SBF



Empirical formula	C39 H23
Formula weight	491.57
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	?
Space group	?
	a = 11.0047(8) Å, α= 90°
Unit cell dimensions	b = 13.8927(9) Å, β= 90°
	c = 16.7784(11) Å, γ = 90°
Volume	2565.2(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.273 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹
F(000)	1028
Crystal size	0.28 x 0.11 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	1.903 to 27.452°.
Index ranges	-10<=h<=14, -17<=k<=17, -21<=l<=19
Reflections collected	17493
Independent reflections	4790 [R(int) = 0.0631]
Completeness to theta = 25.242°	99.90%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	4790 / 1 / 353
Goodness-of-fit on F2	1.026
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1781
R indices (all data)	R1 = 0.1241, wR2 = 0.2129
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.392 and -0.223 e.Å ⁻³

1-Pyre-SBF



Empirical formula	C41 H24
Formula weight	516.6
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
	a = 14.8452(5) Å, α= 90°
Unit cell dimensions	b = 8.1820(2) Å, β= 90°
	c = 44.0139(13) Å, γ = 90°
Volume	5346.1(3) ų
Z	8
Density (calculated)	1.284 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹
F(000)	2160
Crystal size	0.25 x 0.12 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.304 to 27.477°.
Index ranges	-14<=h<=19, -8<=k<=10, -57<=l<=49
Reflections collected	27242
Independent reflections	6100 [R(int) = 0.0404]
Completeness to theta = 25.242°	99.80%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	6100 / 0 / 370
Goodness-of-fit on F2	1.071
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1169
R indices (all data)	R1 = 0.0710, wR2 = 0.1265
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.228 and -0.244 e.Å ⁻³

1-CBZ-SBF



Empirical formula	C38 H24 Cl3 N
Formula weight	600.93
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
	a = 10.6567(11) Å, α= 93.369(3)°
Unit cell dimensions	b = 10.9713(11) Å, β= 95.040(3)°
	c = 12.9289(12) Å, γ = 100.697(3)°
Volume	1475.2(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.353 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.340 mm ⁻¹
F(000)	620
Crystal size	0.12 x 0.04 x 0.01 mm ³
Theta range for data collection	2.376 to 27.539°.
Index ranges	-13<=h<=13, -14<=k<=14, -16<=l<=16
Reflections collected	40250
Independent reflections	6751 [R(int) = 0.0930]
Completeness to theta = 25.242°	99.40%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	6751 / 0 / 379
Goodness-of-fit on F2	1.032
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0589, wR2 = 0.1411
R indices (all data)	R1 = 0.0764, wR2 = 0.1542
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.195 and -0.762 e.Å ⁻³

[4]CP-diEt-F



Empirical formula	C68 H64
Formula weight	881.26
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P 42/n m c
	a = 17.570(2) Å, α = 90°
Unit cell dimensions	b = 17.570 Å, β = 90°
	c = 12.1665(15) Å, γ = 90°
Volume	3755.8(10) Å ³
Z	2
Density (calculated)	0.779 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.044 mm ⁻¹
F(000)	944
Crystal size	0.13 x 0.06 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.639 to 27.021°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 20, -15 ≤ l ≤10
Reflections collected	23802
Independent reflections	2201 [R(int) = 0.0633]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2201 / 0 / 86
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1275
R indices (all data)	R1 = 0.0833, wR2 = 0.1449
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.219 and -0.172 e.Å ⁻³

[4]CP-diBu-F



Empirical formula	C84 H96
Formula weight	1105.6
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
	a = 13.353(3) Å, α= 81.507(9)°
Unit cell dimensions	b = 15.752(4) Å, β= 83.811(8)°
	c = 16.061(4) Å, γ = 77.935(8)°
Volume	3257.0(14) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.127 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.063 mm ⁻¹
F(000)	1200
Crystal size	0.23 x 0.16 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	2.246 to 27.539°.
Index ranges	-17<=h<=14, -20<=k<=20, -20<=l<=20
Reflections collected	70126
Independent reflections	14814 [R(int) = 0.1773]
Completeness to theta = 25.242°	99.90%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	14814 / 0 / 767
Goodness-of-fit on F2	1.378
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1469, wR2 = 0.3598
R indices (all data)	R1 = 0.2334, wR2 = 0.4188
Extinction coefficient	0.014(3)
Largest diff. peak and hole	0.845 and -0.542 e.Å ⁻³

