



Systèmes pi-conjugués organophosphorés pour les diodes électroluminescentes

Nicolas Ledos

► To cite this version:

Nicolas Ledos. Systèmes pi-conjugués organophosphorés pour les diodes électroluminescentes. Chimie organique. Université Rennes 1, 2022. Français. NNT : 2022REN1S031 . tel-03869808

HAL Id: tel-03869808

<https://theses.hal.science/tel-03869808>

Submitted on 24 Nov 2022

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

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

Ecole Doctorale n° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : *Chimie moléculaire*

Par

Nicolas LEDOS

Systèmes π -conjugués organophosphorés pour les diodes électroluminescentes

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 03/05/2022

Unité de recherche : UMR CNRS 6226 / Organométalliques : matériaux et catalyse (OMC)

Rapporteurs avant soutenance :

Anthony d'ALEO
Renaud DEMADRILLE

Chargé de recherche CNRS à l'Université de Strasbourg
Chercheur au CEA Grenoble

Composition du Jury :

Président :	Gilles CLAVIER	Directeur de recherche CNRS à l'ENS Paris-Saclay
Examineurs :	Damien BOYER	Maître de conférences à SIGMA Clermont
Dir. de thèse :	Muriel HISSLER	Professeur à l'Université de Rennes 1
Co-dir. de thèse :	Pierre-Antoine BOUIT	Chargé de recherche CNRS à l'Université de Rennes 1
Invité(s)	Olivier MARGEAT	Maître de conférences à l'Université Aix-Marseille

J'aimerais tout d'abord te remercier très chaleureusement, Pierre-Antoine, pour ton encadrement pendant ces trois ans et demi. Cela a été très agréable de travailler avec toi, ta manière d'encadrer m'a permis de faire cette thèse avec beaucoup de sérénité et d'autonomie et tu étais toujours là si j'avais besoin d'aide. Tu es extrêmement précieux pour tout le monde au labo, ne changes rien ! Un grand merci aussi à toi Muriel, pour ton co-encadrement et la transmission de ta rigueur scientifique.

Merci au directeur de l'ISCR Marc Fourmigué et au responsable du groupe OMC Stéphane Rigaut de m'avoir accueilli au sein des laboratoires de l'ISCR.

Je veux remercier Anthony d'Aléo et Renaud Demadrille d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse ainsi que Gilles Clavier, Damien Boyer et Olivier Margeat d'avoir accepté d'être examinateurs.

Merci à tous les membres de l'équipe PMM pour tous ces moments passés avec vous. Merci à Kais, Tito, Natalia, Debsouri, Emilien, Don Carl, Mathias, Patthira et Chok. Merci à toi Thitiporn pour avoir fait ce stage avec moi, tu as été le stagiaire rêvé, intelligent, débrouillard et autonome, je te souhaite le meilleur pour ton futur. Mention spéciale à Etienne et Victor, pour le soutien mutuel qu'on s'est apporté. Grazie mille à Giorgia, Stefano et Paola, la découverte de l'Italie avec vous restera un moment inoubliable pour moi. Encore merci Paola, pour ton soutien, ta présence et tant de choses... ça a vraiment fait la différence, bon courage à toi pour finir ta thèse. Merci à vous tous de m'avoir fait confiance pour vous avoir fait découvrir la richesse du terroir viticole français, ça m'a fait extrêmement plaisir cette expérience avec vous !

Merci aux ingénieurs des différentes plateformes techniques, Thierry Roisnel, Marie Cordier, Vincent Dorcet, Elsa Caytan et Clément Orione pour leur aide en cristallographie et RMN. Je tiens à remercier tout particulièrement Grégory Taupier après toutes ces heures passées ensemble sur les spectros de la plateforme CAPHTER.

Merci aux différents collaborateurs du projet ANR, Olivier, Jörg et Jonathan pour leur immense travail à Marseille et merci à Denis, Payal et surtout Bernard (bonne retraite à toi) pour votre accueil à l'Ecole Polytechnique. Merci à l'équipe de Takuya Nakashima. Merci à Gilles Clavier et Arnaud Brosseau pour m'avoir fait bénéficier de votre équipement et votre expertise à l'ENS Paris-Saclay.

Et bien sûr un grand merci à Marion et Alex, c'était vraiment super de vous avoir tous les deux en Bretagne. Ces grands bols d'air (frais !) à Roscoff nous ont tous fait tellement de bien ! La Confrérie de la Cagette pourra bientôt compter deux thésards et *un thésard d'exercice*. Longue vie à la confrérie !

Un grand grand merci Marion, Papa et Francine pour vos relectures ça compte énormément pour moi (et c'était on ne peut plus nécessaire...). Je suis super content que tu ais pu contribuer à cette thèse Papa, ça me touche beaucoup. J'ai évidemment une pensée pour Maman, elle aurait été super fière qu'un Ledos écrive un livre, même si évidemment on est super loin du niveau des grands auteurs qu'elle appréciait tant.

Liste des abréviations.....	3
Avant-propos	6
1. Introduction : les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)	7
1.1 Description générale et principe de fonctionnement	7
1.2 Développement de la technologie OLED de 1987 à nos jours	11
1.2.1 1ère génération d’OLED, les émetteurs fluorescents	11
1.2.2 2ème génération d’OLED, les émetteurs phosphorescents	18
1.2.3 3ème génération d’OLED, les émetteurs TADF	21
1.2.4 Nouveaux designs, fluorescence et phosphorescence assistée par TADF	28
1.2.5 Perspectives.....	34
1.3 Ingénierie moléculaire des émetteurs TADF.....	36
1.3.1 Transfert de charge à travers une liaison chimique ou TBCT (<i>Through-Bond Charge Transfer</i>) 37	
1.3.2 Transfert de charge à travers l’espace ou TSCT (<i>Through-Space Charge Transfer</i>).....	40
1.3.3 Résonance multiple ou MR-TADF (<i>MultiResonant-TADF</i>).....	43
2. Synthèse de systèmes π -conjugués à base d’une unité benzophosphole pour une application OLED.....	45
2.1 Le phosphole, un système π -conjugué alternatif pour les OLEDs.....	45
2.2 Synthèse.....	50
2.3 Calculs théoriques	53
2.4 Propriétés optiques et rédox	54
2.4.1 Propriétés d’absorption des composés 5 à 10	54
2.4.2 Propriétés d’émission des composés 5 à 10	55
2.4.3 Déclins de fluorescences des composés 5 à 10	59
2.4.4 Propriétés rédox des composés 5 à 10	60
2.5 Dispositifs OLED.....	62
2.6 Conclusion et perspectives	64
3. Synthèse d’oxydes de phosphines, émetteurs TADF pour une application OLED	67
3.1 Les oxydes de phosphines et la technologie OLED.....	67
3.2 Synthèse.....	74
3.3 Propriétés optiques et rédox	77
3.3.1 Propriétés d’absorption des composés 14 à 21	77
3.3.2 Propriétés d’émission des composés 14 à 21.....	79
3.3.3 Déclins de fluorescence des composés 14 à 21.....	81
3.3.4 Détermination du ΔE_{ST} des composés 14 à 21	85
3.3.5 Propriétés optiques des composés 16, 17 et 18 en milieu basique	87

3.3.6	Propriétés rédox des composés 14, 15, 19, 20 et 21	90
3.4	Dispositifs OLED.....	91
3.5	Conclusion et perspectives	94
4.	λ^5 -phosphinines : un nouveau luminophore pour les OLEDs ?	97
4.1	Propriétés optiques des λ^3 - et λ^5 -phosphinines	97
4.2	Synthèse.....	106
4.3	Propriétés optiques et rédox	112
4.3.1	Propriétés d'absorption des composés 27 à 30 et 36 à 39	112
4.3.2	Propriétés d'émission des composés 27 à 30 et 36 à 39	114
4.3.3	Déclins de fluorescence des composés 27 à 30 et 36 à 39	116
4.3.4	Mesures complémentaires sur le composé 36.....	118
4.3.5	Propriétés rédox des composés 27 à 30 et 36 à 39	119
4.4	Dispositifs OLED.....	121
4.5	Conclusion et perspectives	124
5.	Synthèse de ligands fluorescents pour la fabrication de nanoparticules hybrides multifonctionnelles.....	126
5.1	Les nanoparticules fluorescentes hybrides organiques-inorganiques	126
5.2	Synthèse des ligands AIE.....	130
5.3	Propriétés optiques des ligands AIE	132
5.4	Nanohybrides bleus, verts et rouges utilisés comme émetteurs dans un dispositif OLED	135
5.5	Nanohybrides de cinabres chiraux : nouveaux matériaux pour la génération de CPL.....	140
5.6	Conclusion et perspectives	144
	Conclusion générale	146
	Partie expérimentale	148
	Références bibliographiques	171

Liste des abréviations

18-C-6	éther 18-couronne-6
β	rendement de recombinaison
ΔE_{ST}	écart énergétique entre les niveaux S_1 et T_1
ε	coefficient d'extinction molaire
η_{ext}	coefficient d'extraction
ρ	fraction de spin autorisé
λ	longueur d'onde
τ	temps de vie
τ_{DF}	temps de vie de fluorescence retardée
τ_{PF}	temps de vie de fluorescence directe
$\langle \tau \rangle$	temps de vie moyen
ϕ_{DF}	rendement quantique de fluorescence retardée
ϕ_{PF}	rendement quantique de fluorescence directe
ϕ_{PL}	rendement quantique de photoluminescence
χ	électronégativité
AcOH	acide acétique
ACQ	piégeage de l'émission par agrégation (<i>Aggregation Caused Quenching</i>)
AIE	émission induite par agrégation (<i>Aggregation Induced Emission</i>)
AIEE	augmentation d'émission induite par agrégation (<i>Aggregation Induced Enhanced Emission</i>)
Alq ₃	tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum
BCP	bathocuproine
CBP	4,4'-N,N'-dicarbazolebiphényl
Cbz	carbazole
Cbz(OMe) ₂	1,3-bis(3,6-diméthoxy-9H-carbazol-9-yl)benzène
CCT	température de couleur corrélée (<i>Correlated Color Temperature</i>)
cd	candela
CD	Dichroïsme circulaire
CE	efficacité lumineuse en courant (<i>Current Efficiency</i>)
CIE	commission internationale de l'éclairage
CPL	luminescence circulairement polarisée (<i>Circularly Polarized Luminescence</i>)
CP-OLED	OLED émettant une lumière circulairement polarisée
CRI	indice de rendu de couleur (<i>Color Rendering Index</i>)
CuPc	phtalocyanine de cuivre (II)
DACH	1,2-diaminocyclohexane
dba	dibenzylidèneacétone
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichlorométhane
DCNP	2,6-Dicyano-1,1-diphényl- $\lambda^5\sigma^4$ -phosphinine
DET	transfert d'énergie de type Dexter (<i>Dexter Energy Transfer</i>)
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density Functional Theory</i>)
DIPEA	diisopropyléthylamine
DMac	9,9-diméthyl-9,10-dihydroacridine
DMAC-DPS	bis[4-(9,9-diméthyl-9,10-dihydroacridine)phényl]sulfone
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DPA	diphénylamine

DPEPO	bis[2-(diphénylphosphino)phényl] éther oxide
DPVBi	4,4'-bis(2,2'-diphénylvinyl)biphényl
DSH	captation directe des états singulets (<i>Direct Singlet Harvesting</i>)
E_{0-0}	gap optique
E_{ox}^0	potentiel standard d'oxydation
E_{ox}^{seuil}	potentiel seuil d'oxydation
E_{red}^0	potentiel standard de réduction
E_{red}^{seuil}	potentiel seuil de réduction
E_g	gap énergétique
E_T	niveau énergétique de l'état triplet
EBL	couche bloqueuse d'électron (<i>Electron Blocking Layer</i>)
EIL	couche d'injection d'électrons (<i>Electron Injection Layer</i>)
EL	électroluminescence
EML	couche émissive (<i>EMissive Layer</i>)
EQE	rendement quantique externe (<i>External Quantum Efficiency</i>)
Et	éthyle
ETL	couche transporteuse d'électron (<i>Electron Transporting Layer</i>)
ETM	matériau transporteur d'électron (<i>Electron Transport Material</i>)
eV	électron-volt
f	force d'oscillateur
FWHM	largeur à mi-hauteur
g_{lum}	facteur de dissymétrie de CPL
FeCp ₂	ferrocène
FeCp* ₂	décaméthylferrocène
FRET	transfert d'énergie par résonance de type Förster (<i>Förster Resonance Energy Transfer</i>)
HBL	couche bloqueuse de trou (<i>Hole Blocking Layer</i>)
HBf ₄ P(tBu) ₃	Tri-tert-butylphosphonium tétrafluoroborate
HIL	couche d'injection de trou (<i>Hole Injection Layer</i>)
HOMO	orbitale la plus haute occupée (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HTL	couche transporteuse de trou (<i>Hole Transporting Layer</i>)
ICT	transfert de charge interne (<i>Internal Charge Transfer</i>)
iPr ₂ O	isopropyléther
IQE	rendement quantique interne (<i>Internal Quantum Efficiency</i>)
ISC	croisement inter-système (<i>InterSystem Crossing</i>)
ITO	indium tin oxide
k_{DF}	constante de fluorescence retardée (<i>delayed fluorescence</i>)
k_{ISC}	constante de croisement inter-système (<i>InterSystem Crossing</i>)
k_{nr}	constante non radiative
k_{PF}	constante de fluorescence directe (<i>prompt fluorescence</i>)
k_r	constante radiative
k_{RISC}	constante de croisement inter-système inverse (<i>Reverse InterSystem Crossing</i>)
L_{MAX}	brillance maximale
lm	lumen
LUMO	orbitale la plus basse vacante (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
M	mol.L ⁻¹
mCP	N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzène
MDMP	déviation maximale au plan moyen (<i>Maximum Deviation from Mean Plane</i>)
Me	méthyle
MeCN	acétonitrile
MR-TADF	TADF multi-résonant (<i>MultiResonant-TADF</i>)

NaOtBu	<i>tert</i> -butanolate de sodium
nBuLi	n-butyllithium
NH	nanohybrides
NPB	<i>N,N'</i> -Di(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine
N(PhOMe) ₂	bis(4-méthoxyphényl)amine
OA	acide oléique
OAc	acetate
OAm	oléylamine
<i>o</i> -DCB	<i>ortho</i> -dichlorobenzène
OLED	diode électroluminescente organique (<i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
PE	efficacité lumineuse en puissance (<i>Power Efficiency</i>)
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)
Ph	phényle
PhOLED	OLED phosphorescente (<i>PHosphorescent Organic Light-Emitting Diode</i>)
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PTZ	phénothiazine
PVK	poly N-vinylcarbazole
PXZ	phénoxazine
QDs	Quantum dots
RIR	restriction des rotations intramoléculaires (<i>Restriction of Intramolecular Rotations</i>)
RISC	croisement inter-système inverse (<i>Reverse InterSystem Crossing</i>)
SF	fission de l'état singulet (<i>Singlet Fission</i>)
t. a.	température ambiante
TADF	fluorescence retardée activée par la température (<i>Thermally Activated Delayed Fluorescence</i>)
TAPC	1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phényl]cyclohexane
TBCT	transfert de charge à travers une liaison (<i>Through-Bond Charge Transfer</i>)
<i>t</i> Bu ₂ Cbz	3,6-di- <i>tert</i> -butyl-9H-carbazole
<i>t</i> BuOK	<i>tert</i> -butanolate de potassium
TCTA	tris(4-carbazoyl-9-ylphényl)amine
Td ₁₀	température de décomposition (10% de masse perdue)
TD-DFT	DFT dépendante du temps (<i>Time-Dependent Density Fonctional Theory</i>)
TGA	analyse thermogravimétrique
THF	tétrahydrofurane
Tol	toluène
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phényl-1- <i>H</i> -benzimidazole)
TSCT	transfert de charge à travers l'espace (<i>Through-Space Charge Transfer</i>)
TSF	Fluorescence sensibilisée par TADF (<i>TADF Sensitized Fluorescence</i>)
TSP	Phosphorescence sensibilisée par TADF (<i>TADF Sensitized Phosphorescence</i>)
TTA	annihilation Triplet-Triplet (<i>Triplet-Triplet Annihilation</i>)
V _s	tension de seuil
WOLED	OLED blanche (<i>White Organic Light-Emitting Diode</i>)
Xantphos	(9,9-Diméthyl-9H-xanthène-4,5-diyl)bis(diphénylphosphane)

Avant-propos

Mes travaux de thèse portent sur le développement de molécules organophosphorées pouvant être utilisées comme émetteurs au sein de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs). Dans ce manuscrit, une introduction sera dédiée à la description de ces OLEDs, elle abordera deux aspects principaux. Premièrement, le développement de la technologie OLED d'un point de vue chronologique, avec la présentation des différents design et générations d'OLED rencontrée jusqu'à aujourd'hui. Deuxièmement, un focus sera fait sur l'ingénierie moléculaire des émetteurs organiques de fluorescence retardée, ces émetteurs qui sont aujourd'hui incontournables dans le champ des OLEDs.

Le manuscrit est divisé en 4 chapitres. Chacun de ces chapitres traite de la synthèse, des caractérisations photophysiques et électrochimiques de composés organophosphorés, et dans certains cas, leur l'insertion au sein de dispositifs OLED. Le premier chapitre est consacré au développement de systèmes π -conjugués émissifs incorporant une sous-unité phosphole, hétérocycles conjugués à 5 chaînons contenant un atome de phosphore. Le second chapitre est dédié à la synthèse et l'étude physico-chimique d'oxydes de phosphines présentant une fluorescence retardée assistée par la température (TADF). Le troisième chapitre décrit la synthèse de nouveaux émetteurs à base de λ^5 -phosphinines luminescentes, composés peu décrits dans la littérature et utilisés récemment dans des dispositifs OLED. Le dernier chapitre s'intéresse à la préparation de ligands à émission induite par agrégation (AIE) pour la fabrication de nanoparticules hybrides fluorescentes. Ces nanoparticules hybrides constituent un nouveau type de matériau pour les OLEDs, combinant propriétés d'émission et de transport de charges. Cette nouvelle approche est développée au sein d'un consortium regroupant des chercheurs du CiNaM (Marseille) et du LPICM (Palaiseau) dans le cadre d'un projet ANR.

1. Introduction : les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

1.1 Description générale et principe de fonctionnement

Une diode électroluminescente organique est un dispositif électronique composé d'un ou plusieurs matériaux organiques insérés entre deux électrodes. En appliquant un courant électrique au dispositif et à partir d'une certaine tension de seuil, de la lumière est générée. Le premier exemple d'électroluminescence d'un composé organique date de 1965^[1], avec un dispositif composé d'un cristal d'anthracène et d'électrodes liquides. Il faut atteindre des tensions de seuil très élevées, de l'ordre d'une cinquantaine de volts, pour observer une extraction de photons. L'expérience prouve que les charges injectées au sein du cristal se recombinent pour former des excitons. La désexcitation de ces excitons par fluorescence explique le phénomène d'électroluminescence observé.

Il faudra attendre les années 80 pour voir apparaître des innovations majeures. L'utilisation par l'équipe de Vincett de couches minces déposées par évaporation sous vide permettra de réduire drastiquement les tensions de seuil (jusqu'à 12 V).^[2] Et surtout, le développement d'architecture dites multicouches par les équipes de Van Slyke et Tang rendra possible l'obtention de la première OLED efficace avec une brillance de 1000 cd.m⁻² pour une tension inférieure à 10 V.^[3]

À la suite de ces avancées, les OLEDs adoptent une structure multicouche (Figure 1) dans la grande majorité des cas. Le dispositif possède une cathode métallique (aluminium, alliage d'argent et de magnésium ou encore alliage d'indium et de magnésium...) et une anode transparente en ITO (*Indium Tin Oxide*) afin de laisser passer la lumière générée. Après l'application d'une tension électrique suffisante, des charges sont injectées dans la couche organique, des trous par l'anode et des électrons par la cathode. Pour favoriser cette étape, les niveaux d'énergie des couches organiques et des électrodes (la LUMO, l'orbitale la plus basse vacante/fonction de travail de la cathode et la HOMO, l'orbitale la plus haute occupée/fonction de travail de l'anode) doivent être les plus proches possibles, c'est le rôle de l'HIL (*Hole Injection Layer* ; couche d'injection de trou) et de l'EIL (*Electron Injection Layer* ; couche d'injection d'électrons). Les charges passent ensuite au travers d'une seconde couche, l'ETL (*Electron Transport Layer* ; couche de transport d'électrons) qui va assurer le transport des électrons et l'HTL (*Hole Transport Layer* ; couche de transport de trous) pour les trous. Les charges vont alors passer dans l'EML (*EMissive Layer* ; couche émettrice) et se

recombinaison pour former des excitons qui seront responsables de la génération de lumière. Par ailleurs en utilisant des ETL et HTL avec des niveaux HOMO et LUMO appropriés, il est possible de confiner les charges au sein de la couche émissive afin de générer des excitons uniquement à cet endroit (on parle alors de couche bloqueuse de charge).

Là où les couches HIL, HTL, ETL et EIL sont généralement composées d'une seule molécule ou polymère, l'EML peut être composée d'une ou plusieurs molécules. Dans le cas d'une EML monomoléculaire, on parle d'OLED non dopée, et pour une EML composée d'un système matrice/dopant, on parle d'OLED dopée. Une matrice est utilisée pour plusieurs raisons : optimiser les niveaux d'énergies des différentes interfaces, préserver les propriétés de luminescence des matériaux organiques à l'état solide, modifier la couleur de l'électroluminescence ou encore à palier un faible transport de charge d'un émetteur. Pour obtenir un système matrice/dopant performant, la matrice doit transférer son énergie au dopant de manière efficace.

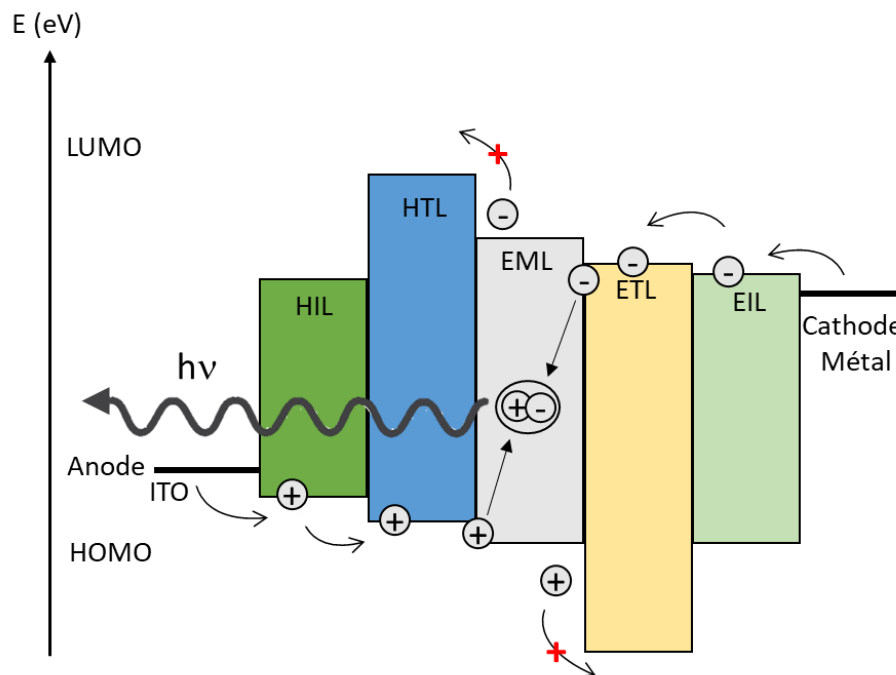


Figure 1 : Schéma d'une OLED multicouche.

Un transfert d'énergie s'opère d'un donneur vers un accepteur, ici le donneur (D) représente la matrice et l'accepteur (A) le dopant. Le transfert peut se produire selon la relation suivante :



Deux types de transferts d'énergies sont impliqués dans un système matrice/dopant, le FRET (*Förster Resonance Energy Transfer*) et le DET (*Dexter Energy Transfer*). Le FRET intervient sur une distance de l'ordre de quelques nanomètres à une vingtaine de nanomètres. Il est rendu possible seulement si le

spectre d'émission du donneur recouvre une partie du spectre d'absorption de l'accepteur. De plus, l'orientation du donneur et de l'accepteur dans l'espace est importante. Si l'orientation des dipôles du donneur et de l'accepteur sont orthogonaux, le transfert d'énergie n'aura pas lieu. Le DET intervient sur des distances plus courtes que le FRET. Il nécessite un recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur, sa portée est donc limitée à quelques nanomètres.

Pour déterminer l'efficacité des processus de génération des photons au sein de l'OLED, le rendement quantique interne (IQE) est défini. Il représente le rapport entre les photons émis à l'intérieur du dispositif et les électrons injectés dans le dispositif :

$$IQE = \frac{\text{Nombre de photons émis dans le dispositif}}{\text{Nombre d'électrons injectés}} = \beta \times \rho \times \Phi_{PL}$$

β représente le rendement de recombinaison, il vaut 1 lorsque toutes les charges se recombinent à l'intérieur de la couche émissive.

ρ représente le ratio d'excitons susceptibles d'émettre de la lumière. Lors de la recombinaison de charges, les excitons vont former en moyenne, 25% d'états excités singulets et 75% d'états excités triplets. En conséquence, si un émetteur fluorescent est utilisé $\rho = 0,25$ et si un émetteur phosphorescent est utilisé $\rho = 1$.

Φ_{PL} représente le rendement quantique de photoluminescence de la couche émettrice.

La mesure du nombre de photons émis à l'intérieur du dispositif étant difficile à réaliser, le rendement quantique externe (EQE) est utilisé. Il représente le rapport entre les photons émis à l'extérieur du dispositif (plus simple à mesurer) et les électrons injectés dans le dispositif.

$$EQE = IQE \times \eta_{ext} = \beta \times \rho \times \Phi_{PL} \times \eta_{ext}$$

η_{ext} représente le coefficient d'extraction. Dans une OLED multicouche de structure plane, environ 70 à 80% de la lumière ne peut pas s'échapper du dispositif, la valeur de η_{ext} est donc comprise entre 0,2 et 0,3.^[4] Dans une OLED multicouche plane, l' EQE_{MAX} sera donc de 20 à 30%.

Pour caractériser une OLED, les paramètres suivants peuvent être définis :

- La brillance maximale (L_{MAX}) qui correspond à l'intensité lumineuse maximale obtenue par unité de surface ($cd.m^{-2}$).
- La tension de seuil (V_s) qui correspond à la tension à partir de laquelle la brillance de la LED vaut $1 cd.m^{-2}$.
- L'efficacité lumineuse en puissance (PE), détermine le flux lumineux par unité de puissance (en $lm.W^{-1}$). L'efficacité lumineuse en courant (CE) est aussi utilisée, elle s'exprime en $cd.A^{-1}$.

- Les coordonnées chromatiques (x , y , z) sur l'espace de couleur du diagramme de chromaticité CIE 1931. Cet espace permet de décrire une couleur en fonction de la sensibilité pour l'œil humain, indiqué par le terme y . Celui-ci augmente du violet au vert puis diminue jusqu'au rouge foncé. De plus, $x + y + z = 1$, donc en pratique, seul les coordonnées (x , y) sont données et le diagramme représenté est uniquement dans le plan (x , y). La couleur blanche se situe à $x = y = 0,333$.
- La baisse d'efficacité (*efficiency roll-off*) : les performances d'une OLED dépendent de la densité de courant qui la traverse. Le rendement quantique externe et l'efficacité tendent à baisser lorsque la densité de courant augmente. On donne alors l' EQE_{MAX} et aussi l' EQE à différentes valeurs de brillance, l' EQE_{100} à 100 cd.m^{-2} ou encore l' EQE_{1000} à 1000 cd.m^{-2} . C'est le rapport entre EQE_{xxx}/EQE_{MAX} qu'on appelle baisse d'efficacité.

N.B : Les unités mesurant l'intensité lumineuse comme la candela (cd) et le lumen (lm) sont des unités ajustées à la perception de l'œil humain. Pour deux sources lumineuses qui envoient le même nombre de photons, une source bleue ou rouge sera moins perceptible qu'une source verte. Dans ce cas la source bleue ou rouge émettra moins de candelas que la source verte.

Certaines OLED peuvent aussi émettre une couleur blanche, on parle alors de WOLED (*White OLED*). Il existe deux méthodes différentes pour obtenir de la lumière blanche. La première méthode consiste à utiliser un seul émetteur, capable d'émettre de la lumière blanche.^[5] La deuxième méthode consiste à utiliser plusieurs émetteurs de couleur complémentaire, par exemple un émetteur bleu et un émetteur jaune,^[6] ou bien, un émetteur bleu, vert et rouge.^[7] Pour caractériser une WOLED, les paramètres définis précédemment sont toujours valables, et des paramètres supplémentaires peuvent être utilisés pour caractériser la lumière blanche obtenue : le CRI et le CCT.

Le CRI est un indice de rendu de couleur, il vise à décrire la « qualité » d'une lumière blanche. L'indice maximal CRI = 100 correspond à la lumière du jour, c'est-à-dire une lumière émise par un corps noir (comme une lampe à incandescence). Le CRI = 100 correspond donc à un spectre de lumière blanche très large, étendu sur tout le spectre visible. Par conséquent, si le spectre d'une lumière blanche est faiblement étendu et composé de grandes bandes fines alors son CRI sera faible. Une WOLED fonctionnant avec 3 couleurs différentes (bleu, vert et rouge) aura un CRI plus élevé qu'une WOLED fonctionnant avec 2 couleurs différentes (bleu et jaune). Pour un éclairage domestique, il est conseillé d'avoir un CRI supérieur ou égale à 80.

Le CCT permet d'évaluer la chromaticité d'une source par rapport à celle d'un corps noir. Un corps noir émet une lumière dans les tons rouge-orange entre 2000 et 5000 K, blanche autour de 6000K et bleutée au-delà. Plus la source lumineuse utilisée aura une composante élevée de bleu et plus le CCT

sera élevé, à l'inverse plus la source lumineuse utilisée aura une composante élevée de rouge et plus le CCT sera faible. Néanmoins, on parle de « blanc chaud » pour un blanc ayant des tons orangés (CCT < 4000 K) et de « blanc froid » pour un blanc avec des tons bleutés (CCT > 4000 K).

1.2 Développement de la technologie OLED de 1987 à nos jours

La technologie OLED est aujourd'hui arrivée à maturité, de nombreux produits équipés d'OLED sont disponibles sur le marché (téléviseurs, téléphones portables, éclairage...). Dans cette partie, nous verrons les différentes innovations qui ont marqué le développement des OLEDs, les matériaux et les architectures utilisés pour améliorer les performances. Cette partie n'est pas exhaustive et traitera uniquement des architectures OLED les plus utilisées ; les OLEDs utilisant l'annihilation triplet-triplet (TTA-OLED)^[8-10] et les OLEDs utilisant des émetteurs radicalaires (doublet-OLED)^[11,12] seront omises.

1.2.1 1ère génération d'OLED, les émetteurs fluorescents

La première génération d'OLED regroupe les dispositifs utilisant des molécules organiques fluorescentes comme émetteurs. Avec un émetteur fluorescent, l'émission de lumière est issue d'un état singulet. Comme au sein de la couche émissive, seul 25% des états excités formés sont des états singlets, l'IQE_{MAX} d'une OLED de 1^{ère} génération est de 25% (Figure 2). Par conséquent, avec un coefficient d'extraction $\eta_{\text{ext}} = 0,2$, l'EQE_{MAX} d'une OLED fluorescente est de 5%.

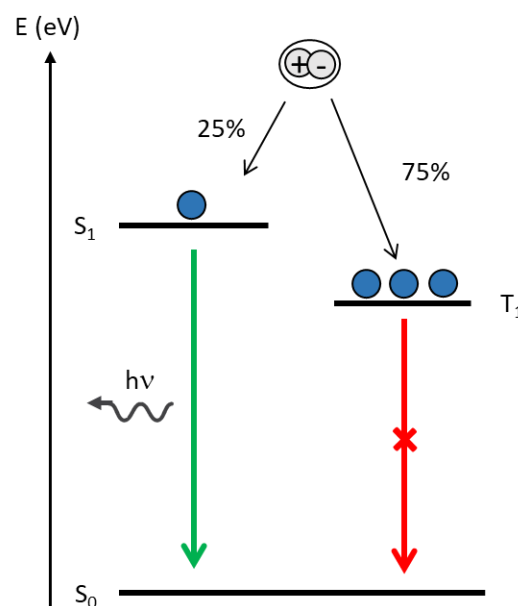


Figure 2 : Utilisation des excitons dans une OLED fluorescente.

Le premier exemple d'OLED fluorescente efficace est rapporté par Van Slyke et Tang en 1987^[3,13]. Le fluorophore utilisé est l'Alq₃ et les différentes couches minces ont été déposées par évaporation sous vide. L'architecture du dispositif est alors très simple : le TAPC est utilisé comme HTL et le Alq₃ est utilisé comme ETL et comme EML (Figure 3). L'OLED présente un EQE_{MAX} de 1%, une brillance maximale supérieure à 1000 cd.m⁻² et une électroluminescence verte (λ_{EL} = 550 nm).

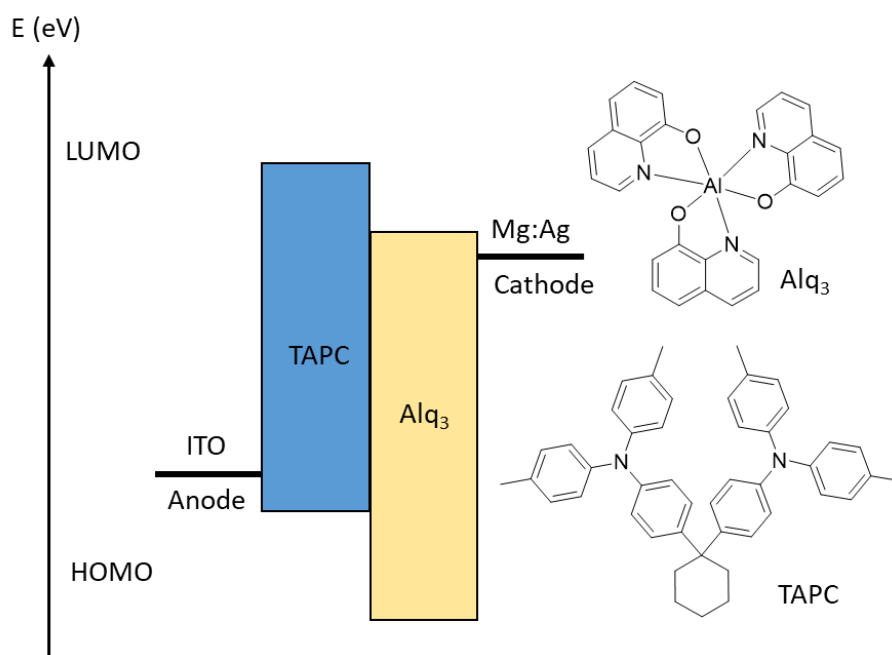


Figure 3 : Schéma OLED rapporté par Van Slyke et Tang en 1987, structure moléculaire de Alq₃ et TAPC.

En 1989, Van Slyke, Tang et Chen ont développé une OLED orange^[14], ils se sont heurtés à une difficulté : les films de DCM1 et DCM2 (Figure 4) ne sont pas émissifs. Les molécules sont luminescentes en solution, mais subissent un phénomène de piégeage de l'émission par agrégation (ACQ ; *Aggregation Caused Quenching*), une propriété très courante pour les émetteurs organiques, en particulier les fluorophores plans. Pour résoudre le problème, ils vont diluer ces molécules dans une matrice en co-évaporant les émetteurs DCM1 et DCM2 avec de l'Alq₃ pour former un film dopé. L'Alq₃ prend alors le rôle de matrice, celle-ci permet d'éviter l'agrégation des molécules de DCM1/2 et ainsi préserver la fluorescence de ces émetteurs à l'état solide. Lorsque le taux de dopage en DCM1 dans la matrice atteint les 0,5%, le spectre d'électroluminescence est entièrement attribuable à l'émission de DCM1, la matrice joue son rôle de manière très efficace. Avec cette stratégie, les auteurs ont obtenu un EQE de 2,3% pour les dispositifs avec DCM1 et 2,3% pour DCM2.

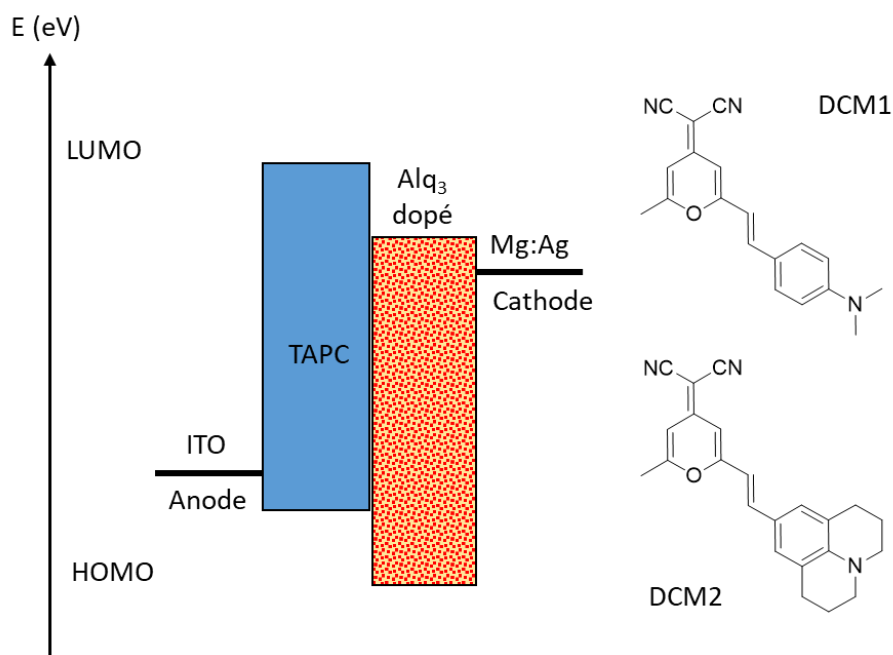


Figure 4 : Schéma OLED rapporté par Van Slyke, Tang et Chen en 1989, structure moléculaire de DCM1 et DCM2.

Afin d'optimiser les OLEDs orange et rouges, une amélioration au système matrice/dopant va être proposée par Hamada *et al.* en 1990^[15]. Ils proposent l'utilisation de rubrène comme assistant dopant au sein de la couche émissive. Les matrices employées jusqu'alors étaient efficaces pour les émetteurs bleus et verts car l'intégrale de recouvrement entre le spectre d'absorption du dopant et le spectre d'émission de la matrice était suffisamment importante pour obtenir du FRET. Avec un émetteur rouge, l'intégrale de recouvrement du spectre d'absorption du dopant et du spectre d'émission de la matrice diminue (l'absorption du dopant étant décalée vers le rouge). Le rubrène va servir d'intermédiaire dans le processus de transfert d'énergie et le faciliter (Figure 6). Deux OLEDs sont comparées, l'OLED A ayant une couche émissive d'Alq₃ dopé au DCM2 à 2% en masse et 0% de rubrène, et l'OLED B ayant une couche émissive d'Alq₃ dopé au DCM2 à 2% en masse et 5% de rubrène. La tension de seuil de l'OLED B passe à 4,8 V au lieu de 6,5 V pour A. A une brillance de 100 cd.m⁻², la lumière émise par la diode A est rouge mais, à des tensions et courants plus élevés la lumière émise devient orange (à 4000 cd.m⁻²). Cette lumière résulte d'un transfert d'énergie partiel entre Alq₃ et DCM2 entraînant l'émission simultanée d'Alq₃ et de DCM2. Le dispositif B montre une électroluminescence rouge et stable même à des tensions élevées, le transfert d'énergie est donc bien facilité.

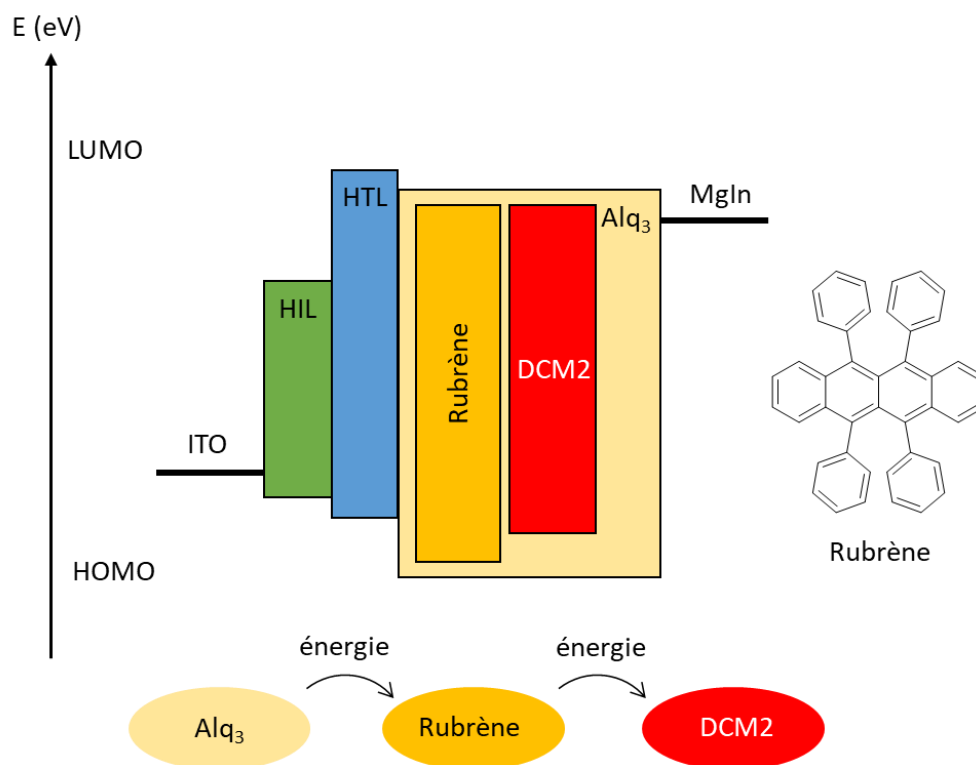


Figure 5 : Schéma OLED rapporté par Hamada et al. 1990, structure moléculaire du rubrène.

Une autre étape importante dans le développement des OLEDs de 1^{ère} génération est marquée par l'utilisation d'émetteurs à base d'anthracène. Ces composés possèdent un écart HOMO-LUMO large, une structure rigide, une bonne stabilité thermique et d'excellentes propriétés de transport de charges.^[13,16] En 1990, Adachi *et al.* utilisent le 2PAN (Figure 6) comme émetteur bleu dans une OLED non dopée. Les performances de l'OLED sont très faibles, une brillance maximale seulement de 0,09 cd.m⁻² est obtenue.^[17] Le 2PAN possède pourtant un rendement quantique de fluorescence proche de l'unité en solution et reste fortement luminescent à l'état solide. Les faibles performances du dispositif proviennent de la cristallisation très rapide des films de 2PAN, les films sont de très mauvaise qualité. Pour contrecarrer cet effet, le motif anthracène peut être fonctionnalisé par des groupements *tert*-butyle rendant la cristallisation des films beaucoup plus difficile.^[18]

Cette stratégie sera mise à profit par Zheng *et al.* qui créent en 2010 une OLED bleu foncé très efficace.^[19] Le dispositif est non dopé, l'EML est composée uniquement de TBDNPA (Figure 6). La tension de seuil est faible, 3,0 V, la brillance maximale est d'environ 7000 cd.m⁻², la longueur d'onde maximale d'électroluminescence est de 444 nm et l'EQE_{MAX} atteint la valeur très élevée de 5,17%. A la publication de ces résultats, ce dispositif était le plus efficace parmi les OLEDs bleu foncé décrites dans la littérature (coordonnées CIE $y < 0,10$). Aujourd'hui le développement des OLEDs bleues

foncées reste un défi, les émetteurs de 1^{ère} génération restent très performants comparés à ceux de 2^{ème} et 3^{ème} génération.

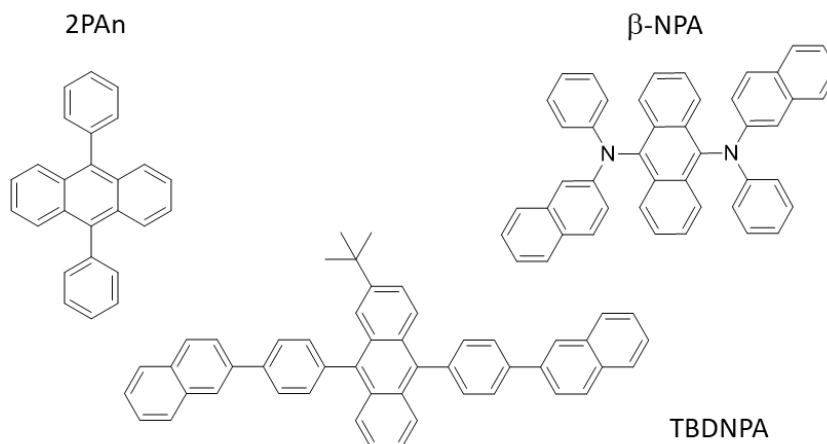


Figure 6 : Structure moléculaire du 2PAn, TBDNPA et β-NPA.

L'anthracène peut aussi être substitué par des hétéroatomes comme dans le cas du β-NPA (Figure 6). L'introduction d'arylamines en positions 9 et 10 permet de réduire fortement l'écart HOMO-LUMO, ainsi l'émission de β-NPA se situe dans le vert ($\lambda_{\text{ém}} = 536 \text{ nm}$) avec un rendement quantique de 0,61 (en solution dans le DCM).^[16,20] Une OLED non dopée avec β-NPA a révélé une bonne efficacité : une tension de seuil de 3,7 V, une brillance maximale très élevée d'environ 65000 cd.m⁻², une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 530 nm vert et un EQE_{MAX} de 3,68%.

Une approche plus récente consiste à employer des émetteurs ayant des propriétés d'émission induite par agrégation (AIE) ou d'augmentation d'émission induite par agrégation (AIEE). Cette famille de fluorophores a la particularité de ne pas émettre ou très peu de lumière en solution, et de recouvrir pleinement ses propriétés luminescentes à l'état solide.^[21] Ce type de fluorophore possède les propriétés inverses de nombreux fluorophores, en général l'agrégation de chromophores entraîne une extinction de la fluorescence, on parle d'extinction causée par agrégation (ACQ). Les fluorophores organiques, ayant souvent une structure plane rigide, s'organisent souvent à l'état solide par empilement π . Ce phénomène donne lieu à une réduction de l'écart HOMO-LUMO et favorise fortement le processus de conversion interne au détriment de la fluorescence.

Les molécules présentant un effet AIE ont généralement une structure qui n'est ni plane et ni rigide. C'est le cas par exemple du tétraphényléthylène et de l'hexaphénylsilole. En solution, leur structure permet aux groupements phényles portés par les doubles liaisons de tourner librement autour de la liaison σ (Figure 7). Ces rotations favorisent la conversion interne au détriment de la fluorescence. A l'état solide, l'organisation des molécules n'adopte pas un empilement π , leur géométrie n'étant pas plane. L'espace permettant la libre rotation des groupements phényles n'est plus disponible, c'est la

restriction des rotations intramoléculaires (RIR) qui va drastiquement réduire le phénomène de conversion interne. Cette réduction va se faire au profit de la fluorescence et expliquer le phénomène d'AIE, avec un effet sur la longueur d'onde d'émission relativement limité.

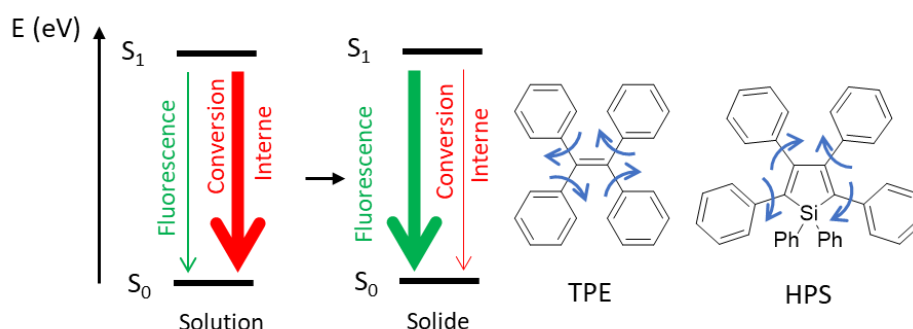


Figure 7 : Illustration du mécanisme d'AIE, structure moléculaire du tétraphényléthylène et hexaphénylsilole.

Ce terme AIE est très récent et a été introduit par le groupe de B. Z. Tang en 2001. De nombreux émetteurs présentant des propriétés de luminescence à l'état solide et non en solution avaient déjà été étudiés par le passé. Le terme AIE permet donc d'englober très largement tous ces émetteurs.^[22]

L'utilisation de ces émetteurs AIE offre un avantage de taille. En tirant parti de leurs très bonnes propriétés d'émission à l'état solide, il est possible de se passer de l'utilisation de matrice. En effet, le rôle de la matrice d'assurer une conservation des propriétés d'émission à l'état solide devient caduc. Les émetteurs AIE rendent possible le développement d'OLEDs non dopées efficaces. Ces OLEDs sont beaucoup plus simples à produire, car elles ne nécessitent pas de procédé de co-évaporation. C'est d'autant plus vrai pour les OLEDs rouges qui nécessitent parfois l'ajout d'un assistant dopant.^[23]

En 2015, Qin *et al.* développent un émetteur rouge AIE nommé TNB (Figure 8) présentant un rendement quantique de fluorescence à l'état solide de 0,63 et des bonnes propriétés de transport de trous.^[24] Deux OLEDs non dopées très simples ont été fabriquées : une première de configuration HTL/EML/ETL (dispositif I) et une deuxième de configuration EML/ETL (dispositif II). Le dispositif I montre de belles performances, une tension de seuil de 3,2 V, une brillance maximale de 16396 cd.m⁻², une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 604 nm et un EQE_{MAX} de 3,9%. Le dispositif II tire parti des propriétés de transport de charges de la couche émettrice, la couche HTL est supprimée et les performances restent correctes : une tension de seuil de 3,2 V, une brillance maximale de 12468 cd.m⁻², une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 610 nm et un EQE_{MAX} de 2,5%.

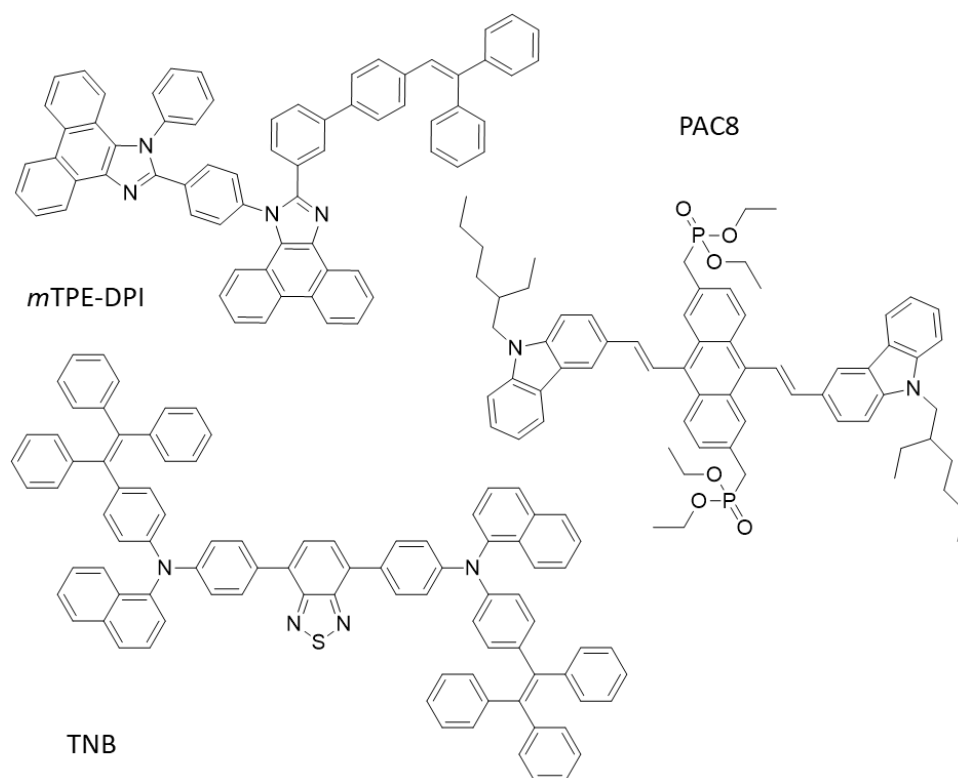


Figure 8: Exemple d'émetteurs AIE utilisés dans des OLEDs, structure moléculaire de TNB, PAC8 et mTPE-DPI.

En 2017, Sun *et al.* vont plus loin dans la démarche de simplification des procédés de fabrication. Ils développent un émetteur orange AIE qui pourra être déposé par voie liquide.^[25] Les OLEDs fabriquées par voie liquide (couches minces déposées par *spin coating*) sont plus simples à réaliser et nécessitent des machines moins coûteuses pour les réaliser. Cependant, la voie liquide entraîne des défauts plus importants dans les couches minces, et donc des performances moindres, et une reproductibilité plus faible que la voie sèche (évaporation sous vide).^[26] L'émetteur PAC8 (Figure 8) a été spécifiquement conçu pour être déposé par voie liquide, l'addition de chaînes éthylhexyles sur les groupements carbazoles permet d'obtenir des films homogènes. Le film de PAC8 luminesce orange avec un rendement quantique de 0,41. Le dispositif utilisant PAC8 montre une bonne efficacité : une tension de seuil de 5,0 V, une brillance maximale de 5920 cd.m⁻², une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 594 nm et un EQE_{MAX} de 3,9%.

Les émetteurs AIE efficaces ne se limitent pas seulement au rouge, des émetteurs de toutes les couleurs ont été développés.^[23] C'est le cas de Li *et al.* en 2016, ils ont reportés la synthèse et l'utilisation du mTPE-DPI comme émetteur bleu foncé dans une OLED.^[27] A l'état solide, le mTPE-DPI montre une fluorescence dans le bleu ($\lambda_{\text{ém}} = 467$ nm) avec un rendement quantique de 0,79. Utilisé comme émetteur dans une OLED non dopée, l'EQE_{MAX} atteint les 3,69% et une brillance maximale de 13 740 cd.m⁻². Les auteurs ont aussi fabriqué une OLED dopée, un EQE_{MAX} plus élevé est obtenu

(5,5%) en choisissant une concentration en dopant importante (30% en masse), mais ce gain en rendement quantique se fait au détriment d'une brillance maximale plus faible ($4\,376\text{ cd.m}^{-2}$).