[5]CP-diBu-F



Empirical formula	C106 H121 Cl3
Formula weight	1501.37
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 16.4198(14) Å, α= 87.316(3)°
	b = 17.0823(14) Å, β= 66.462(3)°
	c = 17.8458(15) Å, γ = 78.527(3)°
Volume	4494.4(7) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.109 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.148 mm ⁻¹
F(000)	1616
Crystal size	0.35 x 0.21 x 0.14 mm ³
Theta range for data collection	2.197 to 27.561°.
Index ranges	-21<=h<=21, -22<=k<=22, -23<=l<=23
Reflections collected	80084
Independent reflections	20243 [R(int) = 0.0870]
Completeness to theta = 25.242°	99.50%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	20243 / 6 / 1048
Goodness-of-fit on F2	1.035
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1253, wR2 = 0.2900
R indices (all data)	R1 = 0.1809, wR2 = 0.3385
Extinction coefficient	0.0203(15)
Largest diff. peak and hole	1.041 and -0.676 e.Å ⁻³

Références

- (1) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556.
- (2) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- (3) Calais, J.-L. Int. J. Quantum Chem. **1993**, 47, 101.
- (4) Becke, A. D. J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648.
- (5) Becke, A. D. J. Chem. Phys. **1993**, 98, 1372.
- (6) Becke, A. D. *Phys. Rev.* **1988**, *38*, 3098.
- (7) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

(8) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, R.; Barone, G.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brother, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O. C.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT* **2010**.

- (9) Segawa, Y.; Omachi, H.; Itami, K. Org. Lett. **2010**, *12*, 2262.
- (10) Chen, X.-Y.; Ozturk, S.; Sorensen, E. J. Org. Lett. **2017**, *19*, 1140.
- (11) Sonntag, M.; Kreger, K.; Hanft, D.; Strohriegl, P.; Setayesh, S.; de Leeuw, D. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3031.
 - (12) Brookins, R. N.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3524.


Titre : Assemblages linéaires et cycliques d'unités fluorènes pour l'électronique organique : relations structurepropriétés.

Mots clés : spirobifluorène, régioisomérie, diode électrophosphorescente, nano-anneau moléculaire, conjugaison π

Résumé : Les oligophénylènes constituent une classe de molécules centrale dans la conception de semi-conducteurs organiques pour des applications optoélectroniques. Ces travaux portent sur la synthèse et l'étude approfondie de dérivés linéaires et cycliques du fluorène (un biphényle rigidifié par un pont méthylène), fragment constitutif essentiel dans l'électronique organique. Nous nous intéressons en particulier aux relations structure-propriétés de ces systèmes π -conjugués. Dans une première partie, avec comme cadre le développement de matériaux hôtes pour diodes électroluminescentes (PhOLEDs), nous présentons une étude de la régioisomérie de phényl-fluorènes et de phényl-spirobifluorènes.

/MATIERE

MOLECULES

ET MATERIAUX

IVERSITE

Ses résultats ont permis la préparation de quatre matériaux hôtes purs hydrocarbures, dimères de spirobifluorène, intégrés dans des PhOLEDs bleues à hautes performances. Dans une seconde partie, nous nous intéressons au domaine récent des nanoanneaux moléculaires, objets cycliques présentant une conjugaison π de nature singulière. Après une revue bibliographique portant sur les cycloparaphénylènes et leurs propriétés, nous présentons nos études concernant plusieurs exemples de leurs analogues pontés : les cycloparafluorènes.

Title: Linear and cyclic assemblies of fluorene units for organic electronics: structure-property relationships.

Keywords: spirobifluorene, regioisomerism, electrophosphorescent diode, molecular nanoring, π -conjugation

Abstract: Oligophenylenes constitute a major class of molecules in the design of organic semiconductors for optoelectronics applications. This work involves the synthesis and in-depth study of linear and cyclic derivatives of fluorene (a biphenyl rigidified by a methylene bridge), an essential building block in organic electronics. We focus our attention on the structure-property relationships of these π -conjugated systems. In a first part, within the framework of host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes (PhOLEDs), we present a regioisomerism study of phenyl-fluorenes and phenylspirobifluorenes.

Its results enabled the preparation of four pure hydrocarbon host materials, spirobifluorene dimers, used in high-performance blue PhOLEDs. In a second part, we take interest in the emerging field of molecular nanorings, cyclic objects presenting a singular nature of π -conjugation. After a bibliographical review covering cycloparaphenylenes and their properties, we present our studies regarding several examples of their bridged analogues: cycloparafluorenes.