1.2.2 2ème génération d'OLED, les émetteurs phosphorescents

La première génération d'OLED a vu de nombreuses innovations afin d'augmenter les performances des dispositifs. Cependant, le choix d'utiliser un émetteur fluorescent implique une limite théorique de l'IQE à 25%. Pour contourner ce problème et récupérer les 75% d'excitons triplets formés, des chercheurs vont avoir l'idée d'utiliser des émetteurs phosphorescents à base de complexes de métaux lourds comme le platine ou l'iridium. Ces complexes vont être capables d'émettre de la lumière par phosphorescence à température ambiante, c'est-à-dire à partir de l'état T_1 vers l'état S_0 . Les excitons singulets formés vont être convertis en excitons triplets par croisement inter-système (ISC), facilité par l'effet d'atome lourd. Ces deux phénomènes combinés permettent d'obtenir un IQE_{MAX} théorique de 100% (Figure 9).^[13]

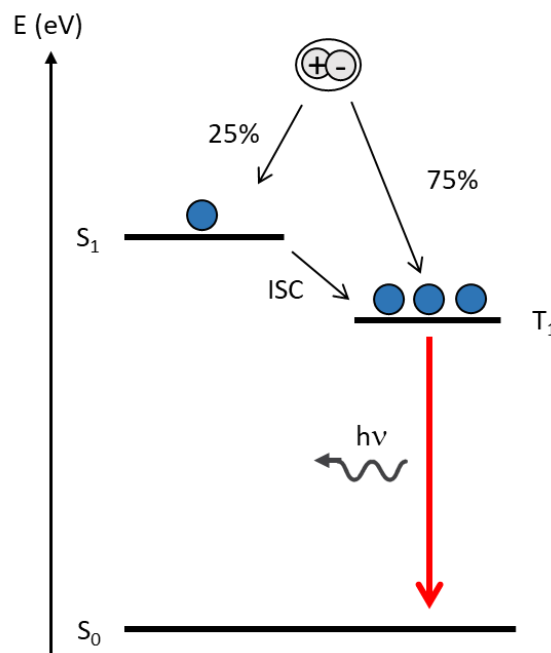


Figure 9 : Utilisation des excitons dans une OLED phosphorescente.

Cette approche est démontrée pour la première fois par l'équipe de Forrest en 1999. Baldo *et al.* développent des OLEDs multicouches ayant pour émetteur le complexe Ir(ppy)_3 (Figure 10). Lorsque l'émetteur est utilisé sans matrice les performances sont très faibles ($\text{EQE}_{\text{MAX}} = 0,8\%$). En effet, une concentration trop importante en émetteur phosphorescent favorise le phénomène d'annihilation triplet-triplet. Ils utilisent alors un système matrice/dopant pour améliorer les performances, la matrice utilisée est le CBP (Figure 10). Une concentration en dopant à 6% donne le meilleur résultat ($\text{EQE}_{\text{MAX}} = 8\%$), alors que les concentrations à 1% et 12% donnent des performances plus faibles. Ce

résultat nous informe sur le type de transfert d'énergie qui a lieu au sein de la matrice. Le FRET est un transfert d'énergie ayant une plus longue portée que le DET. En diminuant la concentration en dopant les transferts par FRET sont favorisés, en effet la distance moyenne matrice-dopant augmente. Les mauvaises performances des OLEDs avec un faible dopage indiquent que les transferts d'énergie ont lieu principalement par DET avec des émetteurs phosphorescents. Pour maximiser le DET, il faut augmenter la concentration en dopant, or à une valeur de 12% les performances deviennent plus faibles. Le phénomène d'annihilation triplet-triplet devient prédominant. Le taux de dopage des OLEDs de 2^{ème} génération est une donnée très importante pour l'optimisation des dispositifs.

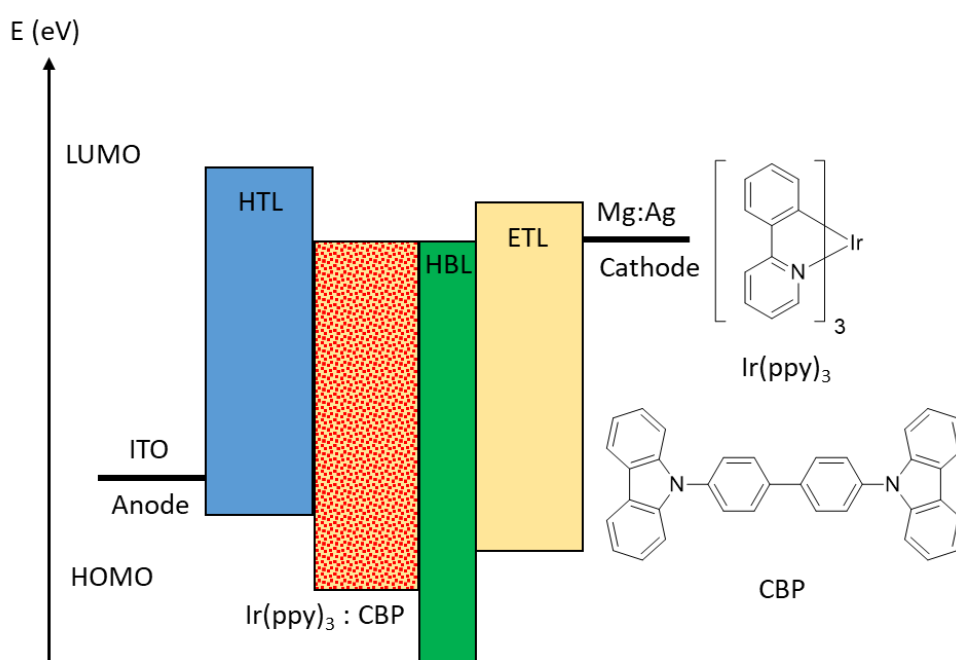


Figure 10 : Architecture de l'OLED développé par Forrest et son équipe, HBL désigne un bloqueur de trou (utilisé pour confiner les trous dans l'EML). Structure moléculaire de Ir(ppy)_3 et de CBP.

Le dispositif optimisé montre des performances exceptionnelles pour 1999 : une tension de seuil de 3,0 V, une brillance maximale d'environ $100\,000\text{ cd.m}^{-2}$, une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 510 nm et un EQE_{MAX} de 8%. Cette brillance maximale très élevée est due au temps de vie de phosphorescence relativement court du complexe Ir(ppy)_3 ($0,5\text{ }\mu\text{s}$), les excitons sont transformés rapidement en photons. Les émetteurs phosphorescents peuvent avoir des temps de vie de phosphorescence beaucoup plus longs (jusqu'à plusieurs secondes). Si des émetteurs de ce type sont utilisés, la couche émissive est saturée en état triplet très rapidement lorsque le courant augmente. Il est donc primordial d'utiliser des émetteurs ayant un temps de vie de phosphorescence le plus court possible, de l'ordre de la microseconde.^[28]

Les émetteurs phosphorescents présentent des propriétés bien supérieures aux émetteurs fluorescents. Récemment des records d'efficacité ont été battus concernant les OLEDs vertes et rouges. En 2018, Liao *et al.* ont mis au point un complexe de diiridium ($[\text{Ir-2}]_2$, Figure 11) montrant une photoluminescence verte et un rendement quantique de 100% dans un film de PMMA. Le temps de vie de phosphorescence est de l'ordre de 4 μs . Les performances de l'OLED obtenue avec $[\text{Ir-2}]_2$ sont parmi les plus élevées jamais observées : une tension de seuil de 3,6 V, une brillance maximale d'environ 28 000 cd.m^{-2} , une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 489 nm et un EQE_{MAX} de 27,6%. De plus, la perte d'efficacité est très faible, l' EQE_{1000} étant de 22,8%.^[29]

En 2016, Ly *et al.* ont développé un complexe de platine ($\text{Pt}(\text{fprpz})_2$, Figure 11) émettant dans le proche infrarouge ($\lambda_{\text{ém}} = 740 \text{ nm}$) avec un rendement quantique de 81%. Le temps de vie de phosphorescence est aussi extrêmement faible ($\tau = 313 \text{ ns}$). Ces propriétés hors du commun ont permis d'obtenir un dispositif avec les performances les plus élevées jamais enregistrées pour une OLED émettant aussi loin dans le spectre visible : $\lambda_{\text{EL}} = 740 \text{ nm}$ et un EQE_{MAX} de 24%.^[30]

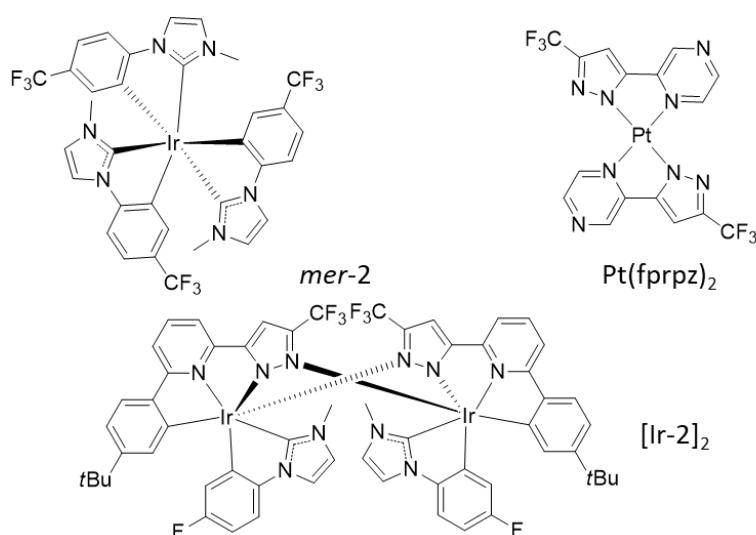


Figure 11 : Structure moléculaire de *mer-2*, $\text{Pt}(\text{fprpz})_2$ et $[\text{Ir-2}]_2$.

En ce qui concerne les émetteurs phosphorescents bleus, les résultats ne sont pas aussi bons qu'avec les OLEDs vertes et rouges. Les OLEDs bleu clair donnent de très bons résultats,^[31,32] ce sont les OLEDs bleu foncé qui montrent des résultats plus mitigés. En effet, la couleur bleu foncé nécessite d'avoir des niveaux d'état triplet très élevés, le nombre de matrices utilisables est alors très réduit. De plus, ces émetteurs montrent très souvent un spectre d'émission ayant une largeur à mi-hauteur très importante, rendant difficile l'obtention d'une couleur ayant des coordonnées CIE $y < 0,1$.

Il existe néanmoins des exemples d'OLEDs bleu foncé efficaces. Par exemple, en 2018 Pal *et al.* ont utilisé le complexe d'iridium *mer-2* (Figure 11) et ont obtenu de bon résultats : une tension de seuil

de 4,05 V, une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 430 nm, des coordonnées CIE (0,154 ; 0,052) , un EQE_{MAX} de 13,4% et un EQE₁₀₀ de 12,5%.^[33]

Les émetteurs phosphorescents sont donc extrêmement performants et particulièrement pour les OLEDs de couleurs vertes, jaune et rouges. Le principal désavantage reste le prix des émetteurs du fait de l'emploi de métaux précieux et de leur taux de dopage élevé. Cependant, une nouvelle famille d'émetteurs phosphorescents purement organiques commence à apparaître et pourrait s'avérer être une solution de remplacement crédible aux complexes métalliques.^[34,35]

1.2.3 3ème génération d'OLED, les émetteurs TADF

En 1961 le phénomène de la TADF (Fluorescence retardée activée par la température ; *Thermally activated Delayed Fluorescence*) a été observé pour la première fois par Parker et Hatchard.^[36] Ils ont effectué des mesures de photoluminescence en conditions désoxygénées sur l'éosine. De plus, il ne mesure pas la fluorescence directe de l'éosine, qui a un temps de vie de quelques nanosecondes, mais mesure le spectre de photoluminescence après un délai d'une milliseconde. Ils ont ainsi enregistré un spectre de photoluminescence composé de deux parties distinctes : une partie identique au spectre de fluorescence et une deuxième partie, décalée vers le rouge, attribuée à un phénomène de phosphorescence. La partie « fluorescence » du spectre ne peut pas provenir d'un processus de fluorescence classique car elle est observée après un délai d'une milliseconde, cet allongement considérable du temps de vie de fluorescence implique un état triplet dans ce processus d'émission. Cette fluorescence possédant un temps de vie long est qualifiée de retardée. En modifiant la température il est possible de moduler la proportion de fluorescence et de phosphorescence, plus la température est élevée et plus la fluorescence est prédominante. Les photons émis par fluorescence retardée, avec un temps de vie long, ont suivi ce processus :

- Absorption d'un photon dans l'état S_1 par l'éosine
- Croisement inter-système (ISC), passage de l'état excité S_1 à T_1
- Croisement inter-système inverse (RISC), passage de l'état excité T_1 à S_1
- Emission d'un photon par l'éosine depuis l'état S_1 (fluorescence)

Ce phénomène est rendu possible par la présence d'une différence d'énergie ΔE_{ST} (différence d'énergie entre les états S_1 et T_1) faible ainsi qu'un temps de vie de l'état T_1 long. L'énergie nécessaire au retour à l'état S_1 est fournie par la température, le croisement inter-système inverse (RISC) est donc activé thermiquement. C'est ce phénomène qui est appelé la TADF.

La TADF peut s'avérer très utile pour la technologie OLED. Le RISC permet potentiellement de récupérer tous les excitons triplets formés lors de la recombinaison de charge en formant des

excitons singulets (Figure 12). Avec la TADF, 100% des excitons formés peuvent être transformés en excitons singulets émettant de l'état S_1 .

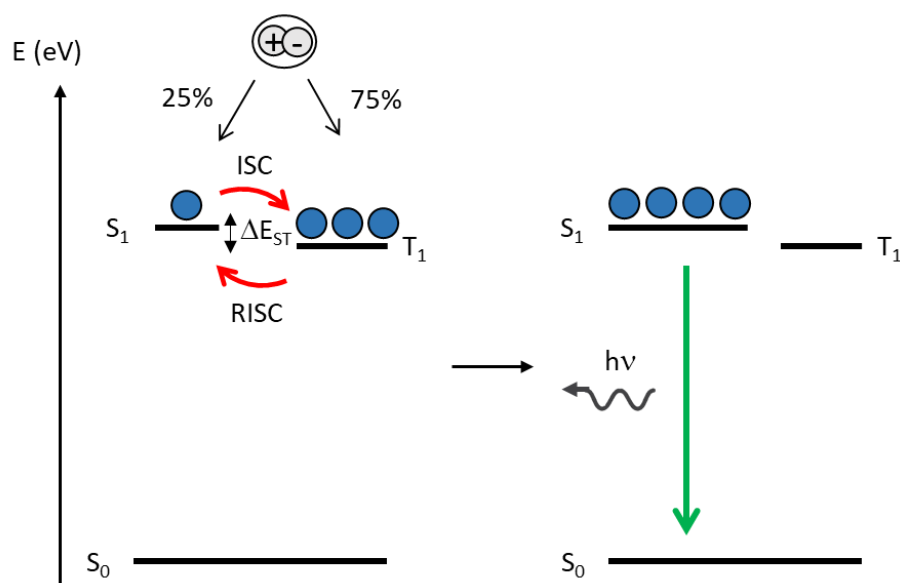


Figure 12 : Utilisation des excitons dans une OLED TADF.

De plus, les molécules présentant de la TADF sont généralement purement organiques ou des complexes de métaux de transition légers et abondants (comme avec le cuivre (I)^[37] et le zinc (II)^[38]). Il est alors possible de réduire fortement les coûts de production et l'impact environnemental en se passant de métaux lourds et coûteux, comme le platine et l'iridium, nécessaires à la technologie des OLEDs de 2ème génération.

L'utilisation de molécules TADF pour les OLEDs a été popularisée par Adachi. En 2011, Endo *et al.*^[39] développent un émetteur TADF, le PIC-TRZ (Figure 13). Cet émetteur a un rendement quantique de photoluminescence de 39% lorsqu'il est piégé au sein d'une matrice. La fluorescence émise par le PIC-TRZ montre une composante courte ($\tau_1 = 10$ ns) et une composante longue ($\tau_2 = 230$ μ s) démontrant ses propriétés de fluorescence retardée. L'OLED fabriquée avec cet émetteur montre un $\text{EQE}_{\text{MAX}} = 5,3\%$, normalement pour une OLED fluorescente avec un $\Phi_{\text{PL}} = 39\%$ un EQE_{MAX} de 2% représente la limite théorique. Adachi et son équipe démontrent ainsi qu'il est possible d'utiliser des émetteurs purement organiques avec un IQE supérieur à 25%.

L'année suivante, Adachi et son équipe ont réussi à construire une OLED à très haut rendement ($\text{EQE}_{\text{MAX}} \approx 20\%$) utilisant la TADF.^[40] Uoyama *et al.* ont synthétisé une série d'émetteurs TADF, l'un d'entre eux, le 4CzIPN (Figure 13), montre d'excellentes propriétés en solution dans le toluène : une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{ém}} = 507$ nm pour un rendement quantique très élevé $\Phi_{\text{PL}} = 94\%$, le

temps de vie de fluorescence retardée est faible ($\tau = 5 \mu\text{s}$). Le dispositif fabriqué avec le 4CzIPN montre des performances très élevées, l' EQE_{MAX} atteignant 19,3%.

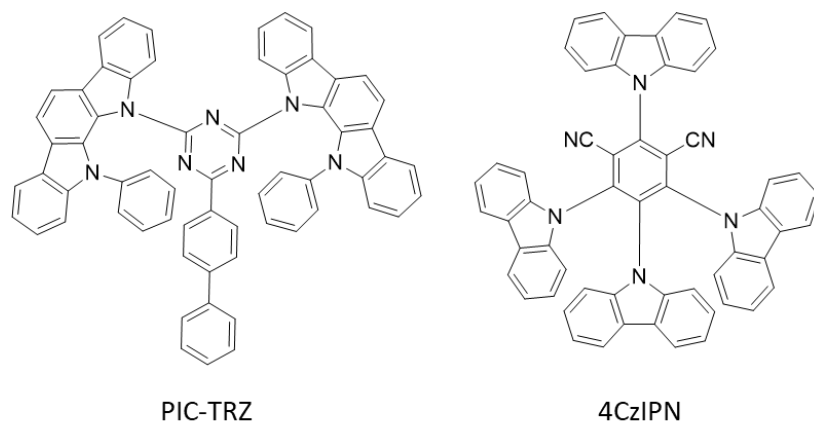


Figure 13 : Structure moléculaire de PIC-TRZ et de 4CzIPN.

Ces travaux marquent le début d'une recherche focalisée sur le développement d'émetteurs TADF pour les OLEDs. Aujourd'hui, des émetteurs TADF efficaces de toutes les couleurs ont été obtenus aussi bien des fluorophores purement organiques que des complexes métalliques.

Le design des émetteurs TADF organiques repose généralement sur la combinaison d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur séparés dans l'espace afin de limiter le recouvrement orbitalaire entre ces 2 groupes. Cette séparation dans l'espace a pour effet de réduire le ΔE_{ST} (voir I.1.3), celui-ci doit être suffisamment faible pour permettre le phénomène de TADF. La couleur de l'émetteur obtenu sera alors déterminée par l'écart énergétique entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur.

Pour obtenir un émetteur vert ($500 \text{ nm} < \lambda_{\text{ém}} < 550 \text{ nm}$), avec un écart HOMO-LUMO moyen, les combinaisons de donneurs et d'accepteurs sont les plus nombreuses. Les émetteurs verts TADF montrent la plus grande diversité de groupement et les meilleures performances.^[13,41-43]

Par exemple, Suzuki *et al.* ont synthétisé, en 2015 le PXZ-Mes₃B (Figure 14), basé sur la combinaison d'un groupement phenoxazine (PXZ) donneur et d'un groupement triarylborane accepteur. Cet émetteur montre une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{ém}} = 504 \text{ nm}$ pour un rendement quantique Φ_{PL} de 92% dilué dans une matrice de CBP (Figure 10). Les performances de l'OLED dopée obtenue avec PXZ-Mes₃B sont les suivantes : une tension de seuil de 3 V, une brillance maximale supérieure à 4 000 cd.m^{-2} , une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 502 nm et un EQE_{MAX} de 22,8%.^[44]

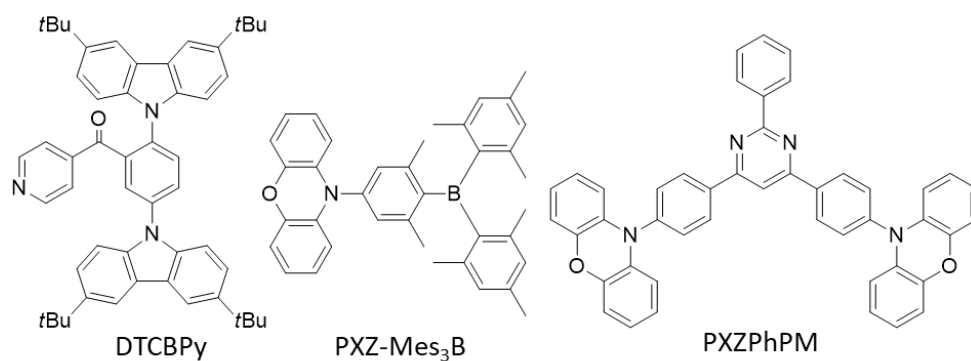


Figure 14 : Structure moléculaire de DTCBPy, de PXZ-Mes₃B et de PXZPhPM.

En 2016, Rajamalli *et al.* publient la synthèse et l'utilisation du DTCBPy (Figure 14) comme émetteur TADF dans une OLED. Cet émetteur est formé de deux groupement donneurs di-*tert*-butyl-carbazoles attachés à une benzophénone, acceptrice d'électron, appauvrie par la présence d'un groupement pyridine. Cet émetteur vert montre une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{ém}} = 518$ nm pour un rendement quantique Φ_{PL} de 91% dilué dans une matrice de CBP (Figure 10). Les mesures de temps de vie en solution (toluène) montrent une fluorescence retardée très faible $\tau = 1$ μs . Les caractéristiques de l'OLED dopée avec DTCBPy sont excellentes : une tension de seuil de 3,1 V, une brillance maximale de 37 700 cd.m^{-2} , une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 514 nm et un EQE_{MAX} de 27,2%.^[45]

La même année, Wu *et al.* développent la synthèse d'émetteurs à base de pyrimidine qui joue le rôle de groupement accepteur. Substitué par deux groupements PXZ et un groupement phényle, le PXZPhPM (Figure 14) a une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{ém}} = 528$ nm pour un rendement quantique Φ_{PL} de 91% dans le toluène. Les performances de l'OLED utilisant PXZPhPM comme dopant dans la matrice CBP sont très bonnes : une tension de seuil de 3,4 V, des coordonnées CIE (0,32 ; 0,57) et un EQE_{MAX} de 24,6%. La perte d'efficacité est faible avec un EQE_{100} de 21,9% et un EQE_{1000} de 18,2%, la transformation des électrons en photons est donc toujours très efficace même à des courants de fonctionnements plus élevés.^[46]

Pour obtenir des émetteurs rouges, l'écart HOMO-LUMO doit être réduit au minimum. Des groupements accepteurs et donneurs très forts devront être utilisés. La conséquence d'un écart énergétique réduit est de favoriser les désexcitations non radiatives (*Energy Gap Law*) et donc d'obtenir des composés ayant un rendement quantique de photoluminescence faible.^[47,48] Malgré un nombre de candidat réduit à cause de l'utilisation de groupements plus limités et de composés montrant des Φ_{PL} plus faible, les OLEDs rouges TADF ont connu elles aussi un développement très rapide et prometteur.

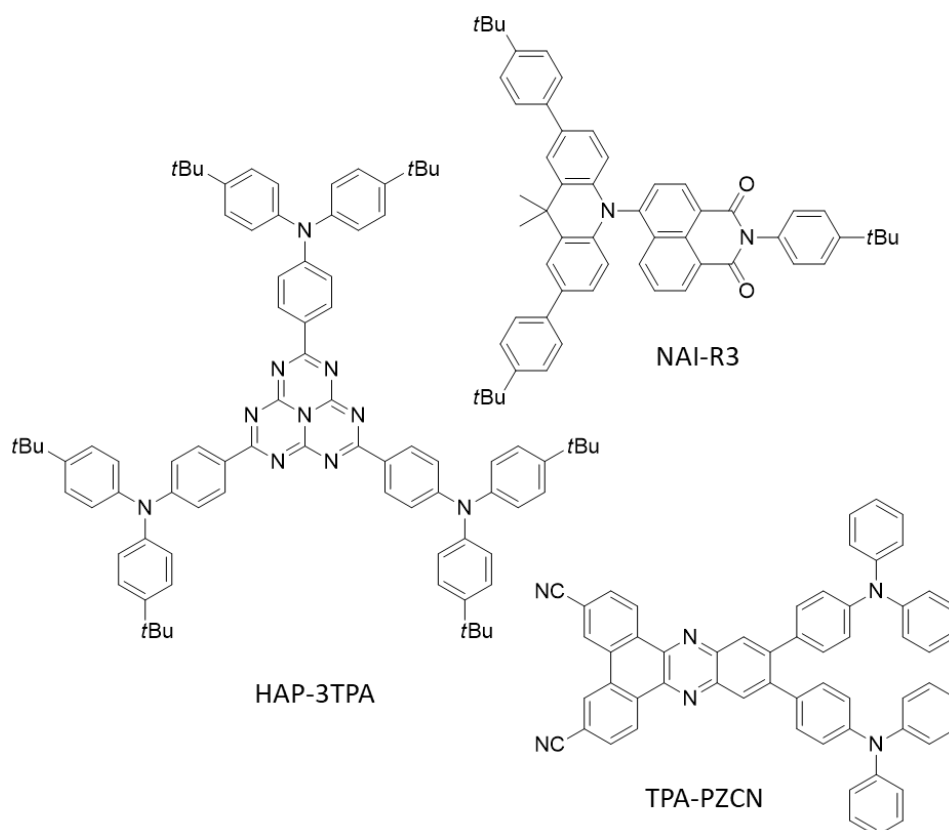


Figure 15 : Structure moléculaire de HAP-3TPA, de NAI-R3 et de TPA-PZCN.

Le premier exemple d'OLED TADF rouge efficace a été publié par l'équipe d'Adachi en 2013. L'émetteur HAP-3TPA (Figure 15) est composé d'un motif heptazine fonctionnalisé par trois groupements triphénylamine. La combinaison de ces 2 motifs permet d'obtenir un émetteur ayant une longueur d'onde $\lambda_{\text{ém}} = 610 \text{ nm}$ pour un rendement quantique Φ_{PL} de 91% une fois dilué dans une matrice à 6%. Les performances de l'OLED dopée utilisant HAP-3TPA sont bonnes : une tension de seuil de 4,4 V, une brillance maximale de $17\,000 \text{ cd.m}^{-2}$, une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 610 nm et un EQE_{MAX} de 17,5%. Le temps de vie de la fluorescence retardée étant relativement long ($\tau = 100 \mu\text{s}$), la perte d'efficacité est importante, $\text{EQE}_{1000} \approx 5\%$.^[49]

Par la suite, des émetteurs rouge-orange ($580 \text{ nm} < \lambda_{\text{EL}} < 620 \text{ nm}$) très efficaces ont été développés avec des EQE dépassant les 25%.^[50,51] L'obtention d'OLED rouge à rouge foncé ($\lambda_{\text{EL}} > 620 \text{ nm}$) efficace s'avère plus difficile, des exemples récents ont toutefois été décrits dans la littérature.

En 2019, Zeng *et al.* décrivent la synthèse du NAI-R3 (Figure 15). Cet émetteur utilisé comme dopant au sein d'une matrice possède une longueur d'onde d'émission dans le rouge $\lambda_{\text{ém}} = 593 \text{ nm}$, un rendement quantique d'émission $\Phi_{\text{PL}} = 66\%$ et un temps de vie d'émission court $\tau_{\text{DF}} = 3,1 \mu\text{s}$. Les auteurs ont utilisé le NAI-R3 dans une OLED fabriquée par voie liquide et les performances obtenues sont impressionnantes : une tension de seuil élevée de 7,0 V expliquée par l'épaisseur relativement

élevée de l'EML (70nm), une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 622 nm et un EQE_{MAX} de 22,5%.^[52]

En 2019, Zhang *et al.* publient la synthèse du TPA-PZCN (Figure15). Cet émetteur montre des propriétés photophysiques exceptionnelles, dopé à 15% dans un film CBP (Figure 10) son maximum d'émission se trouve à 620 nm, le rendement quantique associé est de 97% et le temps vie τ_{DF} est de 133 μ s. Les performances de l'OLED dopée dans les mêmes conditions avec TPA-PZCN atteignent les plus hautes valeurs à cette date : une tension de seuil de 3,0 V, une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 628 nm et un EQE_{MAX} de 27,4%. Une OLED non dopée a aussi été fabriquée, mettant à profit le très bon Φ_{PL} de TPA-PZCN à l'état solide (73%). Le spectre d'électroluminescence est alors décalé vers le proche infrarouge, λ_{EL} = 680 nm et l'EQE_{MAX} reste relativement haut à 5,3%.

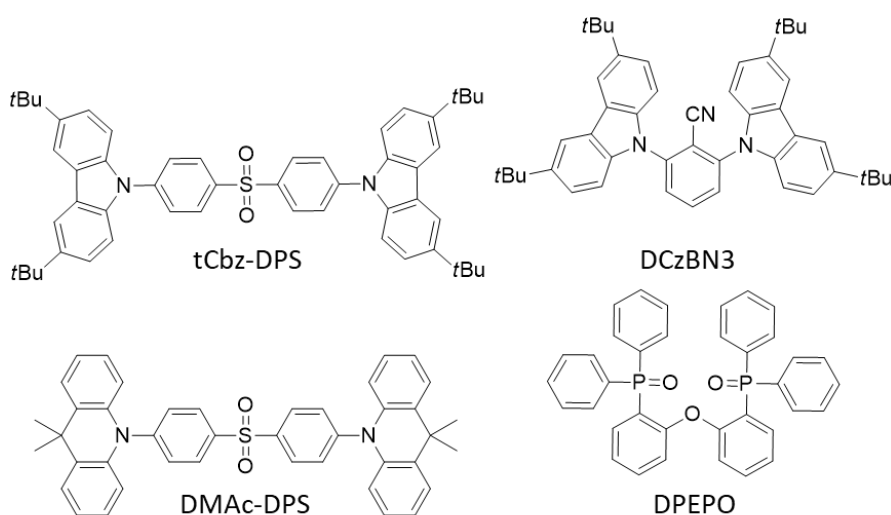


Figure 16 : Structure moléculaire de tCbz-DPS, DMac-DPS, DczBN3 et DPEPO.

De nombreux exemples d'OLEDs TADF bleues ($400 \text{ nm} < \lambda_{em} < 500 \text{ nm}$) ont été publiés. Les OLEDs de couleur bleu clair atteignent des efficacités très élevées, récemment plusieurs exemples de dispositifs très efficaces (EQE_{MAX} > 20%) ont été décrits.^[53–56] Un des premiers émetteurs efficaces a été décrit par l'équipe d'Adachi en 2014. Il s'agit du DMac-DPS (Figure 16), formé de deux groupements donneurs diméthylacridines (DMac) reliés à un groupement sulfone, accepteur faible. L'utilisation d'un accepteur faible permet de déplacer la longueur d'onde d'émission vers le bleu, λ_{em} = 460 nm dans le toluène. Le DMac-DPS utilisé comme dopant dans une matrice de DPEPO (Figure 16) à 10% atteint un Φ_{PL} de 90% et un temps de vie $\tau_{DF} \approx 3 \mu$ s. Le DPEPO est une matrice très populaire pour la fabrication d'OLEDs bleus. En effet, cette matrice a un écart HOMO-LUMO très large et un niveau d'énergie triplet très haut (3,30 eV). L'OLED associée présente d'excellentes performances : une tension de seuil de 3,7 V, une brillance maximale supérieure à 10 000 cd.m^{-2} , une

longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 470 nm et un EQE_{MAX} de 19,5%. La perte d'efficacité est faible avec EQE_{1000} de 16,0%.^[57]

Le développement des OLEDs bleu foncé TADF est intrinsèquement plus compliqué à réaliser. Les émetteurs TADF reposent sur des transitions ayant un fort caractère de transfert de charge, et donc les spectres d'émission présentent une grande largeur à mi-hauteur rendant difficile l'obtention d'un bleu pur. Le choix de matrice est restreint et l'énergie élevée nécessaire à la lumière bleue provoque des problèmes de stabilité et dégrade les dispositifs.^[58] Le développement d'émetteurs TADF bleu foncé est donc particulièrement difficile, quelques exemples ont été décrits dans la littérature.

En 2012, le groupe d'Adachi publie la synthèse et les propriétés photophysiques du tCbz-DPS (Figure 16). Ce composé très proche du DMAc-DPS diffère par la présence de carbazole, ayant un niveau HOMO plus bas que les groupements DMAc. L'écart HOMO-LUMO est plus large et permet d'obtenir une longueur d'onde d'émission $\lambda_{em} = 404$ nm, déplacée vers le bleu. Utilisé comme dopant dans une matrice de DPEPO la longueur d'onde d'émission du tCbz-DPS passe à 423 nm pour un Φ_{PL} de 80%. Le temps de vie de fluorescence retardée est long, de l'ordre de la milliseconde. Le dispositif fabriqué montre des performances correctes : une tension de seuil de 4,3 V, une brillance maximale très faible d'environ 300 $cd.m^{-2}$, une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 423 nm, des coordonnées CIE (0,15 ; 0,07) et un EQE_{MAX} de 9,9%.^[59]

En 2018, la même équipe développe un autre émetteur bleu foncé TADF, le DCzBN3 (Figure 16). Utilisé comme dopant dans un film de DPEPO, la longueur d'onde d'émission λ_{em} est de 424 nm avec un Φ_{PL} de 76% et un temps de vie $\tau_{DF} = 13,5$ μs . Le dispositif obtenu possède la couleur la plus foncée des OLEDs bleues TADF jamais obtenues, les coordonnées CIE sont de (0,16 ; 0,06). La brillance maximale est très faible (elle ne dépasse pas les 100 $cd.m^{-2}$) mais l' EQE_{MAX} atteint les 10,3%.^[60]

Il existe aussi une grande famille de complexes métalliques présentant des propriétés de TADF. Les complexes à base de Cu(I) sont les plus répandus et de nombreux exemples ont été décrits dans la littérature.^[37,61–65] Le premier exemple date de 2010, le complexe $[Cu(PNP-tBu)]_2$ (Figure 17) synthétisé par Deaton *et al.* présente un rendement quantique de photoluminescence élevé (57%) ainsi que des propriétés de TADF ($\tau_{DF} = 11,5$ μs). Ils vont tirer avantage de ces propriétés en fabriquant une OLED dopée utilisant ce complexe comme émetteur. L' EQE_{MAX} atteint 16,1% pour une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 512 nm.^[66]

Plus récemment des OLEDs TADF ayant pour émetteurs des complexes d'or ont été publiés. Di *et al.* synthétisent en 2017 une série de complexes de Au(I) hétéroleptique sur le schéma carbène-métal-amidure. L'un d'entre eux, le CMA4 (Figure 17), montre un rendement quantique élevé ainsi qu'un

temps de vie $\tau_{DF} \approx 350$ ns très court. Les performances de l'OLED dopée associée sont très impressionnantes : une tension de seuil de 2,6 V, une brillance maximale de 73 100 cd.m^{-2} , des coordonnées CIE (0,36 ; 0,54) et un EQE_{MAX} de 27,5%. La perte d'efficacité est très faible avec EQE_{1000} de 24,5%.^[65] En 2019, Zhou *et al.* publient une série de complexes de Au(III). Le AuC3-NPh₃ (Figure 17) utilisé comme dopant à 4% dans une matrice a un maximum d'émission à 568 nm, un rendement quantique de 80% et un temps vie τ_{DF} est de 1,2 μs . Les performances de l'OLED correspondante sont très élevées : une brillance maximale de 70 300 cd.m^{-2} , des coordonnées CIE (0,40 ; 0,55) et un EQE_{MAX} de 23,4%. La perte d'efficacité est très faible avec EQE_{1000} de 22,1%.^[67]

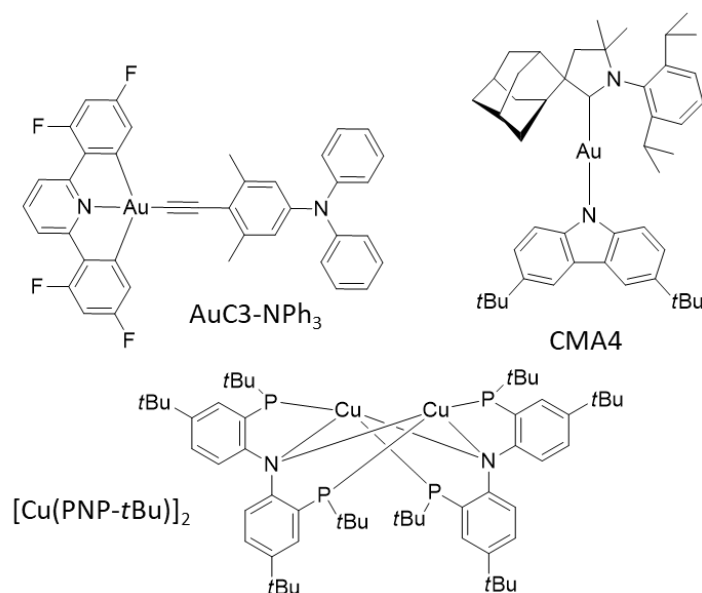


Figure 17 : Structure moléculaire de CMA4, [Cu(PNP-tBu)]₂ et AuC3-NPh₃.

Les exemples de complexes TADF à base de métaux ne se limitent pas seulement au cuivre ou à l'or. Entre autres, des exemples de complexes d'argent (I)^[68], de zinc (II)^[38], de palladium (II)^[69] et de tungstène(VI)^[70] ont été décrits dans la littérature.^[71]

1.2.4 Nouveaux designs, fluorescence et phosphorescence assistée par TADF

Récemment les molécules présentant de la TADF ont été utilisées non pas uniquement comme émetteur mais comme assistant dopant ou comme matrice. Cette utilisation est faite aussi bien pour les OLEDs de première et deuxième génération, leur apportant un nouveau souffle. L'approche combinant TADF et dopant fluorescent ou phosphorescent présente en effet de nombreux avantages : hautes performances, réduction de la concentration en dopant, très faible perte d'efficacité ou encore l'obtention d'une meilleure pureté de couleur. Ce nouveau type d'OLED permet aussi de créer des OLEDs blanches (WOLED) très efficaces.^[13,72-74]

La stratégie combinant un assistant dopant TADF et un émetteur fluorescent (au sein d'une matrice ou non) est nommée hyperfluorescence ou TSF (*TADF Sensitized Fluorescence*). Le principe de fonctionnement est le suivant (Figure 18) :^[72,74,75]

- Les excitons singulet et triplet sont formés au niveau de la matrice TADF
- Les excitons singulets sont transférés par FRET au dopant fluorescent
- Les excitons triplets sont convertis en singulets par RISC ou transférés par DET au dopant fluorescent
- Le dopant fluorescent émet de la lumière à partir de l'état S_1

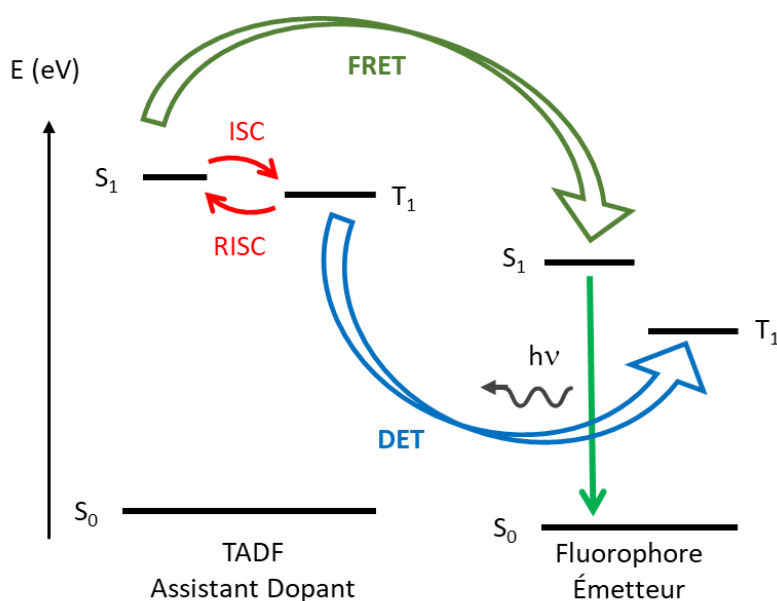


Figure 18 : Principe de fonctionnement de l'hyperfluorescence ou TSF.

Pour limiter la recombinaison de charge directement sur le dopant ainsi que le transfert d'énergie par DET, la concentration en dopant est maintenue très faible ($\approx 1\%$). Avec ce principe on peut alors atteindre un IQE de 100% en utilisant un émetteur fluorescent.

Ce principe de fonctionnement permet ainsi d'obtenir des performances élevées avec des émetteurs fluorescents. Cela a été démontré par l'équipe d'Adachi en 2014, Nakanotani *et al.* ont développé une série d'OLEDs efficace de couleur bleue, verte, jaune et rouge fonctionnant sur le principe du TSF. Les EQE_{MAX} obtenues par les 4 OLEDs sont très encourageants avec respectivement 13,4, 15,8, 18, et 17,5%. Dans le cas de l'OLED émettant une couleur jaune, la couche émissive est composée d'une matrice (mCBP), d'un assistant TADF (PXZ-TRZ) et d'un fluorophore (TBRb) (Figure 19). Afin de favoriser le transfert d'énergie par FRET jusqu'à l'émetteur, la concentration en TBRb est limitée à 1% et la concentration en PXZ-TRZ est très forte (50%).

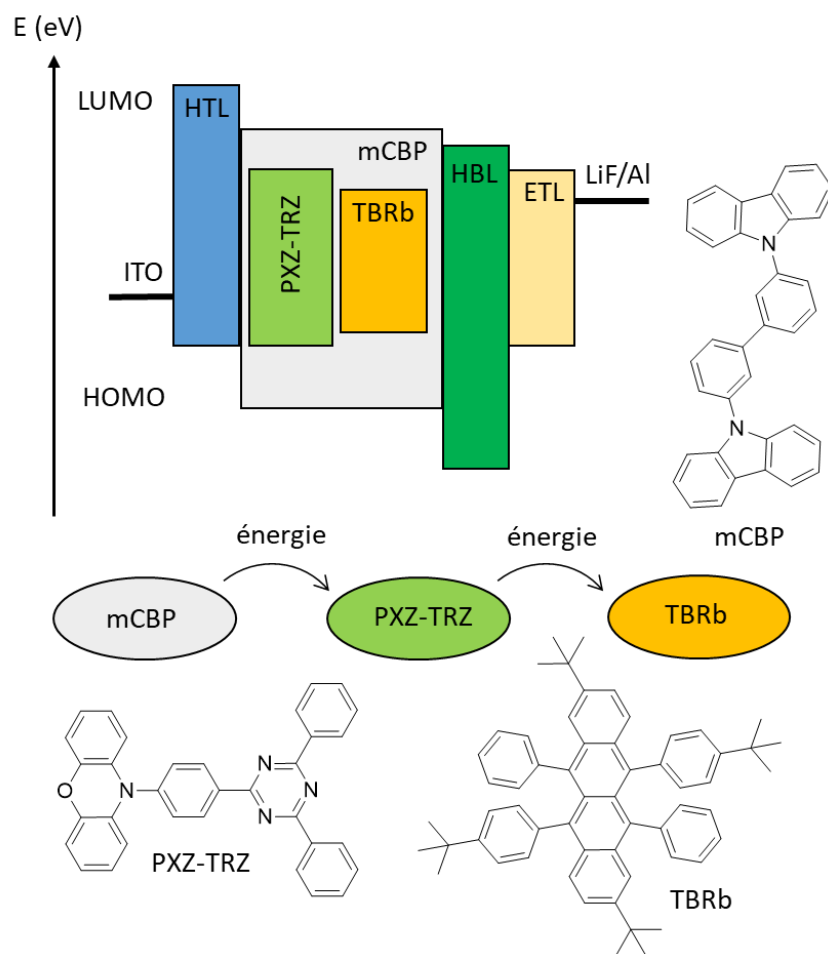


Figure 19 : Architecture de l'OLED TSF développée par l'équipe d'Adachi, HBL désigne un bloqueur de trou (utilisé pour confiner les trous dans l'EML). Structure moléculaire de PXZ-TRZ, de TBRb et de mCBP.

Ainsi la transformation des excitons triplets en singulets est très efficace et ce même à forte densité de courant, la perte d'efficacité étant très limitée avec l'EQE₁₀₀₀ de 17,2%. L'utilisation d'une matrice TADF va aussi avoir un impact sur la stabilité : dans une OLED de 1^{ère} génération, 25% des excitons seulement peuvent être convertis en photons, les 75% restants se désexcitent de manière non radiative et produisent un échauffement du dispositif. Cet échauffement peut entraîner à terme une dégradation du dispositif. L'utilisation d'un assistant TADF permet donc aussi d'augmenter la stabilité du dispositif, en convertissant un maximum d'excitons en photons. Les auteurs montrent que la stabilité du dispositif utilisant le TSF est plus élevée que pour les OLEDs fluorescentes (1% TBRb dans mCBP) et les OLEDs TADF (25% PXZ-TRZ dans mCBP) utilisant les mêmes matériaux.^[75]

Les OLEDs TSF présentent un avantage pour la fabrication d'OLED bleue. En effet, les émetteurs bleus TADF nécessitent une architecture donneur-accepteur qui aura pour conséquence un spectre d'émission à bande large qui rendra difficile l'obtention d'un bleu foncé. Les émetteurs fluorescents bleus peuvent eux se baser sur une architecture favorisant les transitions $\pi-\pi^*$, générant des spectres d'émission à bandes fines. Cette propriété a été utilisée par Ahn *et al.* en 2018, ils

développent deux séries d'OLEDs bleues. Une première série avec des émetteurs TADF et une deuxième en y ajoutant un dopant bleu, le BPPyA (Figure 20).

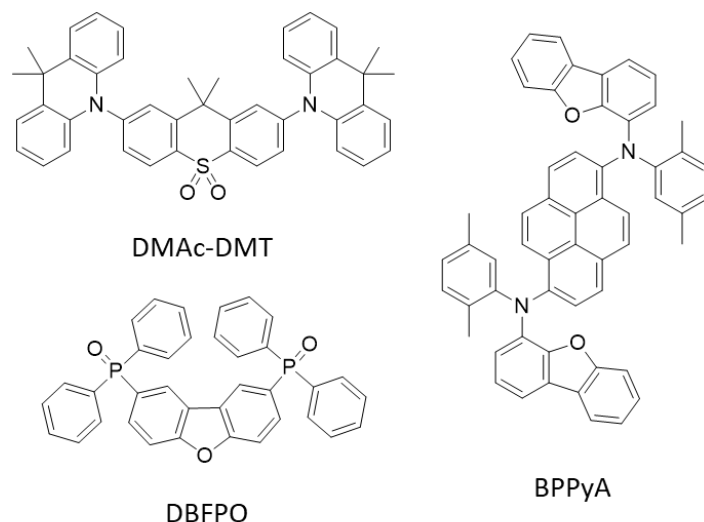


Figure 20 : Structure moléculaire de DMac-DMT, de DBFPO et de BPPyA.

Les meilleures performances sont obtenues avec le DBFPO comme matrice dopée à 40% avec le DMac-DMT (Figure 20). Cet émetteur a un maximum d'émission à 447 nm dans le toluène, l'OLED obtenue présente une émission bleue avec des coordonnées CIE de (0,15 ; 0,18), les performances sont élevées ($EQE_{MAX} = 22,5\%$) et la perte d'efficacité faible ($EQE_{500} = 20,8\%$). Lorsque la couche émissive est dopée avec 0,7% de BPPyA supplémentaire, la couleur du dispositif change. Ce nouveau dopant a un maximum d'émission à 458 nm dans le toluène, mais la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission est très faible comparée au DMac-DMT. En conséquence l'OLED obtenue à une couleur bleue plus foncée, les coordonnées CIE passent à (0,14 ; 0,15) de plus les performances restent élevées ($EQE_{MAX} = 19\%$; $EQE_{500} = 17,5\%$).^[76]

En définitive les OLEDs TSF, malgré des performances souvent moindres, présentent des avantages intéressants. On peut citer notamment une meilleure stabilité sur le long terme^[77] mais aussi des couleurs d'émission mieux maîtrisées, permettant l'obtention d'OLEDs bleues efficaces.^[78]

La deuxième manière d'utiliser une matrice ou un assistant TADF est de le combiner à un émetteur phosphorescent, on parle alors de TSP (*TADF Sensitized Phosphorescence*). Dans ce cas, la matrice TADF n'est pas nécessaire pour obtenir un IQE de 100% mais elle est néanmoins utile pour modifier les transferts d'énergie au sein de la couche émissive. La transformation des excitons en photons suit le schéma suivant (Figure 21) :^[73,79-81]

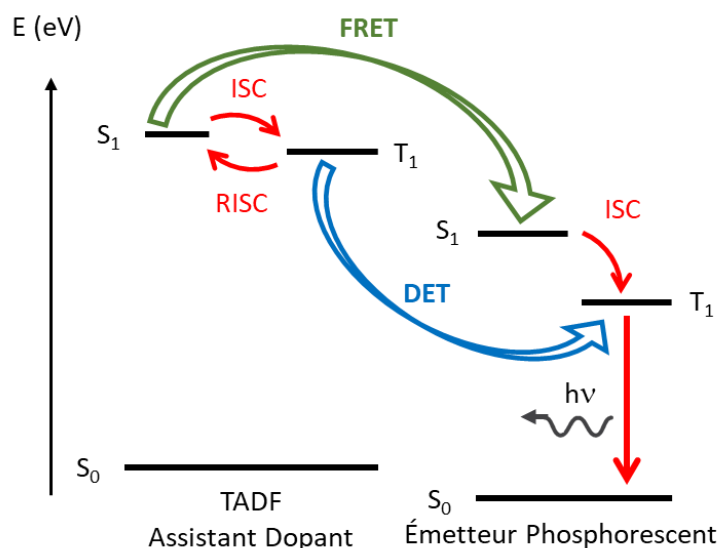


Figure 21 : Principe de fonctionnement du TSP.

- Les excitons singulets et triplets sont formés au niveau de la matrice TADF
- Les excitons singulets sont transférés par FRET au dopant phosphorescent
- Les excitons triplets sont convertis en excitons singulets par RISC ou transférés par DET au dopant
- Les excitons singulets sur le dopant phosphorescent sont transférés à l'état T_1 par croisement inter-système (ISC).
- Le dopant phosphorescent émet de la lumière à partir de l'état T_1

Grâce à la matrice TADF, le transfert d'énergie ne s'opère plus uniquement par DET comme c'est le cas avec les OLEDs de deuxième génération mais par FRET en couvrant de plus grandes distances. Cela permet de réduire la concentration en dopant phosphorescent pour obtenir des performances élevées. De plus, la concentration en excitons triplets est réduite, limitant les interactions de type Annihilation Triplet-Triplet (TTA) ou annihilation Triplet-Polaron connu pour réduire la brillance des OLEDs phosphorescentes.^[82] La conséquence est une réduction de la perte d'efficacité et une augmentation de la stabilité du dispositif.

En 2014, Zhang *et al.* mettent au point une OLED TSP verte, ils utilisent le PBICT (Figure 22) comme matrice TADF et la dopent avec l'Ir(ppy)₃, un dopant phosphorescent bien connu (Figure 10). Ils étudient l'impact de la concentration en dopant sur l'efficacité du dispositif, la meilleure efficacité est obtenue pour un dopage à 3%. L' EQE_{MAX} atteint alors 23,9% et surtout la perte d'efficacité est infime, avec un EQE_{10000} de 22,5%. Les auteurs ont comparé leur système avec une OLED référence utilisant une matrice non TADF, le CBP (Figure 10). L'efficacité maximale est obtenue à une concentration en dopant de 10% et l' EQE_{MAX} est de 14,8%. La perte d'efficacité est plus importante

avec l' $EQE_{10000} = 12,5\%$. Ainsi, avec une concentration en dopant phosphorescent plus de trois fois moindre l'efficacité est presque doublée.^[83]

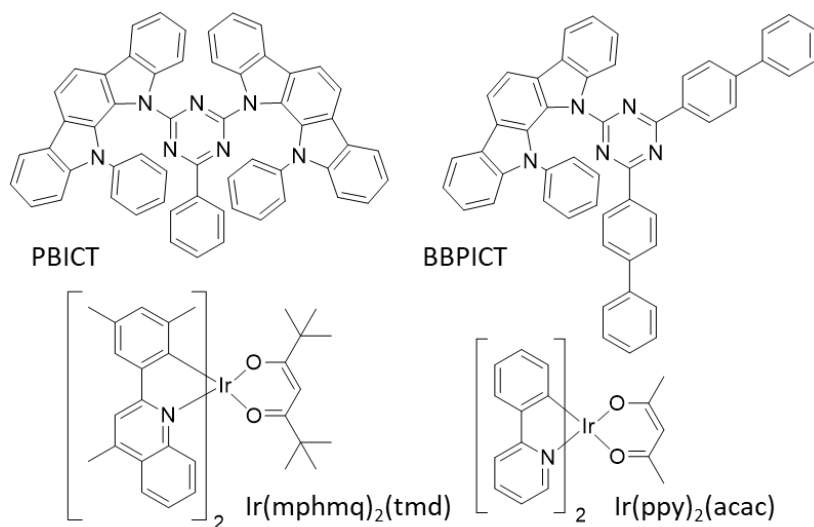


Figure 22 : Structure moléculaire de PBICT, de BBPICT, de Ir(mphmq)₂(tmd) et de Ir(ppy)₂(acac).

En 2018, Li *et al.* développent une OLED émettant une couleur rouge sur le même principe. La matrice TADF employée est le BBPICT et le dopant phosphorescent utilisé est le Ir(mphmq)₂(tmd) (Figure 22). Les performances de cette OLED dépassent largement celles de la référence utilisant une matrice non TADF de CBP (Figure 10). Avec un dopage de 2% en complexe phosphorescent, l' EQE_{MAX} est de 20,9% avec le BBPICT contre 5,2% avec le CBP. De plus, des mesures de stabilité montrent que l'OLED TSP est beaucoup plus stable dans le temps : avec une brillance maintenue à 1 000 cd.m⁻² la diode contenant la matrice TADF éclaire pendant 1390 h, contre 57 h pour l'OLED phosphorescente classique. Cette augmentation de la stabilité est attribuée à une concentration en excitons triplets réduite limitant l'annihilation triplet-polaron.^[80]

En 2017, Wei *et al.* utilisent le principe de la TSP pour mettre au point une WOLED. Pour obtenir une couleur blanche ils combinent une matrice TADF émettant dans le bleu, le DMac-DPS (Figure 16) et deux dopants phosphorescents, l'Ir(ppy)₂(acac) de couleur verte et l'Ir(mphmq)₂(tmd) de couleur rouge (Figure 22). En utilisant des concentrations en dopant très faibles ils arrivent à obtenir un transfert d'énergie incomplet de la matrice vers les dopants, une partie de l'émission bleu de la matrice est donc conservée. Le mélange des émissions bleue, verte et rouge dans des proportions bien définies permet d'obtenir une émission de couleur blanche. Avec une concentration de 0,2% pour les dopants vert et rouge, l'efficacité est excellente ($EQE_{MAX} = 20,2\%$) et la perte d'efficacité est très faible ($EQE_{1000} = 19,4\%$). De plus la couleur blanche reste stable à des tensions élevées, à 5V la brillance est de 1 000 cd.m⁻² et les coordonnées CIE sont de (0,35 ; 0,39) et à 9V la brillance est de 10

000 cd.m^{-2} et les coordonnées CIE sont de (0,36 ; 0,39). L'utilisation de trois émetteurs différents permet d'obtenir un CRI très élevé (CRI = 85).^[7]

L'utilisation de matrices et dopants ayant des propriétés de TADF en combinaison avec des émetteurs phosphorescents est donc très prometteuse. Les OLEDs TSP permettent d'obtenir des performances élevées, de réduire fortement la perte d'efficacité, de prolonger la durée de vie et de créer des WOLEDs efficaces.

Il existe en fait une troisième manière d'utiliser une matrice TADF, en la combinant avec un émetteur TADF. On parle alors d'OLED TST (*TADF Sensitized TADF*), son fonctionnement est similaire aux OLEDs TSP et ne sera donc pas traité.^[73]

1.2.5 Perspectives

Afin de repousser toujours plus loin les limites théoriques de la technologie OLED, de nouveaux concepts sont explorés. Récemment deux d'entre eux sont particulièrement intéressants et prometteurs, la captation directe des états singulets et l'utilisation de la fission des états singulets.

La captation directe des états singulets ou DSH (pour *Direct Singlet Harvesting*) repose sur un design moléculaire permettant d'aller plus loin que le TADF. En 2018, Yersin et son équipe développent un nouvel émetteur basé sur une structure donneur-accepteur et séparé par un pont non conjugué. Cette architecture permet d'obtenir un ΔE_{ST} proche de 0 eV (2 meV). De plus, le croisement inter-système est très rapide et un retour vers l'état singulet n'est plus retardée et ne nécessite plus d'activation thermique. Les états S_1 et T_1 sont si fortement intriqués que le temps de vie de photoluminescence de la molécule YER2 (Figure 23) prend la forme d'une mono-exponentielle avec un temps de vie de 420 ns, l'état excité oscillant très rapidement entre l'état singulet et triplet.

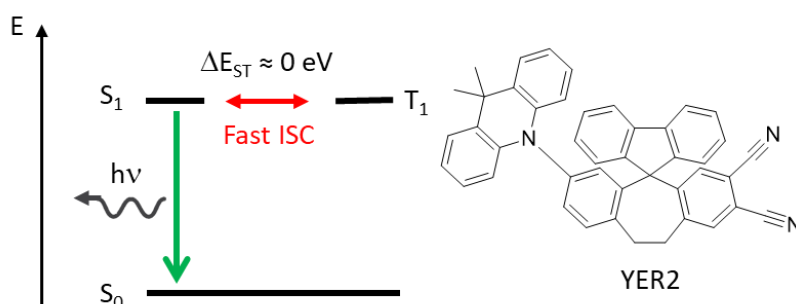


Figure 23 : Principe de fonctionnement de la DSH et structure moléculaire de YER2.

Cette propriété est donc particulièrement intéressante pour les OLEDs, comme pour la 2ème et 3ème génération l'IQE_{MAX} est de 100%. Par ailleurs les temps de vie extrêmement court et non retardée de photoluminescence permis par la DSH peuvent grandement améliorer les dispositifs en réduisant la perte d'efficacité et en augmentant la stabilité.^[84,85]

La fission des états singulets ou SF (*Singlet Fission*) est une propriété photophysique permettant à un chromophore excité dans l'état S_1 de partager son excitation avec un chromophore voisin dans l'état S_0 , le partage de cette énergie a pour effet une conversion des deux chromophores dans l'état T_1 . Pour que la SF ait lieu, la condition $E(S_1) > 2.E(T_1)$ doit être respectée.^[86] Grâce à cette propriété de SF on peut alors dépasser les 100% de IQE au sein d'une OLED. Lors de la recombinaison de charge dans une OLED les excitons se répartissent à 25% dans l'état singulet et à 75% dans l'état triplet. En utilisant une matrice à SF, les excitons singulets peuvent être convertis en 2 fois plus d'excitons triplets. Les états triplets générés peuvent être alors transférés à un émetteur phosphorescent ou à base de lanthanide pour être ainsi convertis en photon. De cette manière, on peut générer 125 photons à partir de 100 électrons, atteignant ainsi un $IQE_{MAX} = 125\%$ (voir Figure 24).

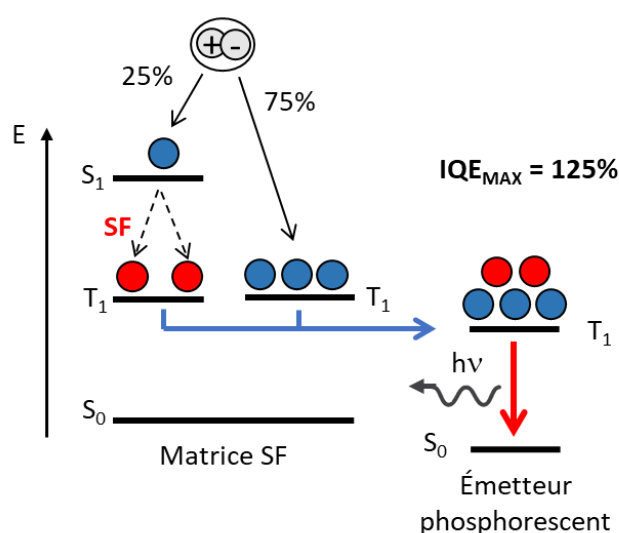


Figure 24 : Principe de fonctionnement d'une OLED exploitant la SF.

L'équipe d'Adachi s'appuie sur ce principe en 2018 pour développer la première OLED exploitant la fission des états singulets. Ils utilisent comme matrice le rubrène (Figure 5) connu pour ses propriétés de SF, cependant le niveau d'énergie T_1 de cette matrice est faible (1,14 eV). Pour générer des photons à partir d'une énergie aussi faible, il est nécessaire d'employer un émetteur dans le proche infra-rouge. Des émetteurs phosphorescents existent, cependant les auteurs choisissent un dopant à base d'Erbium (III) capable de générer de la lumière à partir de transition f-f. Avec cette méthode, ils arrivent à générer 100,8% d'excitons triplets au sein de la couche émissive. En revanche, les performances sont extrêmement faibles, le rendement quantique de photoluminescence du système matrice-dopant étant environ de $10^{-3}\%$. Plusieurs voies d'amélioration existent, notamment l'utilisation de matrice à SF plus efficace et l'emploi de dopant proche infra-rouge ayant de meilleurs

rendements quantiques. Il est aussi théoriquement possible de repousser l' IQE_{MAX} à 200% en utilisant une matrice TADF (voir Figure 25) :^[87]

- La matrice TADF convertit les excitons triplets en excitons singulets
- Les excitons singulets sont transférés à un assistant dopant SF et sont convertis en 2 fois plus d'excitons triplets
- Ces nouveaux excitons triplets sont transférés à un luminophore infra-rouge
- Les photons sont émis par phosphorescence depuis l'état triplet ou par transitions f-f par un émetteur à base de lanthanide

Ainsi avec 100 électrons injectés on peut émettre jusqu'à 200 photons.

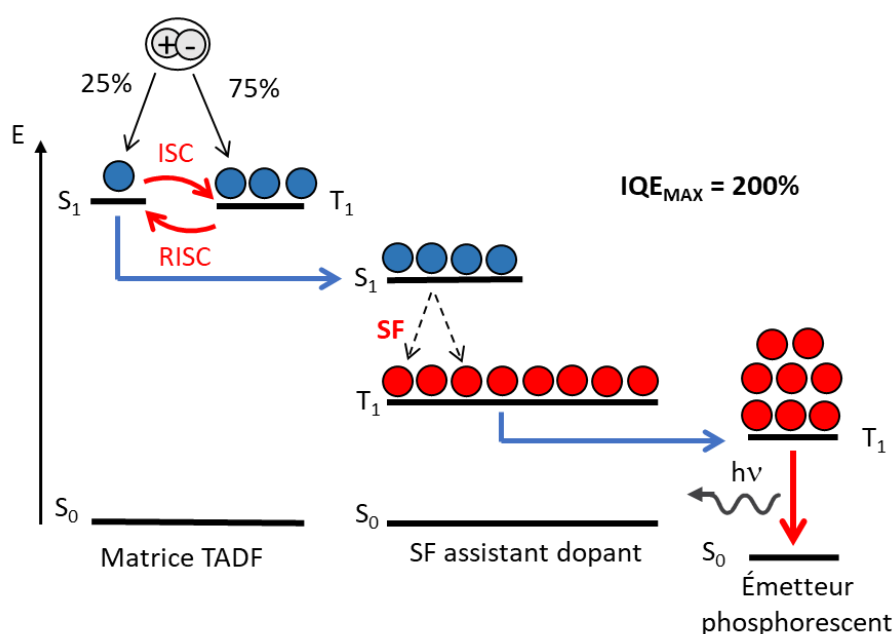


Figure 25 : Principe de fonctionnement d'une OLED exploitant la SF en combinaison avec la TADF.

1.3 Ingénierie moléculaire des émetteurs TADF

Les émetteurs TADF représentent donc une famille de molécules très importante pour la technologie OLED. Afin de synthétiser de nouveaux émetteurs TADF, il a été nécessaire de rationaliser un design moléculaire permettant d'accéder à cette propriété. Pour satisfaire le cahier des charges imposé par les OLEDs, un émetteur TADF doit pouvoir émettre de la lumière depuis l'état S_1 (fluorescence directe), réaliser un croisement inter-système inverse de T_1 vers S_1 (RISC) et émettre de la lumière une seconde fois depuis l'état S_1 (fluorescence retardée). Le processus d'électroluminescence dans l'OLED sera donc très fortement dépendant de l'efficacité du processus

de RISC, ce processus sera grandement facilité si l'écart énergétique entre les niveaux S_1 et T_1 (ΔE_{ST}) est le plus faible possible. La constante de RISC peut être exprimée de la manière suivante :

$$k_{RISC} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)$$

Et le ΔE_{ST} peut être défini comme suit :

$$E_S = E + K + J$$

$$E_T = E + K - J$$

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J$$

où E , K , J représentent l'énergie orbitalaire, l'énergie de répulsion électronique et l'énergie d'échange, respectivement. C'est donc le terme J qui devra être le plus petit possible afin d'avoir un k_{RISC} le plus grand possible. En pratique, le terme J est défini par le recouvrement entre les deux orbitales frontières (la HOMO et la LUMO), plus le recouvrement est élevé et plus le terme J est grand. Il convient donc d'avoir le recouvrement orbitalaire le plus faible possible entre la HOMO et la LUMO. La méthode la plus simple pour avoir un petit ΔE_{ST} réside dans l'utilisation de groupements donneurs et accepteurs d'électrons reliés de manière covalente mais en formant un angle de torsion important (proche de 90°) entre les deux groupes. Cet angle de torsion permettra de localiser la HOMO sur le groupement donneur et la LUMO sur le groupement accepteur. Par ailleurs, avec une telle architecture, la transition radiative permettant la fluorescence sera elle aussi dépendante du recouvrement orbitalaire entre la HOMO et la LUMO. Elle sera favorisée si le recouvrement est important. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour avoir un recouvrement très faible, qui garantit un ΔE_{ST} petit, mais suffisamment important pour permettre à la fluorescence de se produire (et ce avec un rendement quantique le plus élevé possible).^[88-90]

Différentes approches ont été développées pour construire des molécules TADF purement organiques, une première basée sur des molécules à transfert de charge à travers une liaison chimique (TBCT), une deuxième basée sur des molécules à transfert de charge à travers l'espace (TSCT) et une dernière basée sur une architecture dite multi-résonante (MR-TADF).

1.3.1 Transfert de charge à travers une liaison chimique ou TBCT (*Through-Bond Charge Transfer*)

C'est la première stratégie qui a été mise en œuvre pour synthétiser des molécules TADF. Comme vu précédemment il s'agit de connecter un ou plusieurs groupements donneurs et accepteurs au sein d'une même molécule et de minimiser le recouvrement orbitalaire entre ces groupements de natures différentes. De manière très simple, ces groupements peuvent être

connectés grâce à une liaison simple ou à l'aide d'un espaceur comme un phényl, une torsion entre les deux groupements apparaîtrait d'elle-même afin de minimiser la gêne stérique.^[89,90]

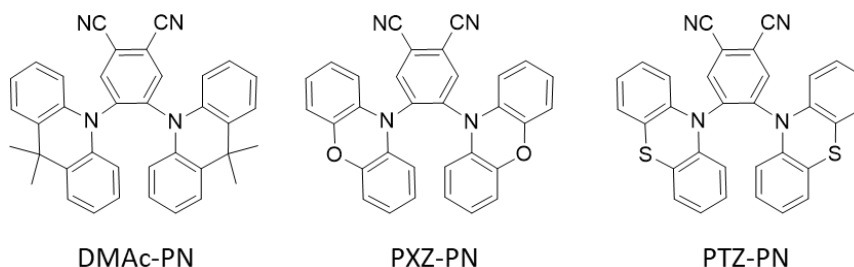


Figure 26 : Structure moléculaire de DMac-PN, PXZ-PN et PTZ-PN.

De plus, la force du groupement donneur ou accepteur utilisée exerce une influence sur l'angle entre les deux groupements. Cette variation a été observée par Zhang *et al.* avec la série DMac-PN, PXZ-PN et PTZ-PN (Figure 26). Le groupement accepteur est maintenu constant (phthalonitrile) et les substituants donneurs varient en fonction de leur force, le DMac étant le plus faible et le PTZ étant le plus fort. En augmentant la force du groupement donneur, l'angle de torsion entre le donneur et l'accepteur augmente $\Theta_{D-A} = 71,4^\circ/78,2^\circ/88,0^\circ$ et le ΔE_{ST} suit la tendance inverse ΔE_{ST} (eV) = 0,27/0,16/0,06 de même que pour le rendement quantique de photoluminescence Φ_{PL} (%) = 20,2/0,8/0,2 pour DMac-PN/PXZ-PN/PTZ-PN.^[91] Cette étude illustre bien le compromis à réaliser entre un ΔE_{ST} faible et un rendement quantique élevé.

Les groupements donneurs de densité électronique utilisés sont très généralement des arylamines. Les groupements donneurs les plus utilisés, par ordre croissant de force de l'effet donneur d'électron, sont le carbazole (Cbz), la diphenylamine (DPA), la diméthylacridine (DMac), la phénoxazine (PXZ) et la phénothiazine (PTZ) (Figure 27). Ces groupements sont aussi des briques de bases pour des groupements donneurs plus substitués.^[88–90,92,93]

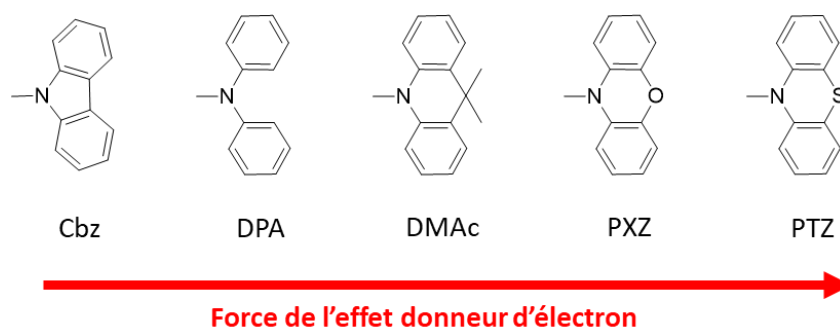
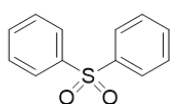


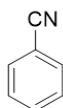
Figure 27 : Groupements donneurs les plus fréquemment utilisés pour le TADF.

La diversité des groupements accepteurs est plus importante. Entre autres, l'utilisation de diphenylsulfone^[59], benzophénone^[45], oxyde de phosphine^[94], triazine^[95,96], benzonitrile^[40,97], pyrimidine^[46], anthraquinone^[98] et d'heptazine^[49] ont été décrits dans la littérature (Figure 28).

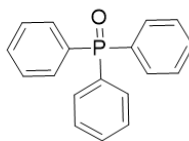
Accepteurs Faibles



Diphénylsulfone



benzonitrile



oxyde de phosphine

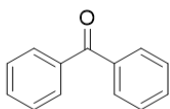


pyrimidine

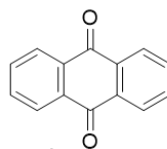
Accepteurs Intermédiaires



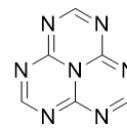
triazine



benzophénone



anthraquinone



heptazine

Accepteurs Forts

Figure 28 : Exemple de groupements accepteurs utilisés pour le TADF.

Pour obtenir un émetteur bleu, il faudra combiner un donneur faible avec un accepteur faible et pour une couleur rouge, l'assemblage d'un donneur fort avec un accepteur fort est nécessaire. Pour un émetteur vert, le choix de combinaison est plus large (donneur fort/accepteur fort, donneur faible/accepteur faible, donneur intermédiaire/accepteur intermédiaire).

Par exemple, Taneda *et al.* ont synthétisé un émetteur, le 3DPA3CN. Cet émetteur comporte un noyau de tricyanobenzène substitué par 3 groupements triphénylaminés (Figure 29). Cette association permet d'obtenir une émission verte ($\lambda_{\text{ém}} = 533 \text{ nm}$), un ΔE_{ST} de 0,10 eV et un Φ_{PL} de 100% dans une matrice de DPEPO (Figure 16). Les performances de l'OLED associée sont très bonnes avec notamment un EQE de 21,4%.^[97]

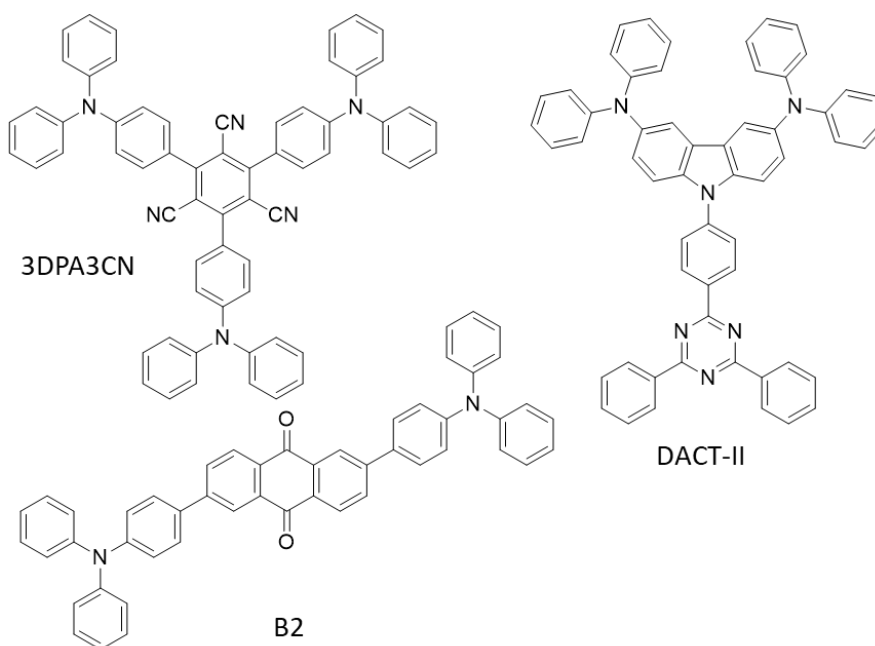


Figure 29 : Structure moléculaire de 3DPA3CN, B2 et DACT-II.

Zhang *et al.* ont combiné l'antraquinone avec 2 groupements triphénylamine pour former B2 (voir Figure 29), un émetteur rouge ($\lambda_{\text{ém}} = 614 \text{ nm}$). Son rendement quantique de photoluminescence atteint 55% et son ΔE_{ST} 0,24 eV dans une matrice de CBP (Figure 10). Une OLED conçue avec cet émetteur TADF atteint un EQE de 12,5%.^[98]

En 2015, Kaji *et al.* utilisent la triphényltriazine en combinaison d'un groupement carbazole bi-substitué par 2 diphénylaminas pour former le DACT-II. C'est à ce jour un des meilleurs émetteur vert ($\lambda_{\text{ém}} \approx 530 \text{ nm}$) connu : au sein d'une matrice de CBP, $\Phi_{\text{PL}} = 100\%$ et $\Delta E_{\text{ST}} = 0,009 \text{ eV}$. Cette structure permet de ne faire aucun compromis entre le rendement quantique et l'écart entre les niveaux S_1 et T_1 . Les performances de l'OLED sont impressionnantes avec un $\text{EQE}_{\text{MAX}} = 29,6\%$, lorsque qu'une lentille d'extraction est ajoutée l' EQE_{MAX} grimpe à 41,5%.

1.3.2 Transfert de charge à travers l'espace ou TSCT (*Through-Space Charge Transfer*)

Une deuxième stratégie employée pour créer des émetteurs TADF consiste à séparer dans l'espace le donneur et l'accepteur d'électron. Ils ne sont plus directement conjugués et séparés avec un angle de torsion important mais en face à face dans l'espace afin d'obtenir un recouvrement orbitalaire minimal. Il y a alors deux moyens d'obtenir ce type d'émetteur TADF. Le premier consiste à utiliser un pont non-conjugué entre le donneur et l'accepteur qui forcera une configuration dans laquelle les deux groupes seront en contact rapproché (TSCT intramoléculaire). La deuxième méthode nécessite deux molécules différentes, une comportant le donneur et l'autre l'accepteur (TSCT intermoléculaire). Les deux molécules mélangées (en solution ou à l'état solide) peuvent alors former un exciplexe TADF.^[90,99]

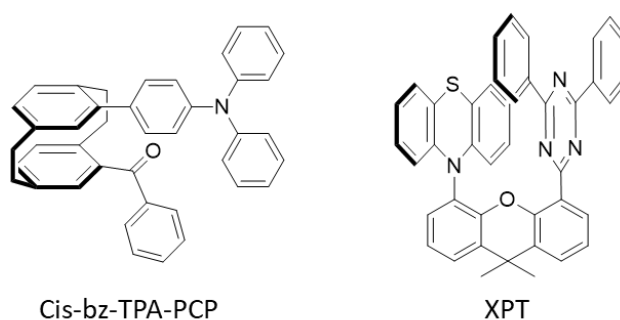


Figure 30 : Structure moléculaire de Cis-bz-TPA-PCP et XPT.

Pour obtenir des molécules TADF de type TSCT intramoléculaire Spuling *et al.* ont utilisé le [2.2]paracyclophane pour synthétiser le Cis-bz-TPA-PCP (Figure 30). Avec cette structure les deux phényles ne sont pas conjugués *via* un pont conjugué, ils sont espacés par deux carbones sp^3 de chaque côté, et le donneur et l'accepteur se font face dans l'espace. Une communication

électronique est donc possible entre les deux parties par une interaction $\pi-\pi$. Avec cette architecture, l'émetteur obtenu émet dans le bleu clair ($\lambda_{\text{ém}} = 492 \text{ nm}$) avec un Φ_{PL} de 45% et un ΔE_{ST} de 0,13 eV.^[100]

Un autre émetteur de ce type a été conçu par Tsujimoto *et al.* en utilisant le xanthène comme plateforme pour former le XPT (Figure 30). Le donneur et l'accepteur se font face sans être conjugué au xanthène du fait de l'angle de 90° qui les séparent. Le XPT est un émetteur jaune ($\lambda_{\text{ém}} = 562 \text{ nm}$) avec un Φ_{PL} de 45% et un $\tau_{\text{DF}} = 2,3 \mu\text{s}$, des calculs de TD-DFT estiment le ΔE_{ST} à quelques meV.^[101]

D'autres exemples d'émetteurs TSCT intramoléculaires existent reposant notamment sur des géométries de type spiro^[102,103] et des triptycènes^[104,105].

Un des moyens pour créer un TSCT intermoléculaire consiste à créer un exciplexe entre un donneur et un accepteur. En recevant de l'énergie (photon ou exciton), les deux molécules forment un adduit partageant l'excitation, cet exciplexe peut alors se désactiver de manière radiative. Dans ce cas l'énergie du photon émis est déterminée par l'écart d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur (voir Figure 31). Comme les orbitales frontières sont séparées dans l'espace sur deux molécules distinctes, le ΔE_{ST} est très faible et rend le phénomène de TADF possible. Un exciplexe peut être obtenu en mélangeant le donneur et l'accepteur au sein d'une même couche, on parle d'exciplexe en vrac. Ou alors, en superposant une couche de donneur sur une couche d'accepteur, des exciplexes pourront se former à l'interface, on parle d'exciplexe interfacial.^[73,99,106]

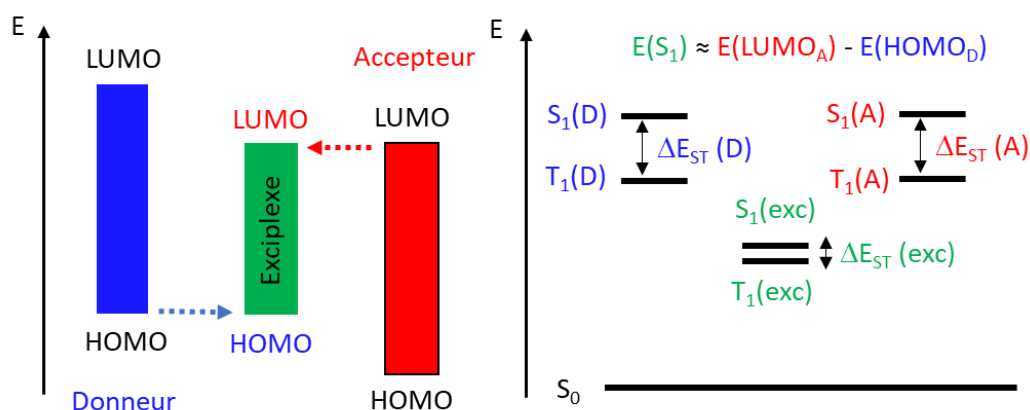


Figure 31 : Diagramme énergétique d'un exciplexe TADF.

Cette approche se révèle très efficace pour former des OLEDs performantes, par exemple en 2018, Lin *et al.* mélangent le CN-Cz2 et le PO-T2T au sein d'une seule couche (ratio 1 :1) afin de former un exciplexe en vrac (voir Figure 32). L'exciplexe formé émet à une longueur d'onde maximale d'environ 520 nm avec un Φ_{PL} de 55% (en présence d'oxygène). Le ΔE_{ST} est suffisamment faible pour observer une composante retardée de fluorescence $\tau_{\text{DF}} = 3,4 \mu\text{s}$. En utilisant ce matériau comme couche

émissive dans une OLED, ils obtiennent de très bonnes performances : une faible tension de seuil de 2,3 V, une brillance maximale très élevée d'environ 77 120 cd.m⁻², des coordonnées CIE (0,20 ; 0,40) et un EQE_{MAX} de 16,0%. La perte d'efficacité est faible avec un EQE₁₀₀₀ de 14,7%.^[107]

Ce type de matériau TADF permet de créer des matrices TADF très performantes, en effet les propriétés de transport de charge peuvent être moduler très finement en modifiant le ratio de donneur sur d'accepteur pour les exciplexes en vrac, ou en modifiant l'épaisseur des couches s'agissant d'exciplexes interfaciaux. Cette méthode a permis à Zhang *et al.* de produire une OLED TSP très efficace en 2016. Ils ont utilisé le TCTA et le Cz-Trz pour former un exciplexe en vrac et un exciplexe interfacial afin de les comparer dans leur rôle de matrice TADF pour un dopant phosphorescent, le PO-01 (voir Figure 32). En optimisant finement le ratio de TCTA : Cz-Trz : PO-01 à 41,7% : 55,3% : 3% ils obtiennent un EQE_{MAX} très élevé de 23,5%. Mais c'est avec l'exciplexe interfacial qu'ils ont les meilleurs résultats, l'EQE_{MAX} atteint une valeur de 27,0% avec une perte d'efficacité extrêmement faible (EQE_{10 000} = 24,0%).^[108]

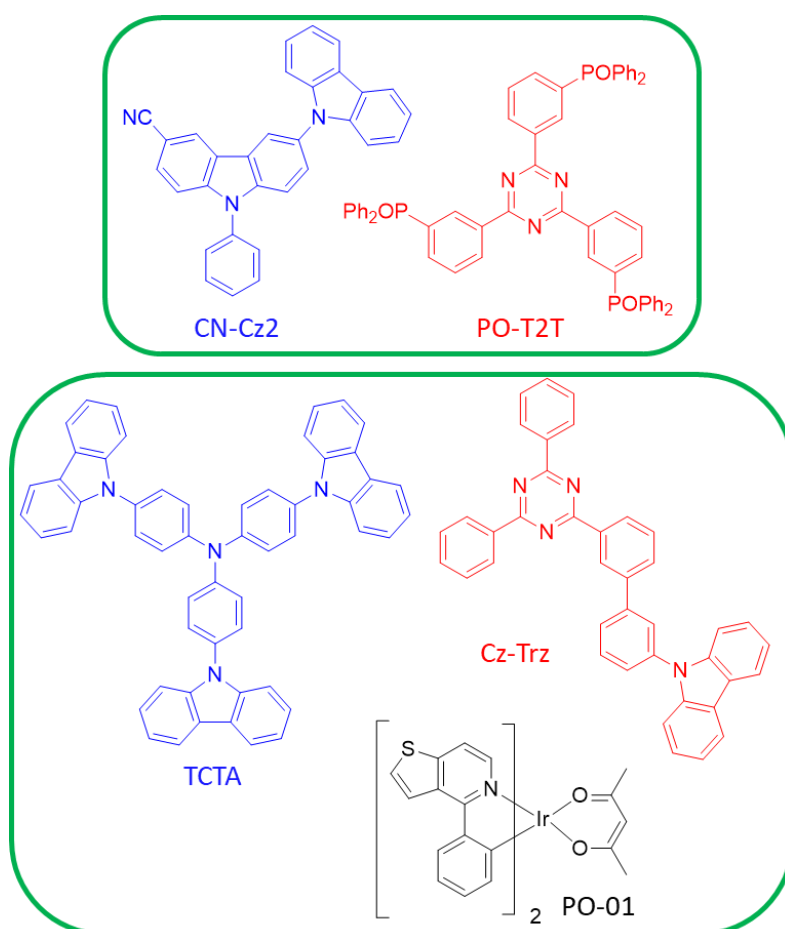


Figure 32 : Exemple d'exciplexes TADF, les donneurs sont représentés en bleu et les accepteurs en rouge. Structure moléculaire de CN-Cz2, PO-T2T, TCTA, Cz-Trz et PO-01.

1.3.3 Résonance multiple ou MR-TADF (*MultiResonant-TADF*)

Une nouvelle stratégie a été récemment utilisée pour créer un nouveau type d'émetteur TADF, la résonance multiple ou MR-TADF. Les composés MR-TADF sont des molécules rigides et planes aromatiques où sont distribués des atomes ayant des effets mésomères antagonistes. Les atomes donneurs et accepteurs d'électrons sont disposés en *para* les uns des autres (Figure 33 et 34). De plus, en utilisant des atomes ayant des effets mésomères inverses et de même intensité (comme le bore, accepteur, et l'azote, donneur), il est possible de distribuer la fonction d'onde de la HOMO et de la LUMO de façon bien particulière. La fonction d'onde de la HOMO va se répartir sur les atomes donneurs et les atomes de carbones situés en *ortho* et en *para* des atomes voisins aux donneurs. La fonction d'onde de la LUMO va se répartir sur les atomes accepteurs et les atomes de carbones situés en *ortho* et en *para* des atomes voisins aux accepteurs (voir Figure 33). En conséquence, le recouvrement orbitalaire entre la HOMO et la LUMO est très faible et permet donc d'obtenir un ΔE_{ST} faible nécessaire à l'obtention de la TADF. De plus, la structure plane réduit très fortement la réorganisation moléculaire lors des transitions $S_0 \rightarrow S_1$ et $S_1 \rightarrow S_0$ limitant fortement les désactivations non radiatives, le déplacement de Stokes et la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission. Cette approche permet intrinsèquement de créer des émetteurs avec un ΔE_{ST} faible et un Φ_{PL} élevé.^[88,89,109]

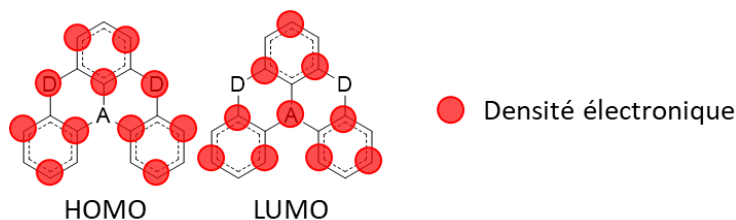


Figure 33 : Distribution de la densité électronique de la HOMO et de la LUMO dans une molécule MR-TADF.

Cette stratégie a permis de créer de nouveaux émetteurs extrêmement efficaces. C'est le cas du v-DABNA, émetteur bleu foncé conçu par le groupe de Hatakeyama en 2016 (voir Figure 34).^[110] Dilué à 1% dans une matrice le v-DABNA à un maximum d'émission de 467 nm, une largeur à mi-hauteur de seulement 18 nm, un Φ_{PL} de 90% et un ΔE_{ST} de seulement 17 meV. Ces caractéristiques exceptionnelles permettent d'obtenir une OLED bleu foncé, coordonnées CIE (0,12 ; 0,11) rendu possible par la très faible largeur à mi-hauteur du spectre d'émission. L' EQE_{MAX} atteint 34,4% et la perte d'efficacité est faible avec un EQE_{1000} de 26,0%.^[111]

Très récemment, un autre émetteur, le R-BN, utilisant les mêmes atomes (bore et azote) a été développé par l'équipe de Duan en 2021 (Figure 34). Cette fois-ci l'agencement des atomes donneurs et accepteurs permet d'obtenir un émetteur rouge foncé. Dans le toluène, la longueur d'onde maximale d'émission se situe à 662 nm et encore une fois la largeur à mi-hauteur est fine (38

nm). Le Φ_{PL} est de 100% et le ΔE_{ST} de 0,18 eV est relativement large mais permet toujours d'avoir une fluorescence retardée efficace avec $\tau_{DF} = 16,6 \mu s$. Utilisé dans une OLED, le R-BN permet d'atteindre des performances parmi les meilleurs OLEDs rouge foncées existantes : des coordonnées CIE de (0,72 ; 0,28) et un EQE_{MAX} de 25,6%.^[112]

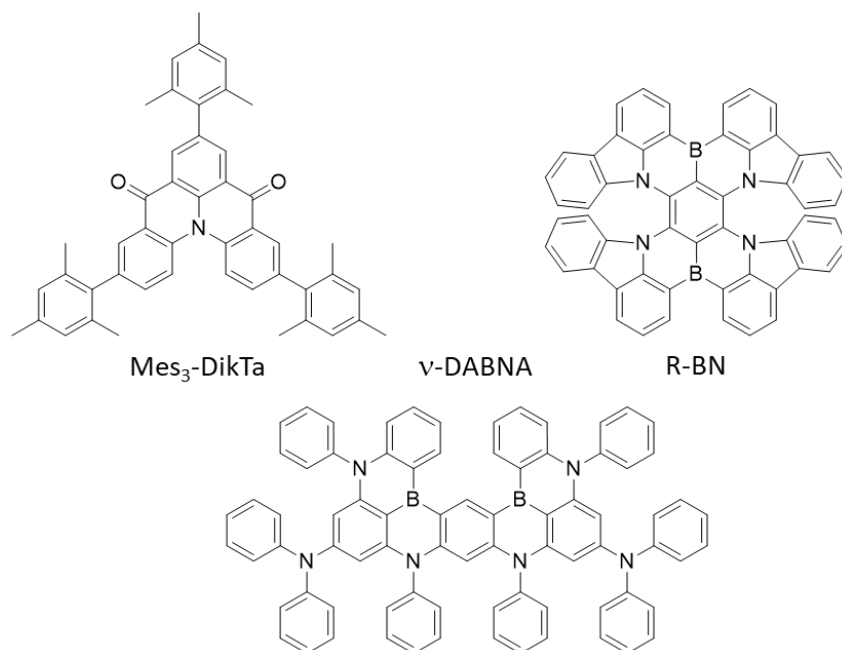


Figure 34 : Exemple d'émetteur MR-TADF, structure moléculaire de Mes₃-DikTa, v-DABNA et R-BN.

D'autres hétéroatomes peuvent être utilisés pour obtenir cet effet de résonance TADF, c'est par exemple le cas avec le Mes₃-DikTa où des fonctions cétones jouent le rôle de l'accepteur (voir Figure 34). Cette molécule a été synthétisée par le groupe de Zysman-Colman en 2020, la présence de trois groupements mésityles permet d'éviter l'empilement π observé pour les composés MR-TADF du fait de leur structure plane. Dilué dans une matrice, ce composé possède son maximum d'émission à 477 nm, un Φ_{PL} de 80% et un ΔE_{ST} de 0,21 eV. L'OLED associée à des bonnes performances : une tension de seuil de 3 V, une brillance maximale d'environ 12 950 cd.m⁻², une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 480 nm et un EQE_{MAX} de 21,1%. Cependant la perte d'efficacité est très importante, l' EQE_{1000} étant de 4,5%.^[56]

Les composés MR-TADF se montrent particulièrement prometteurs pour la technologie OLED, apparus très récemment ils battent déjà des records d'efficacité. En particulier pour les OLEDs de couleur bleu foncé et rouge foncé, où l'utilisation d'émetteur à spectre d'émission présentant une faible largeur à mi-hauteur est un atout considérable.^[113–115]

2. Synthèse de systèmes π -conjugués à base d'une unité benzophosphole pour une application OLED

2.1 Le phosphole, un système π -conjugué alternatif pour les OLEDs

Le phosphole est un hétérocycle à 5 chaînons contenant un atome de phosphore. Il possède des propriétés différentes et remarquables comparées à son analogue azoté du groupe 15 le pyrrole (voir Figure 35). Le pyrrole est un hétérocycle plan et le doublet libre sur l'azote possède un fort caractère p. Cette propriété permet un bon recouvrement du doublet libre avec les orbitales p du système diénique, il en résulte une aromaticité importante. En passant de l'azote au phosphore les propriétés vont drastiquement changer, le phosphole possède une géométrie pyramidale et le doublet libre revêt un fort caractère s. Le recouvrement entre le système diénique et le doublet libre n'est pas favorisé mais le phosphole possède une aromaticité faible et un doublet libre réactif. Cette faible aromaticité est due au recouvrement entre l'orbitale σ^* P-R exocyclique et les orbitales p du système diénique. Ces propriétés particulières rendent le phosphole très intéressant pour l'électronique organique. D'abord la faible aromaticité favorise la délocalisation le long du système π , permettant l'accès à des composés ayant un écart HOMO-LUMO faible. Ensuite, la réactivité d'un phosphole vis-à-vis d'électrophile est différente d'un thiophène ou d'un pyrrole. En effet un électrophile ne réagira pas sur le carbone en α du phosphore mais avec le doublet libre. De plus, les substituants directement connectés à l'atome de phosphore ont une influence sur le degré d'aromaticité et les propriétés optiques et rédox du système π -conjugué. Il est donc aisé de modifier les propriétés physicochimiques d'un système π -conjugué incorporant un cycle phosphole (longueur d'onde d'absorption/émission, potentiel rédox, stabilité thermique et chimique) en faisant réagir le doublet libre du phosphore de diverses manières (oxydation, alkylation, coordination...).[116]

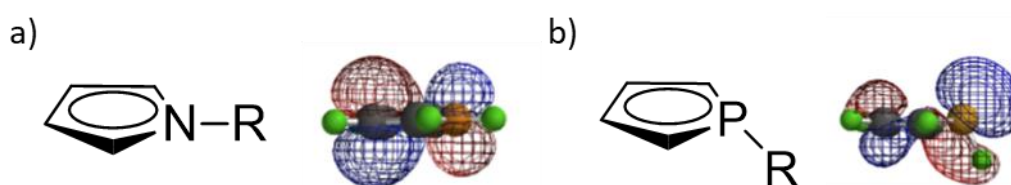


Figure 35 : Représentation de la HOMO-1 a) du pyrrole et b) du phosphole.

Il est donc possible de modifier les propriétés électroniques d'un phosphole, classiquement, en fonctionnalisant les atomes de carbones du cycle ou alors en fonctionnalisant directement l'atome

de phosphore. La combinaison de ces deux méthodes permet de moduler finement les propriétés d'un système π -conjugué incorporant un cycle phosphole.^[116]

De nombreux systèmes π -conjugués à base de phospholes présentent des propriétés de fluorescence et, de plus, sa structure non plane défavorise l'empilement π , permettant de conserver de la luminescence à l'état solide. Pour cette raison, il existe de nombreux exemples systèmes π -conjugués à base de phospholes utilisés dans des OLEDs. Une première série d'émetteurs a été développée en 2003, il s'agit de 3 phospholes substitués en position 2,5 par des groupements thiényles et seule la substitution de l'atome de phosphore varie (Figure 36). Chez ces trois composés, le phosphore est fonctionnalisé par un phényl. L'émetteur CF1 possède toujours son doublet libre tandis que CF2 est oxydé par un atome de soufre et CF3 est coordonné à un atome d'or. Ces différentes substitutions de l'atome de phosphore ont un impact important sur les propriétés d'émission : $\lambda_{\text{ém}}(\text{CF1}) = 501 \text{ nm}$ et $\Phi_{\text{PL}}(\text{CF1}) = 5\%$, $\lambda_{\text{ém}}(\text{CF2}) = 548 \text{ nm}$ et $\Phi_{\text{PL}}(\text{CF1}) = 5\%$ et $\lambda_{\text{ém}}(\text{CF3}) = 544 \text{ nm}$ et $\Phi_{\text{PL}}(\text{CF1}) = 14\%$. La thio-oxydation du phosphole entraîne un décalage de l'émission de presque 50 nm vers le rouge, la coordination à un atome d'or entraîne un effet similaire. Les rendements quantiques de fluorescence en solution sont cependant très bas, entre 5 et 15%. Des OLEDs non-dopées ont été fabriquées avec les émetteurs CF2 et CF3, mais pas avec CF1 qui subit une décomposition lors de sa sublimation. L' EQE_{MAX} atteint 0,8% et 0,4% avec CF2 et CF3 respectivement. Les performances sont faibles mais encourageantes. Avec CF2, la brillance maximale est d'environ $37\,000 \text{ cd.m}^{-2}$ pour une tension de 15 V, des valeurs très élevées d'autant que le Φ_{PL} est faible. Le phosphole thio-oxydé présente donc une très bonne stabilité lors du fonctionnement du dispositif.^[117]

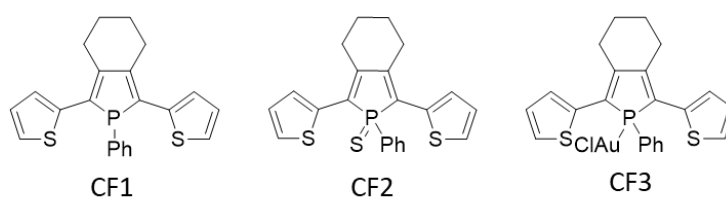


Figure 36 : Structure moléculaire de CF1, CF2 et CF3.

À la suite de ces résultats de très nombreux émetteurs à base de phospholes ont été développés au sein du groupe avec pour objectifs d'augmenter les rendements quantiques et d'élargir la gamme de couleur.^[118] Ces recherches vont notamment aboutir en 2010 à la synthèse du DJ1 (Figure 37) par Joly *et al.*, cet émetteur jaune ($\lambda_{\text{ém}} = 552 \text{ nm}$) est très peu luminescent en solution ($\Phi_{\text{PL}} = 3\%$) mais il l'est beaucoup plus à l'état solide ($\Phi_{\text{PL}} = 40\%$), *a posteriori* cet émetteur pourrait être qualifié d'AIE. Cette propriété va permettre d'obtenir une OLED non dopée plus efficace que les précédentes avec un EQE_{MAX} de 1,8%.^[119]

Notre groupe de recherche s'est particulièrement intéressé à l'utilisation de phosphole pour concevoir des WOLEDs.^[120,121] Elles sont obtenues en dopant une matrice émettant dans le bleu avec une très faible quantité de dopant (à base de phosphole) émettant dans le jaune ou l'orange. La conséquence du faible dopage est un transfert d'énergie de la matrice vers le dopant incomplet. Il en résulte une électroluminescence composée de l'émission de la matrice et du dopant. En optimisant le ratio matrice/dopant, il est alors possible d'obtenir une lumière blanche. Parmi les émetteurs synthétisés au laboratoire à Rennes, deux sont particulièrement remarquables par leur efficacité. Le MD1 et le MD2 présentent des Φ_{PL} très élevés dilués dans des films de PMMA (Figure 37) : $\lambda_{ém}(MD1) = 549 \text{ nm}$ et $\Phi_{PL}(MD1) = 70\%$ et $\lambda_{ém}(MD2) = 560 \text{ nm}$ et $\Phi_{PL}(MD2) = 55\%$. Une WOLED a pu être fabriquée en dopant une couche de DPVBi (émetteur bleu) (Figure 37) avec une très faible quantité (0,2%) de MD1. La couleur obtenue est blanche et de coordonnées CIE (0,31 ; 0,39) et EQE_{MAX} est de 2,7%. Une WOLED a aussi été conçu avec MD2, cette fois un dopage à 3,8% est nécessaire pour obtenir une couleur blanche, CIE (0,31 ; 0,37), l' EQE_{MAX} est aussi très correct avec 2,5%.^[122-124]

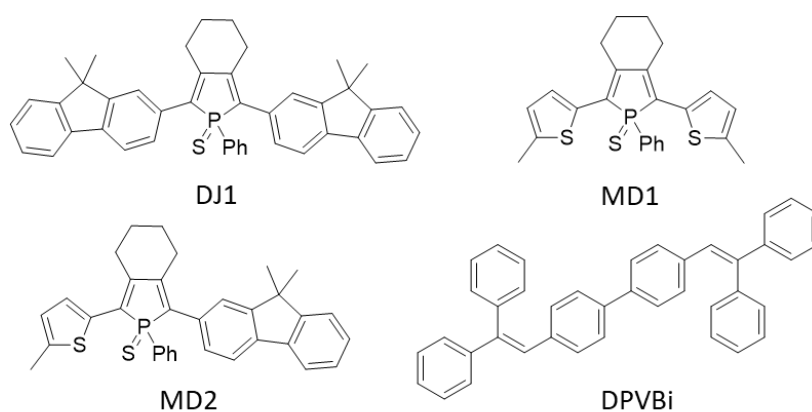


Figure 37 : Structure moléculaire de DJ1, MD1, MD2 et DPVBi.

La découverte de nouvelles voies de synthèse a permis le développement de polycycles aromatiques contenant un motif phosphole. Plusieurs d'entre eux ont montré des propriétés de fluorescence et ont été utilisés comme émetteurs dans des OLEDs. Le composé HC1 (Figure 38) a été synthétisé par Chen *et al.* en 2013, ici le groupement phosphole est fusionné avec deux groupements furanes. Il présente un maximum d'émission à 491 nm ainsi qu'un Φ_{PL} de 65% dans le DCM. Une OLED dopée a été fabriquée avec HC1 comme émetteur et le DPVBi comme matrice (Figure 37), l' EQE atteint 2,3% et l'électroluminescence est verte $\lambda_{EL} = 500 \text{ nm}$.^[125]

Une série de composés à base de phosphole fusionné avec un silole a été décrite en 2016 par Zhou *et al.*, le composé YZ1 (Figure 38) est l'émetteur avec les rendements quantiques les plus élevés de la série : $\Phi_{PL} = 99\%$ dans une solution de DCM et $\Phi_{PL} = 64\%$ en poudre. YZ1 a été utilisé comme dopant dans une OLED, la couleur d'émission est bleue, $\lambda_{EL} = 450 \text{ nm}$, et l' EQE_{MAX} est de 2,9%.^[126]

La même équipe a synthétisé, en 2018, une série de 1,3-azaphospholes dont fait partie le DW1 (Figure 38). Cet émetteur vert, $\lambda_{em} = 490$ nm, possède un rendement quantique de 97%. Il a été utilisé comme émetteur fluorescent au sein d'une OLED TSF, la matrice TADF utilisée est le DMAC-DPS (Figure 20). L'excellent rendement quantique de fluorescence associé à la matrice TADF permettent de dépasser la limite des 5% d'EQE et d'obtenir de bonnes efficacités : la tension de seuil est de 2,7 V, la brillance maximale atteint 10 400 cd.m⁻² et l'EQE_{MAX} est de 6,4%.^[127]

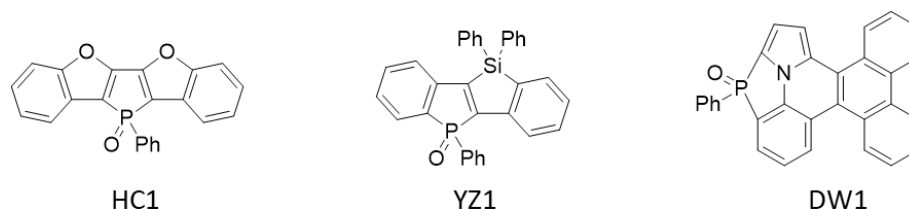


Figure 38 : Structure moléculaire de HC1, YZ1 et DW1.

Pour les trois derniers émetteurs décrits, leurs analogues thio-oxydés ont été synthétisés. Ils étaient systématiquement moins émissifs que leurs analogues HC1, YZ1 et DW1. De manière générale, les phospholes fusionnés oxydés par du soufre sont moins émissifs que les phospholes fusionnés oxydés par de l'oxygène. L'effet inverse est observé pour les phospholes non fusionnés, les phospholes thio-oxydés sont plus émissifs.

Récemment, l'équipe de Tang a réalisé plusieurs séries d'oxydes de benzophospholes. En utilisant des nouvelles voies de synthèse publiées récemment par différents groupes de recherche.^[128–130] Ces systèmes π -conjugués à base de benzophosphole présentent des rendements quantiques très élevés à l'état solide et un caractère de type AIE. La présence du groupement oxyde de benzophosphole permet d'induire une LUMO relativement basse en énergie et peut être assimilée à un accepteur faible de densité électronique. En 2017, l'association d'un groupement donneur d'électrons, la triphénylamine, et le benzophosphole a permis de créer un émetteur jaune, le (TPA)₂PIO (Figure 39). L'émission située habituellement dans le bleu des émetteurs à base de benzophosphole peut être fortement déplacée vers le rouge en introduisant un groupement donneur. L'émission sera alors issue d'un état ayant un fort caractère de transfert de charge interne (ICT). Le (TPA)₂PIO présente une émission centrée à 553 nm en film avec un $\Phi_{PL} = 68\%$ et il a été utilisé comme émetteur dans une OLED non dopée. Les performances sont satisfaisantes : l'électroluminescence est jaune $\lambda_{EL} = 555$ nm, la brillance maximale est de 18 800 cd.m⁻², et l'EQE_{MAX} est de 2,0%.^[131]

En 2020, le même groupe rapporte la synthèse du PIO- α -DMAC (Figure 39). Le changement de groupement donneur, de triphénylamine à DMAC, et la fonctionnalisation d'un seul groupement phényle permettent de modifier les propriétés de luminescence : la longueur d'onde d'émission

maximale à l'état solide varie peu ($\lambda_{\text{ém}} = 549 \text{ nm}$) mais le Φ_{PL} augmente et passe à 80%. Les performances de l'OLED non dopée avec PIO- α -DMAC sont similaires à $(\text{TPA})_2\text{PIO}$, $\text{EQE}_{\text{MAX}} = 2,1\%$ et $\lambda_{\text{EL}} = 546 \text{ nm}$. PIO- α -DMAC a aussi été utilisé comme émetteur dans une OLED dopée, les performances sont meilleures et l'électroluminescence est décalée vers le bleu : $\text{EQE}_{\text{MAX}} = 3,5\%$ et $\lambda_{\text{EL}} = 524 \text{ nm}$.^[132]

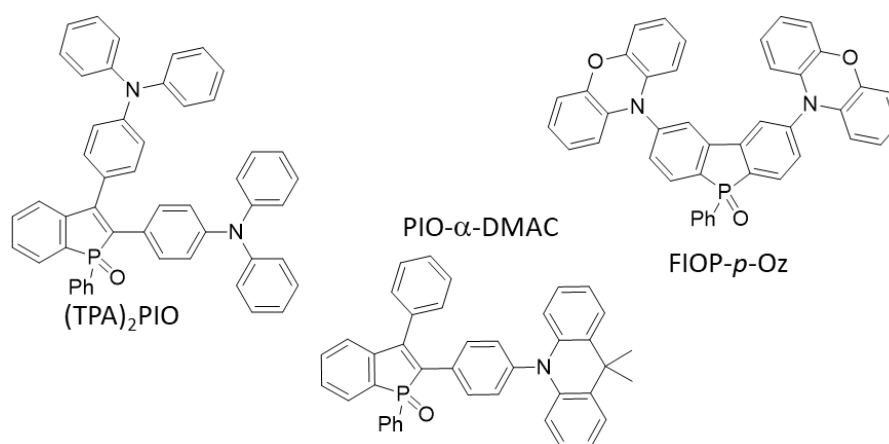


Figure 39 : Structure moléculaire de $(\text{TPA})_2\text{PIO}$, PIO- α -DMAC et FIOP-*p*-Oz.

En 2019, la synthèse et les propriétés optiques de FIOP-*p*-Oz ont été décrites quasi simultanément par deux groupes de recherche. Cet émetteur est constitué d'un groupement oxyde de dibenzophosphole, groupe considéré comme accepteur lui aussi, et de deux groupements phenoxazine, fortement donneurs, substitués en *para* de l'atome de phosphore. L'existence d'un angle de torsion important ($\alpha = 73^\circ$) entre les parties donneuses et acceptrices permet de séparer spatialement la HOMO et la LUMO. Cette architecture a permis d'obtenir le premier composé TADF utilisant un oxyde de phosphore comme groupement accepteur. De plus, utilisé comme dopant dans un film de CBP (Figure 10), le FIOP-*p*-Oz présente d'excellentes propriétés pour un émetteur TADF : $\lambda_{\text{ém}} = 551 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{PL}} = 80\%$, $\Delta E_{\text{ST}} = 0,09 \text{ eV}$ et $\tau_{\text{DF}} = 2,4 \mu\text{s}$. L'OLED dopée associée est donc de très loin la plus performante des OLEDs utilisant un émetteur à base de phosphore : une tension de seuil de 3,4 V, une brillance maximale de $26\,300 \text{ cd.m}^{-2}$, une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 540 nm et un $\text{EQE}_{\text{MAX}} = 23,3\%$. La perte d'efficacité est très faible avec $\text{EQE}_{1000} = 21,2\%$.^[133,134]

Les phosphores se révèlent donc être particulièrement intéressants pour des applications OLEDs. Leur géométrie permet d'obtenir de très bons rendements quantiques à l'état solide, propriété indispensable pour concevoir des OLEDs non dopées. De nombreuses WOLEDs ont été obtenues grâce à la gamme d'émission des émetteurs à base de phosphore, majoritairement jaunes. Et dernièrement, un exemple de phosphore TADF a permis d'obtenir une OLED très performante avec un EQE dépassant les 20% à plus de 1000 cd.m^{-2} .

Mon projet est de synthétiser et d'étudier les propriétés d'une nouvelle famille de benzophospholes dont les groupements phényles latéraux sont substitués par des arylamines (Figure 40). La substitution par des groupements donneurs plus ou moins forts permettra d'obtenir des couleurs d'émission différentes. De plus, dans tous les exemples vus précédemment l'atome de phosphore était substitué par un phényle. La modification de l'environnement du phosphore pourrait donc avoir des effets importants sur les propriétés photophysiques comme la longueur d'onde d'émission ou le rendement quantique de photoluminescence. Cette modification sera aussi étudiée. L'objectif est d'employer ces fluorophores comme émetteurs dans des OLEDs dopées et non dopées.

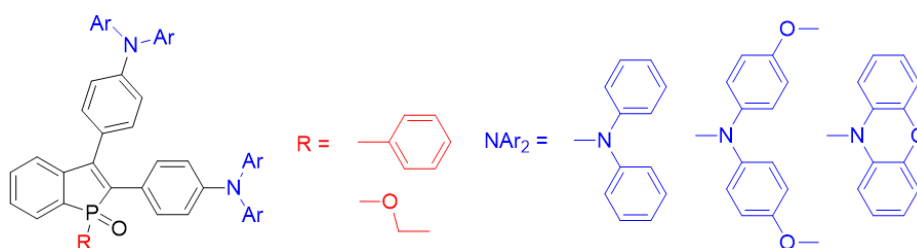


Figure 40 : Exemples de benzophospholes envisagées comme nouveaux émetteurs pour des OLEDs.

2.2 Synthèse

Pour réaliser la synthèse des benzophospholes cibles la méthode proposée par Chen et Duan en 2013 est particulièrement adaptée (Figure 41) : à partir d'un alcyne (en bleu) et d'un oxyde de phosphine disubstitué (en rouge). Une réaction de fonctionnalisation C-H/P-H a lieu en présence d'oxyde d'argent pour former un benzophosphole. L'oxyde de phosphine et l'oxyde d'argent sont en excès dans la réaction (deux équivalents chacun) et la réaction a lieu à 100°C dans le DMF. Les groupements portés par l'alcyne deviendront les groupements en position non fusionnée 2 et 3 du phosphole. Les groupements portés par l'oxyde de phosphine deviendront le cycle fusionné au phosphole et le groupement porté par l'atome de phosphore (voir mécanisme Figure 41).^[130]

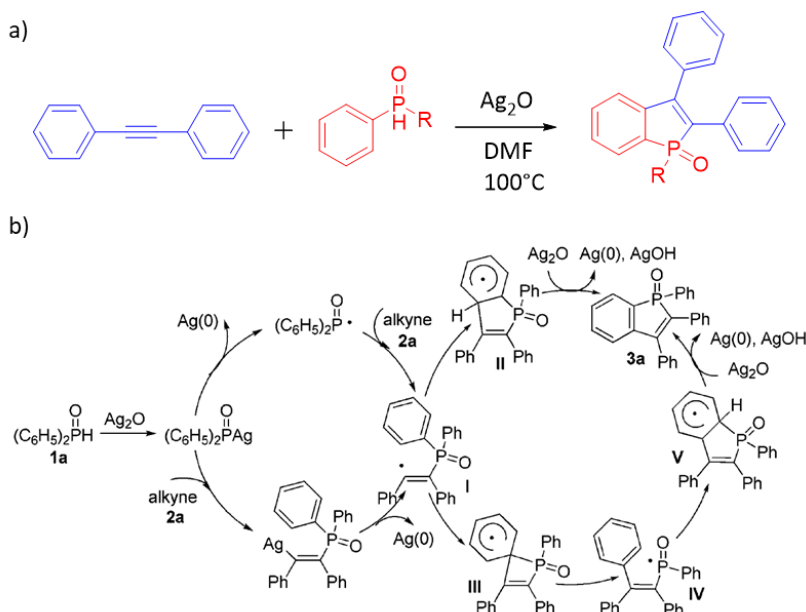


Figure 41 : a) synthèse de benzophosphole utilisant la méthode développée par Chen et Duan b) mécanisme de la réaction proposé par Chen et Duan (illustration de Chen et Duan).^[130]

Par cette méthode, il est donc possible de synthétiser divers benzophospholes comportant différents substituants tels que des arylamines. Pour cela, nous pouvons utiliser des alcynes symétriques portant les fonctions arylamines et ensuite les convertir en phosphole.

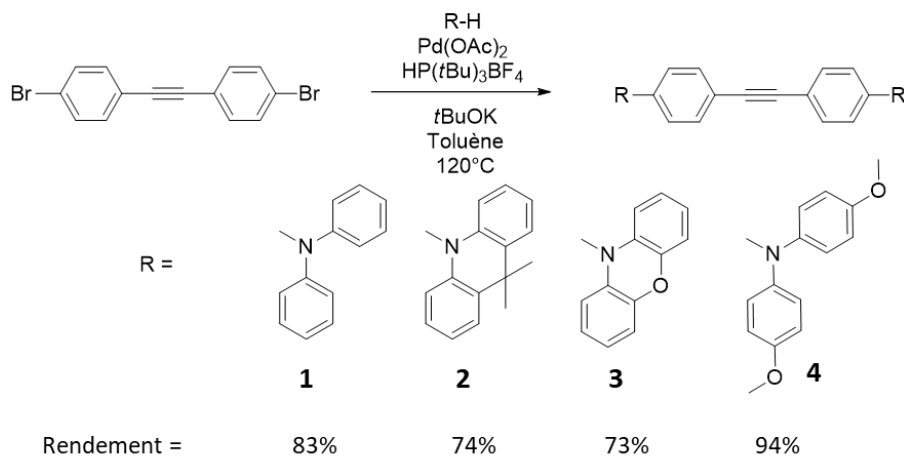


Figure 42 : synthèse des composés **1-4** par la réaction de Hartwig-Buchwald.

Cette méthode a été choisie et les précurseurs ont été synthétisés à partir du 1,2-Bis(4-bromophényl)éthyne (Figure 42), dérivé commercial. Les deux atomes de bromes sont substitués simultanément par des arylamines à l'aide de la réaction de Hartwig-Buchwald. Cette réaction de C-N arylation est catalysée par un complexe de $\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2$ formé *in situ* et entretenu par une base forte, le $t\text{BuOK}$. Après une nuit dans le toluène à 120°C les intermédiaires **1** à **4** sont obtenus avec de bons

rendements allant de 73 à 94%. Seul le précurseur de **2**, le 9,9-diméthyl-9,10-dihydroacridine, a été synthétisé au laboratoire en suivant le protocole de Reddy *et al.*^[135]

Les alcynes **1** à **4** et le diphenylacétylène sont ensuite convertis en phosphole en utilisant la méthode de Chen et Duan discutée précédemment (Figure 43), seule la température a été modifiée, en l'augmentant à 120°C permettant l'obtention de meilleurs rendements. Deux phosphines sont utilisées, l'oxyde de diphenylphosphine et l'éthyle de phénylphosphinate, cette dernière a été synthétisée au laboratoire en suivant le protocole de Kuo *et al.*^[136] Au total 6 émetteurs ont été synthétisés dont 5 nouveaux (**6** à **10**) et les rendements sont modérés, ils varient de 31 à 51%. Toutes ces molécules ont été caractérisées par spectroscopies RMN ¹H, ¹³C et ³¹P, et par spectrométrie de masse à haute résolution.

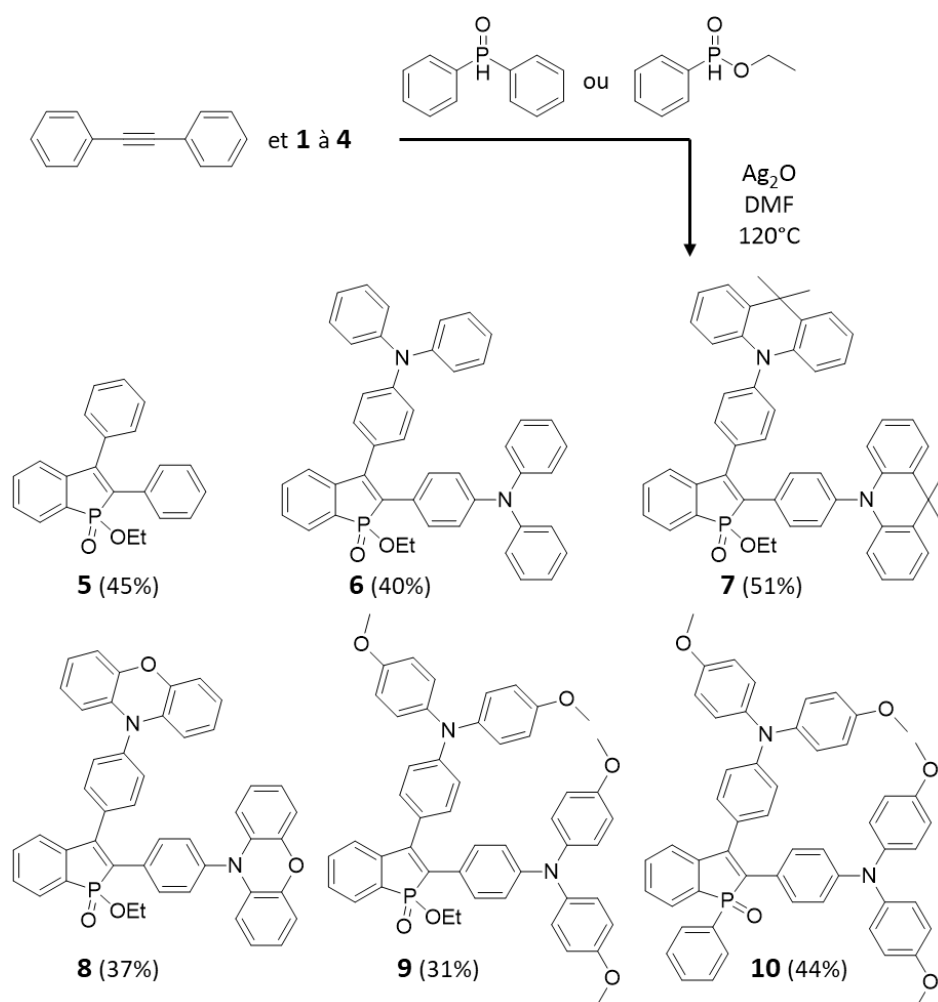


Figure 43 : Synthèse des benzophospholes **5-10**.

2.3 Calculs théoriques

Les structures complètes des molécules **6**, **8** et **9** ont été modélisées par des calculs théoriques *ab initio* (DFT et TD-DFT) par Denis Jacquemin (CEISAM, Nantes). Les calculs ont été réalisés avec le logiciel Gaussian16.A03^[137] en utilisant la fonctionnelle hybride M06-2X meta-GGA de Truhlar^[138] car celle-ci donnait les meilleures corrélations avec les résultats expérimentaux. La base atomique 6-31G(d) a été utilisée pour les calculs de géométries et de vibrations et la base atomique 6-31+G(d,p) a été utilisée pour les calculs d'énergies (énergie totale et énergie des transitions). Les géométries des états fondamentaux et excités ont été calculées et optimisées, les calculs de fréquences ont été réalisés sur ces structures et aucune fréquence imaginaire n'a été trouvée. L'effet du solvant (DCM) a été pris en compte à l'aide du modèle PCM^[139].

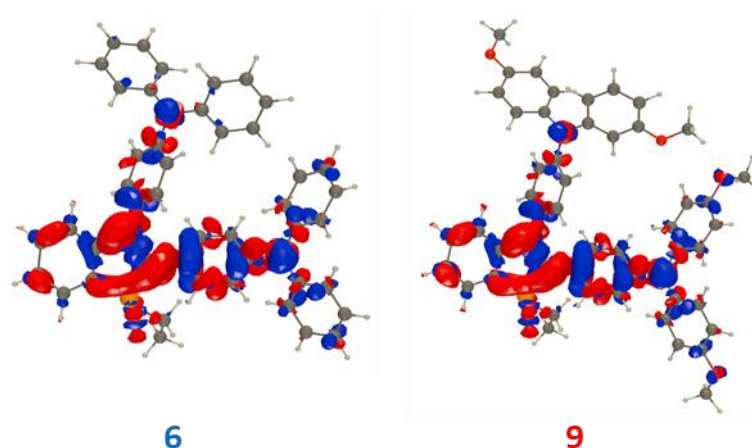


Figure 44 : Différences de Densités Electroniques (DDE) de la transition S_0 vers S_1 des composés **6** et **9**. Les régions bleues et rouges correspondent à la réduction et à l'augmentation de densité électronique après excitation, respectivement.

Deux comportements différents sont observés concernant les propriétés optiques. Pour les composés **6** et **9** la TD-DFT montre que la première transition ($S_0 \rightarrow S_1$) est fortement permise avec des forces d'oscillateur élevées, $f_6(S_0 \rightarrow S_1) = 0,447$ et $f_9(S_0 \rightarrow S_1) = 0,574$ (Figure 44). De plus, cette transition présente un caractère de transfert de charge, la densité électronique se déplaçant de l'amine vers le benzophosphole à l'issue de la transition. Pour le composé **8**, la TD-DFT met en évidence des valeurs de force d'oscillateur très faibles pour les deux premières transitions, $f_8(S_0 \rightarrow S_1) = 0,027$ et $f_8(S_0 \rightarrow S_2) = 0,017$ (Figure 45). Ces deux transitions correspondent à des transitions purement de type transfert de charge, de la phénoxazine vers le benzophosphole, mais ces transitions ne sont pas permises, car l'angle entre ces deux parties est proche de 90° et rend le recouvrement quasi inexistant. Seule la troisième transition est permise, $f_8(S_0 \rightarrow S_3) = 0,317$, car elle est issue d'une transition $\pi-\pi^*$ centrée sur le benzophosphole. Les différences dans les propriétés

optiques des composés **6**, **8** et **9** proviennent avant tout des différences dans l'arrangement spatial de ces arylamines.

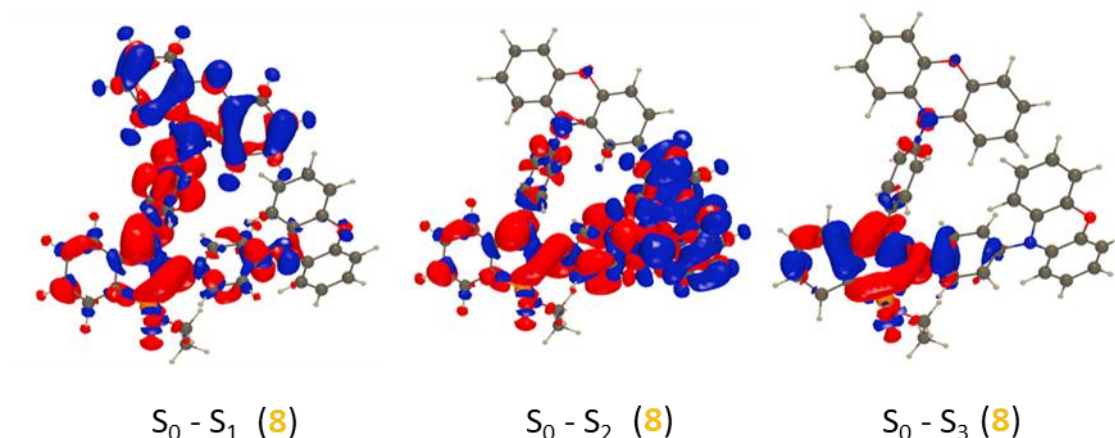


Figure 45 : Différences de Densités Electroniques (DDE) des transitions S_0 vers S_1 , S_0 vers S_2 et S_0 vers S_3 du composé **8**. Les régions bleues et rouges correspondent à la réduction et à l'augmentation de densité électronique après excitation, respectivement.

2.4 Propriétés optiques et rédox

Les propriétés optiques (absorption, émission et déclin de fluorescence) des émetteurs **5** à **10** ont été mesurées en solution dans le dichlorométhane (DCM) à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹ et à l'état solide sous forme de poudre.

2.4.1 Propriétés d'absorption des composés **5** à **10**

Les spectres d'absorption UV-visible des émetteurs **5** à **10** (Figure 46) montrent de nombreuses transitions dans cette gamme. Le composé **5** possède une bande d'absorption de faible intensité avec un maximum centré à 340 nm. Cette bande est attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ du benzophosphole. Les composés **6** à **10** possèdent des groupement arylamines et voient leurs propriétés d'absorption modifiées : une nouvelle bande d'absorption à des longueurs d'ondes plus grandes apparaît et la bande associée à la transition $\pi-\pi^*$ du benzophosphole est décalée vers le bleu. Les composés **6**, **9** et **10** portant des groupements triphénylamine ou triphénylamine substitués, ont des spectres d'absorption très similaires. Ils possèdent une première bande d'absorption intense centrée autour de 300 nm et une deuxième bande d'intensité moyenne dans le visible ($\lambda_{\max}(\mathbf{6}) = 406$ nm ; $\lambda_{\max}(\mathbf{9}) = 415$ nm ; $\lambda_{\max}(\mathbf{10}) = 422$ nm). Cette dernière bande est plus décalée vers le rouge pour les composés **9** et **10** car les triphénylamine substitués par des groupements méthoxy ont un effet donneur plus puissant que la triphénylamine seule. Aussi cette

bande est attribuée à un transfert de charge interne du donneur (arylamine) vers l'accepteur (benzophosphole) comme cela a été décrit pour la série de composés similaires décrite par Tang *et al.*.^[131] Les composés **7** et **8** montrent un comportement différent. La bande associée à la transition $\pi-\pi^*$ du benzophosphole de **7** est d'intensité faible et située autour 340 nm et celle de **8** d'intensité moyenne et située autour 329 nm. Cette première bande est ensuite suivie d'un épaulement de très faible intensité jusqu'à environ 460 nm pour **7** et 500 nm pour **8**. Cet épaulement est attribué à un transfert de charge interne du donneur (arylamine) vers l'accepteur (benzophosphole). La faible intensité de ces bandes à caractère de transfert de charge pour les composés **7** et **8** provient du caractère non permis de ces transitions, expliqué par les calculs de TD-DFT (*vide supra*).

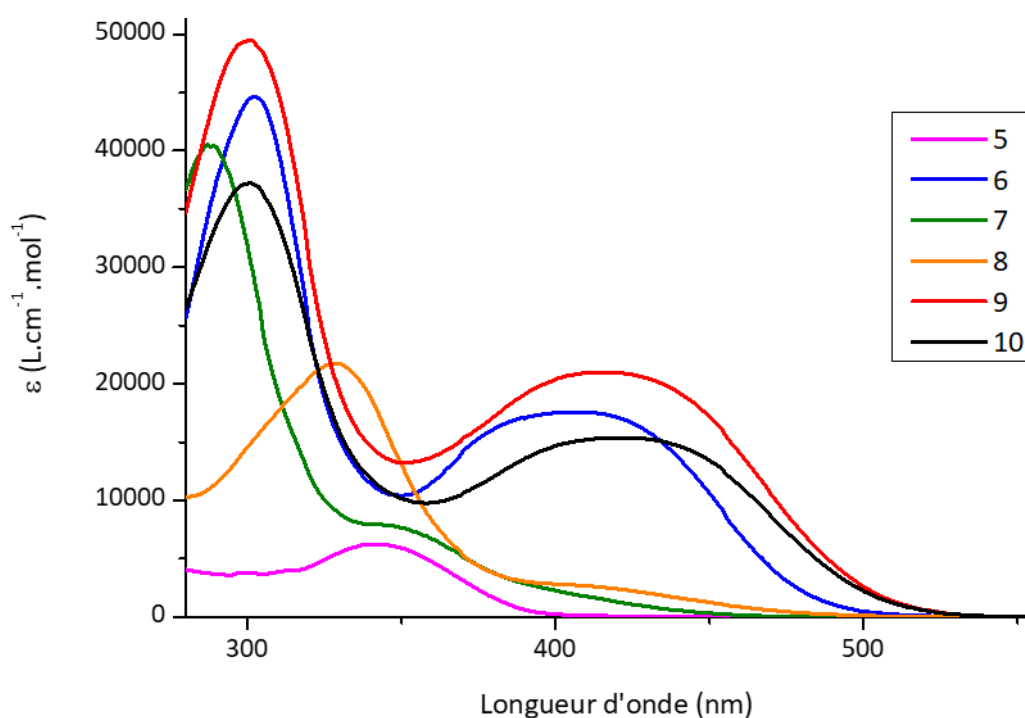


Figure 46 : Spectres d'absorption UV-visible des composés **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10** dans le DCM.

2.4.2 Propriétés d'émission des composés **5** à **10**

Les propriétés d'émission en solution ainsi que les rendements quantiques ont été mesurés pour les composés **5**, **6**, **7**, **9** et **10** (Tableau 1 et Figure 47). La molécule **5** possède une émission très faible en solution ($\Phi_{PL} < 1\%$) due à son caractère AIE, son émission provenant de la transition $\pi-\pi^*$ se situe dans le bleu ($\lambda_{max}(\mathbf{5}) = 475$ nm). Les autres composés ont une émission très décalée vers le rouge en comparaison du composé **5**, la présence de groupement arylamine influence donc grandement la longueur d'onde d'émission de ces benzophospholes. Cette émission fortement perturbée par l'introduction d'un groupement donneur semble donc provenir d'une transition ayant un caractère de transfert de charge interne. Les composés **6**, **9** et **10** portant des groupements triphénylamine présentent une émission beaucoup plus intense en solution que **5** : $\lambda_{max}(\mathbf{6}) = 578$ nm

et $\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{6}) = 33\%$; $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{9}) = 637 \text{ nm}$ et $\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{9}) = 9\%$; $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{10}) = 612 \text{ nm}$ et $\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{10}) = 20\%$. On note encore une fois l'impact des groupements méthoxy substituant les triphénylamines, le caractère donneur plus important vient décaler vers le rouge le maximum d'émission de **9** et **10** par rapport à celui de **6**. L'impact de la substitution de l'atome de phosphore est aussi observé : le groupement POOEt de **9** entraîne un décalage bathochrome de l'émission par rapport au groupement POPh de **10** ($\Delta\lambda = 25 \text{ nm}$). La différence de géométrie entre les arylamines a un impact très important encore une fois, l'émission de **7** est extrêmement faible ($\Phi_{\text{PL}} < 1\%$) et celle de **8** est inexistante dans une solution de DCM. De plus, les groupements DMAc portés par la molécule **7** ont un pouvoir donneur similaire à des triphénylamines comme sur **6**, une longueur d'onde d'émission similaire à **6** est attendu et pourtant celle-ci est très décalé vers le rouge ($\lambda_{\text{max}}(\mathbf{7}) = 641 \text{ nm}$).

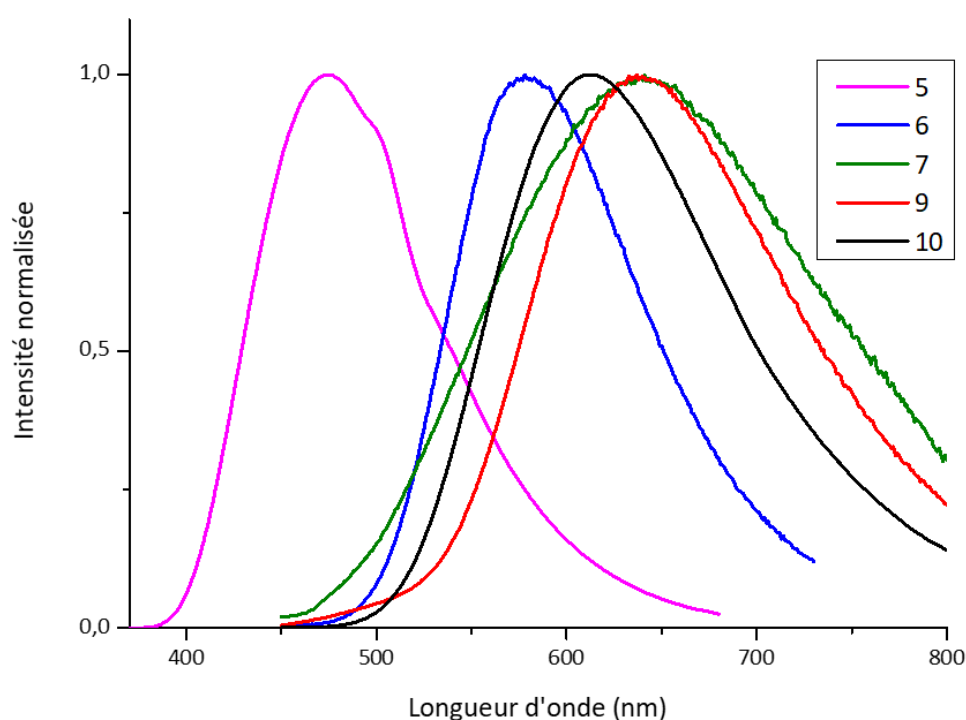


Figure 47 : Spectres d'émission des composés **5**, **6**, **7**, **9** et **10** dans le DCM.

Une étude de solvatochromisme a été réalisée sur le composé **6** (Figure 48). Les spectres d'absorption et d'émission de **6** ont été mesurés dans les solvants suivant (du moins polaire au plus polaire) : l'heptane, l'isopropyléther (*i*Pr₂O), le tétrahydrofurane (THF), le dichlorométhane (DCM) et l'acétonitrile (MeCN).^[140] En augmentant la polarité du solvant, la deuxième bande du spectre d'absorption se décale très légèrement vers le rouge : $\lambda_{\text{onset}}(\text{heptane}) = 465 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{onset}}(\text{MeCN}) = 475 \text{ nm}$. L'augmentation de la polarité du solvant entraîne un décalage vers le rouge beaucoup plus important en émission : $\lambda_{\text{max}}(\text{heptane}) = 523 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}}(\text{MeCN}) = 602 \text{ nm}$. Cette observation est typique d'un solvatochromisme positif, il nous indique que l'état excité est plus polaire que l'état fondamental. Cette propriété consolide l'attribution de la deuxième bande d'absorption à un

transfert de charge interne, en effet une transition de type transfert de charge génère une molécule zwitterionique à l'état excité, espèce très polaire. De plus, ce résultat est en accord avec les calculs de TD-DFT qui prédisaient le caractère de transfert de charge de la transition responsable de l'émission de ce composé.

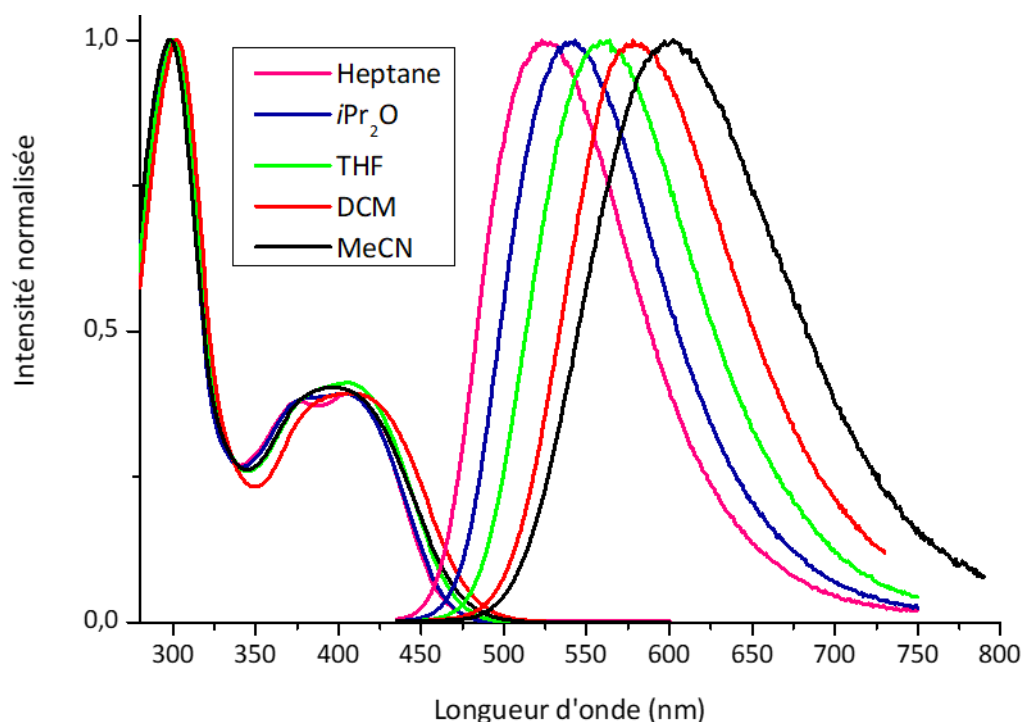


Figure 48 : Spectres d'absorption et d'émission de **6** dans différents solvants ($c \approx 1.10^{-5}$).

Les propriétés d'émission à l'état solide (en poudre) ainsi que les rendements quantiques ont été mesurés pour les composés **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10** (Tableau 1 et Figure 49). A l'état solide, tous les composés sont émissifs et tous les rendements quantiques sont plus élevés qu'en solution du fait du caractère AIE de la série de molécule. Les longueurs d'ondes maximales d'émission sont décalées vers le bleu à l'état solide par rapport aux mesures en solution indiquant une absence d'interactions de type empilement π à l'état solide pour l'ensemble des composés. Le composé **5** émet à un maximum de 442 nm avec un Φ_{PL} exceptionnel de 100%, la luminescence est donc parfaitement rétablie à l'état solide. Le composé **6** présente lui aussi un Φ_{PL} de 100% et un $\lambda_{max}(\mathbf{6}) = 556$ nm, ces valeurs représentent une amélioration remarquable par rapport au $(TPA)_2PIO$ (Figure 39) composé publié par l'équipe de Tang qui présente une émission maximale à 553 nm avec un $\Phi_{PL} = 68\%$ à l'état solide. Seul l'environnement du phosphore diffère entre ces deux composés et la présence d'une fonction POOEt sur **6** plutôt qu'un POPh sur $(TPA)_2PIO$ semble être la clef pour expliquer l'augmentation de rendement quantique (68 à 100%), de plus leur longueur d'onde maximale d'émission est quasi identique. Le même effet est observé avec les composés **9** et **10**. Ces deux composés possèdent un spectre d'émission similaire (Figure 49) ($\lambda_{max}(\mathbf{9}) = 610$ nm et $\lambda_{max}(\mathbf{10}) = 608$

nm) et le rendement quantique du composé **9** possédant le groupement POOEt ($\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{9}) = 65\%$) est supérieur à celui du composé **10** possédant un groupement POPh ($\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{10}) = 58\%$). Le composé **7** a cette fois-ci un profil de spectre d'émission très similaire à celui de **6** comme attendu ($\lambda_{\text{max}}(\mathbf{7}) = 554$ nm) et son Φ_{PL} est de 33%. Le composé **8** est à présent émissif avec un $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{8}) = 609$ nm et rendement quantique faible ($\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{8}) = 14\%$).

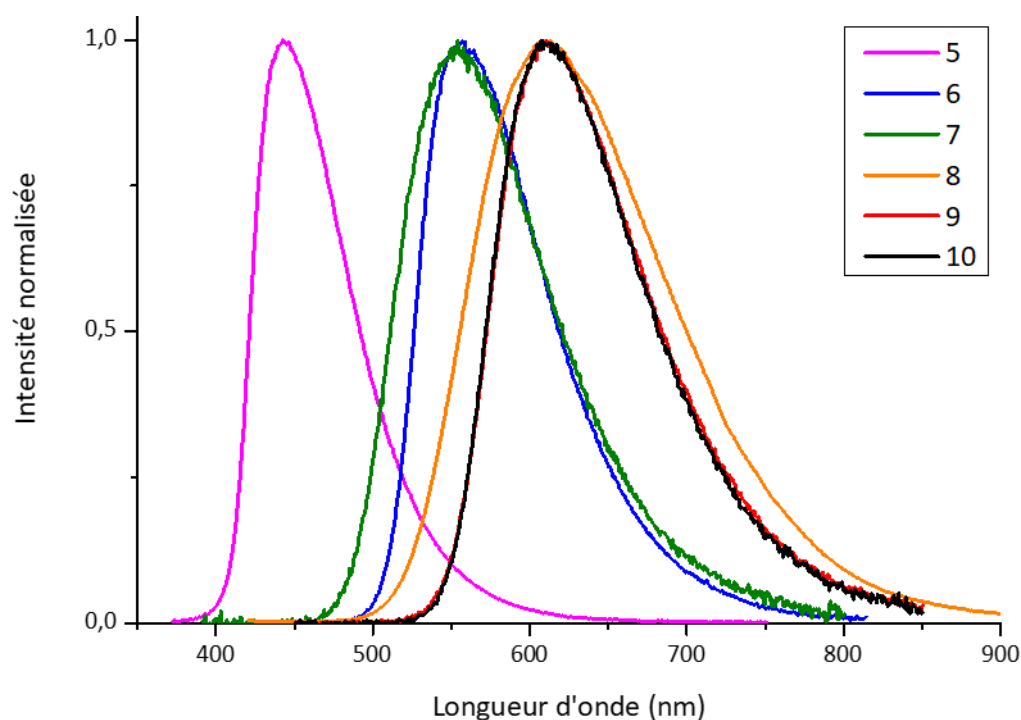


Figure 49 : Spectres d'émission des composés **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10** à l'état solide.

Tableau 1 : Propriétés optiques des composés **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10**.

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ém}}$ DCM (nm)	Φ_{PL} relatif DCM (%)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ém}}$ poudre (nm)	Φ_{PL} absolu poudre (%)
5	340	6 000	475	< 1 ^{a)}	442	100
6	302	45 000	578	33 ^{b)}	556	100
	406	18 000				
7	340	8 000	641	< 1 ^{c)}	554	33
8	329	22 000	-	-	609	14
9	301	50 000	637	9 ^{c)}	610	65
	415	21 000				
10	301	37 000	612	20 ^{c)}	608	58
	422	15 000				

Les propriétés optiques ont été mesurées en solution dans le dichlorométhane (DCM) à une concentration de l'ordre de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ et à l'état solide sous forme de poudre. a) désigne le sulfate de quinine dans une solution

aqueuse de H_2SO_4 à 0,1 M b) la fluorescéine dans une solution aqueuse de NaOH à 0,1 M et c) la rhodamine 6G dans l'éthanol comme référence pour mesurer les rendements quantiques.

2.4.3 Déclins de fluorescences des composés 5 à 10

Les temps de vie de fluorescence (τ) des émetteurs 5 à 10 à l'état solide ont été mesurés par spectroscopie de fluorescence résolue en temps (Tableau 2). Les émetteurs 5, 6, 8, 9 et 10 possèdent un déclin biexponentiel et 7 un déclin triexponentiel avec un ordre de grandeur de l'ordre de la nanoseconde, typique de la fluorescence. Les constantes radiatives (k_r) et non radiatives (k_{nr}) ont été calculées en utilisant les rendements quantiques à l'état solide ainsi que les temps de vie moyens ($\langle \tau \rangle$). Ces valeurs ont été obtenues en utilisant les équations suivantes :

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum A_i \times \tau_i}{\sum A_i} \quad k_r = \frac{\phi_{PL}}{\langle \tau \rangle} \quad k_{nr} = \frac{1 - \phi_{PL}}{\langle \tau \rangle}$$

Les composés 5 et 6 possèdent les constantes radiatives les plus élevées, $25,0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et $16,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ respectivement, et une constante non radiative non calculable due au Φ_{PL} de 100%. Les composés 9 et 10 possèdent des k_r quasi-identiques, $13,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et $13,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ respectivement, mais leur k_{nr} est significativement différent, $7,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et $9,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ respectivement. Le passage d'un groupement POPh à POOEt permet donc d'augmenter le rendement quantique à l'état solide en diminuant la k_{nr} , c'est-à-dire en limitant les pertes d'énergies, vibrations et/ou rotations, à l'état excité. Les composés 7 et 8 ont une k_r faible, $2,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et $2,0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, respectivement. Ces faibles valeurs sont à mettre en relation avec le spectre d'absorption UV-Visible de ces composés : la faible valeur du coefficient d'extinction molaire de la bande d'ICT et la faible valeur de la constante radiative reflètent une mauvaise conjugaison entre les parties riches et déficientes en électrons de 7 et 8. La présence d'un angle de torsion important entre les arylamines et le benzophosphole est certainement à l'origine de cette mauvaise conjugaison. Les k_{nr} sont très différentes : faible pour 7 avec $4,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et élevé pour 8 avec $12,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Les faibles valeurs de k_r et k_{nr} pour le composé 7 permet de conserver un rendement quantique moyen (33%). Le groupement PXZ étant plus donneur que le groupement DMAc, la fluorescence de 8 est décalée vers le rouge par rapport à celle du composé 7. De plus, les désexcitations non radiatives dans le composé 8 sont favorisées, expliquant la constante non radiative supérieure de 8 par rapport à 7.

Tableau 2 : Temps de vie fluorescence, constante radiative et non radiative des composés **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10**.

	τ (ns)	$\langle \tau \rangle$ (ns)	$k_r \times 10^7$ (s ⁻¹)	$k_{nr} \times 10^7$ (s ⁻¹)
5	2,0 (41,2%) ; 5,4 (58,8%)	4,0	25,0	-
6	4,1 (42,1%) ; 7,6 (57,9%)	6,1	16,4	-
7	2,1 (9,5%) ; 10,4 (42,4%) ; 23,5 (48,1%)	7,1	2,1	4,2
8	5,1 (71,2%) ; 11,9 (28,8%)	4,9	2,0	12,1
9	3,9 (58,5%) ; 6,4 (41,5%)	4,3	13,3	7,1
10	3,4 (69,5%) ; 6,4 (30,5%)	15,9	13,5	9,8

Les mesures ont été effectuées à l'état solide sous forme de poudre.

2.4.4 Propriétés rédox des composés **5** à **10**

Les propriétés rédox des composés **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10** ont été étudiées par voltamétrie cyclique en solution dans le DCM à 10⁻³ mol.L⁻¹ (Tableau 3). Les mesures ont été effectuées en utilisant une solution de tétrabutylammonium hexafluorophosphate à une concentration de 0,2 mol.L⁻¹ dans le DCM, une électrode de travail statique en platine, une électrode de référence au calomel, une vitesse de balayages de 200 mV.s⁻¹. Les potentiels sont donnés par rapport à une référence interne, le décaméthylferrocène (FeCp*₂).

Tableau 3 : Propriétés électrochimique des composés **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10**.

	E^0_{ox} (V)	E^0_{red} (V)	E^{seuil}_{ox} (V)	E^{seuil}_{red} (V)	HOMO (eV)*	LUMO (eV)*	E_g redox (eV)
5	+1,89/+2,07	-1,49	+1,82	-1,49	-6,08	-2,77	3,31
6	+1,01/+1,11 ^{a)}	-1,59	+0,96	-1,51	-5,22	-2,75	2,47
7	+1,07	-1,48	+0,98	-1,40	-5,24	-2,86	2,38
8	+0,87 ^{a)}	-1,46 ^{a)}	+0,80	-1,39	-5,06	-2,87	2,19
9	+0,78/+0,87 ^{a)}	-1,74	+0,71	-1,61	-4,97	-2,65	2,32
10	+0,78/+0,87 ^{a)}	-1,70	+0,71	-1,60	-4,97	-2,66	2,31

La voltamétrie cyclique des composés a été mesurée dans le DCM avec une concentration de 1.10⁻³ M avec 0,2 M de nBu₄PF₆, une vitesse de balayage de 200 mV.s⁻¹ et une électrode de platine. Le potentiel est donné par rapport à une référence interne, le décaméthylferrocène (FeCp*₂⁺⁰). * HOMO (eV) = - E^{seuil}_{ox} - (4,8 + 0,545) // LUMO (eV) = - E^{seuil}_{red} - (4,8 + 0,545) ; E ½ FeCp₂⁺⁰ vs. FeCp*₂⁺⁰ in DCM = 0,545 V.^[141] a) processus réversible.

Les 6 composés possèdent un potentiel de réduction similaire (Tableau 3) allant de E^0_{red} (**8**) = -1,46 V à E^0_{red} (**9**) = -1,74 V. Ce potentiel est caractéristique des propriétés rédox de l'unité benzophosphole. La valeur de ce potentiel de réduction est affectée par la nature des substituants amines. Pour les composés qui présentent une forte conjugaison entre les parties riches et déficientes en électrons, ce potentiel augmente : E^0_{red} (**6**) = -1,59 V, E^0_{red} (**9**) = -1,74 V et E^0_{red} (**10**) = -1,70 V versus E^0_{red} (**5**) = -1,49 V. Lorsque que cette conjugaison est faible comme avec les composés **7**

et **8**, le potentiel de réduction n'est quasiment pas impacté : $E_{\text{red}}^0(\mathbf{7}) = -1,48 \text{ V}$ et $E_{\text{red}}^0(\mathbf{8}) = -1,46 \text{ V}$. Cette réduction prend la forme d'un processus réversible pour le composé **8** (Figure 50), la réduction est irréversible dans les autres cas.

En oxydation, le composé **5** possède deux vagues irréversibles à des potentiels très élevés $E_{\text{ox1}}^0(\mathbf{5}) = +1,89 \text{ V}$ et $E_{\text{ox2}}^0(\mathbf{5}) = +2,07 \text{ V}$ (Tableau 3). L'oxydation des groupements aryles non substitués par des groupements riches en électrons est difficile, expliquant pourquoi les potentiels d'oxydation de **5** sont si haut en énergie. L'ajout de groupements arylamines entraîne une baisse importante des potentiels d'oxydations. De plus, les vagues d'oxydation deviennent réversibles, sauf dans le cas du composé **7**. Une nouvelle fois, une différence entre les composés **6**, **9**, **10** et **7**, **8** est observée. Comme les composés **6**, **9** et **10** possèdent une forte conjugaison entre les parties riches et déficientes en électrons, l'oxydation de la première arylamine va rendre plus difficile l'oxydation de la deuxième. Par conséquent, deux vagues d'oxydation à des potentiels différents sont observées pour les composés **6**, **9** et **10** : $E_{\text{ox1}}^0(\mathbf{6}) = +1,01 \text{ V}$, $E_{\text{ox2}}^0(\mathbf{6}) = +1,11 \text{ V}$, $E_{\text{ox1}}^0(\mathbf{9}) = +0,78 \text{ V}$, $E_{\text{ox2}}^0(\mathbf{9}) = +0,87 \text{ V}$, $E_{\text{ox1}}^0(\mathbf{10}) = +0,78 \text{ V}$ et $E_{\text{ox2}}^0(\mathbf{10}) = +0,87 \text{ V}$. Les composés **7** et **8** comportant une faible conjugaison entre les parties donneuses et la partie acceptrice de densité électronique ont un comportement différent en oxydation par rapport aux composés **6**, **9** et **10**. Les deux arylamines portées par le benzophosphole ne communiquent pas électroniquement et donc l'oxydation a lieu sur les deux arylamines simultanément et au même potentiel : $E_{\text{ox}}^0(\mathbf{7}) = +1,07 \text{ V}$ et $E_{\text{ox}}^0(\mathbf{8}) = +0,87 \text{ V}$.

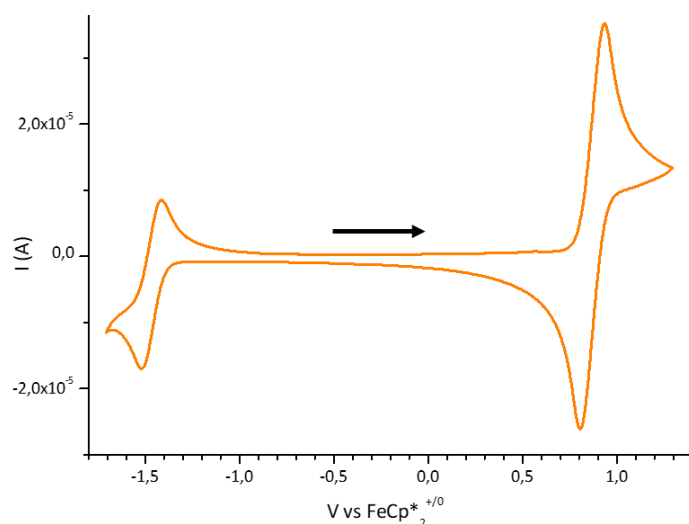


Figure 50 : Voltamétrie cyclique du composé **8** mesurée dans le DCM avec une concentration de 1.10^{-3} M avec $0,2 \text{ M}$ de nBu_4PF_6 , une vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1} et une électrode de platine. La flèche indique le sens de balayage. Le potentiel est donné par rapport à une référence interne, le décaméthylferrocène ($\text{Fc}^{+/0}$).

L'oxydation prend la forme d'un processus réversible pour le composé **8** (Figure 50), on peut noter que l'aire de l'oxydation est deux fois plus grande que celle de la réduction. Ceci met en lumière le

nombre d'électron impliqué dans chaque processus : un électron pour la réduction et deux électrons pour l'oxydation.

2.5 Dispositifs OLED

Les composés **6**, **8** et **9** ont été testés comme émetteurs dans des dispositifs OLED dopées (couche émissive comprenant une matrice et un dopant) et non dopées (couche émissive comprenant un émetteur seul). Au préalable, la stabilité thermique de ces 3 composés a été mesurée à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (TGA). En effet, lors de la fabrication des OLEDs, ces composés peuvent être soumis à des températures jusqu'à 250°C afin d'assurer leur évaporation sous vide. Les valeurs de décomposition thermique à 10% (T_{d10}) enregistrées pour ces 3 composés sont assez élevées et en font des candidats intéressants pour pouvoir être utilisés dans des OLEDs fabriquées par voie sèche : $T_{d10}(\mathbf{6}) = 371^\circ\text{C}$, $T_{d10}(\mathbf{8}) = 393^\circ\text{C}$ et $T_{d10}(\mathbf{9}) = 408^\circ\text{C}$.

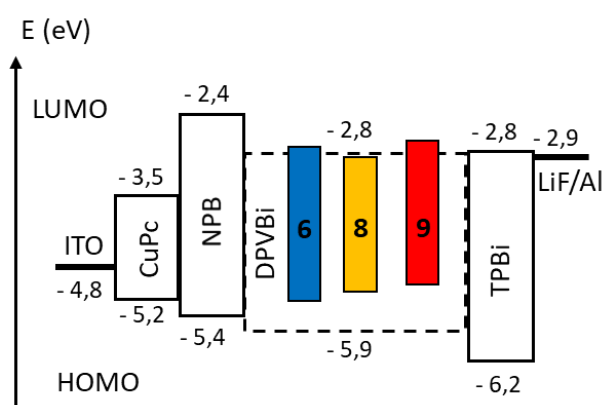


Figure 51 : Architecture des OLEDs fabriquées avec les émetteurs **6**, **8** et **9**.

Les niveaux d'énergies des orbitales frontières des émetteurs **6**, **8** et **9** ont pu être estimés à l'aide des mesures de voltamétrie cyclique permettant de trouver une architecture OLED adaptée aux composés (Figure 51) : la configuration choisie pour les OLEDs non dopées est ITO/CuPc (10 nm)/NPB (40 nm)/ **6**, **8** ou **9** (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) et celle des OLEDs dopées est ITO/CuPc (10 nm)/NPB (40 nm)/ **6**, **8** ou **9** + DPVBi (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). Le CuPc est utilisé comme HIL, le NPB comme HTL, le DPVBi comme matrice et le TPBi comme ETL. Plusieurs taux de dopage ont été réalisés et les meilleures performances ont été obtenues avec un taux de dopage à 5% d'émetteurs en masse dans le DPVBi.

Tableau 4 : Performances des dispositifs contenant les émetteurs 6, 8 et 9.

Dispositif	Emetteur	Dopage (%)	Φ_{PL} (%)	V_s (V)	λ_{MAXEL} (nm)	EQE ^b (%)	Brillance maximale (cd.m ⁻²) (mA.cm ⁻²)
A	6	5	100	3,7	532	5,1	27010 (220)
B	8	5	40	4,2	556	2,3	5958 (140)
C	9	5	85	3,6	556	4,2	19200 (200)
D	6	100	100	2,8	552	3,6	17500 (300)
E	8	100	14	3,4	588	0,8	3600 (340)
F	9	100	65	2,6	588	2,0	8586 (340)

Φ_{PL} désigne le rendement quantique des films de DPVBi dopé par les émetteurs mentionnés.

Les trois émetteurs possèdent une électroluminescence décalée vers le bleu comparée à leur photoluminescence à l'état solide. Ce décalage vers le bleu est encore plus important quand les émetteurs dopent une matrice de DPVBi : λ_{MAXEL} (6 5% dans le DPVBi) = 532 nm ; λ_{MAXEL} (6 pur) = 552 nm ; λ_{MAXem} (6 poudre) = 556 nm. Comme le DPVBi est une matrice apolaire, ce décalage hypsochromique était attendu.

Le composé 6, qui a un rendement quantique de 100% permet d'obtenir les OLEDs dopées et non dopées les plus efficaces. Le dispositif D (Tableau 4), OLED non dopées à un EQE de 3,6% à 20 mA.cm⁻² ce qui représente un nouveau record pour les OLEDs non dopées à base de phosphole. Le dispositif A atteint même les 5,1% d'EQE à 20 mA.cm⁻² qui est la limite théorique pour les OLEDs fluorescentes. Le dispositif A atteint une brillance maximale de 27 000 cd.m⁻² et supporte une densité de courant très élevée supérieure à 200 mA.cm⁻². L'apport de la matrice est donc très important car il permet la recombinaison de toutes les charges au sein de la couche émissive ce qui n'est pas le cas avec l'émetteur 6 seul dans la couche émissive.

Le composé 8 présente un rendement quantique faible ($\Phi_{PL}(8) = 14\%$) à l'état solide, les OLEDs obtenues avec ce composé comme émetteur ont des faibles performances aussi. Le dispositif E, OLED utilisant le composé 8 comme émetteur sans matrice, présente un EQE faible de 0,8% à 20 mA.cm⁻², un $\lambda_{EL} = 588$ nm et une brillance maximale de 3 600 cd.m⁻². Cette brillance maximale est obtenue à une densité de courant de 340 mA.cm⁻², une valeur très élevée démontrant la très bonne stabilité de 8 soumis à un champ électrique important. Le dispositif B, OLED où l'émetteur 8 dope une matrice de DPVBi, présente un EQE presque trois fois plus élevé que le dispositif E (EQE(B) = 2,3% à 20 mA.cm⁻²). Cette différence est expliquée par l'utilisation de la matrice DPVBi, celle-ci étant apolaire, elle décale la luminescence de 8 vers le bleu. Le composé 8 montre une constante non radiative très élevée et celle-ci se retrouve réduite lorsque l'émission est décalée vers le bleu. Une mesure de rendement quantique de photoluminescence a été effectuée sur un film composé à 5% de 8 et 95% de DPVBi déposé par co-évaporation sous vide. Le film obtenu a un $\Phi_{PL} = 40\%$ et l'émission

provient uniquement de **8**, démontrant le transfert d'énergie efficace de la matrice vers le dopant. Cette valeur de Φ_{PL} plus élevée permet de comprendre cette augmentation d'EQE très importante. De plus, la brillance maximale du dispositif de **B** est d'environ 6 000 cd.m⁻² soit presque le double du dispositif **E**.

Le composé **9** dispose d'un rendement quantique en poudre élevé ($\Phi_{PL}(\mathbf{9}) = 65\%$), cette propriété permet d'obtenir une OLED non dopée (dispositif **F**) avec des performances honorables : un EQE moyen de 2,0% à 20 mA.cm⁻², un $\lambda_{EL} = 588$ nm et une brillance maximale de 8 600 cd.m⁻². L'utilisation de **9** dans une OLED dopée va permettre de doubler son EQE : le dispositif **C** possède un EQE de 4,2% à 20 mA.cm⁻², un $\lambda_{EL} = 556$ nm et une brillance maximale de 19 000 cd.m⁻². Comme pour le composé, **8** c'est l'impact de la matrice de DPVBi sur le Φ_{PL} de **9** qui permet d'augmenter les performances : le film obtenu par co-évaporation de 95% de DPVBi et 5% de **9** possède un Φ_{PL} de 85%.

2.6 Conclusion et perspectives

Une nouvelle série de benzophospholes a été synthétisée à l'aide de la nouvelle voie de synthèse développée par Chen et Duan en 2013 et 5 nouveaux composés ont été obtenus. Les composés **6**, **7**, **8**, **9** et **10** possèdent notamment des propriétés de luminescence de type AIE. Le composé **6** présente une émission particulièrement intense avec un rendement quantique de fluorescence de 100% et une longueur d'onde d'émission $\lambda_{max}(\mathbf{6}) = 556$ nm à l'état solide. Cette nouvelle série se démarque des autres séries de benzophospholes synthétisées à ce jour par une attention toute particulière à la nature des substituants de l'atome de phosphore. Le groupement POPh généralement employé dans la littérature a été remplacé par un groupement POOEt, ce qui a permis d'augmenter les rendements quantiques à l'état solide de ce type de molécule. Cette augmentation est due à la suppression de perte d'énergie de manière non radiative à l'état solide (Figure 52).

En vue de l'insertion de ces composés dans des OLEDs comme émetteurs, les propriétés rédox ont aussi été étudiées, permettant de choisir une architecture OLED adaptée. Les composés **6**, **8** et **9** ont été insérés avec succès dans des OLEDs non dopées et dopées. Les OLEDs non dopées ont montré des performances moyennes et surtout une stabilité remarquable. Le composé **6** a permis d'obtenir des dispositifs très efficaces : l'OLED non dopée a un EQE = 3,6% et l'OLED dopée atteint le maximum théorique des OLEDs de première génération (EQE = 5,1%).

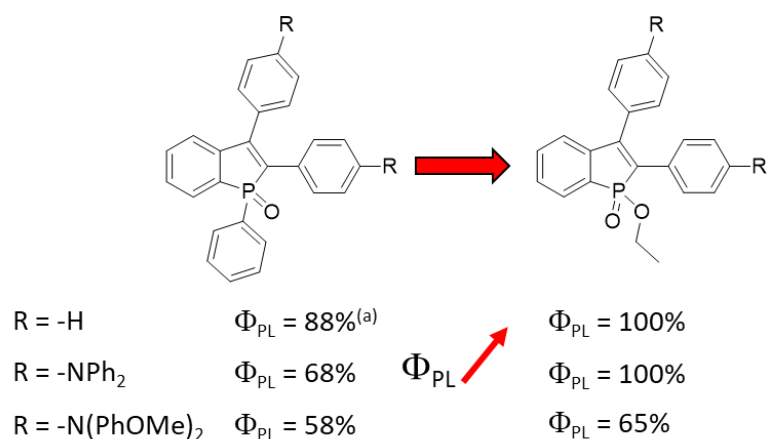


Figure 52 : Ingénierie moléculaire permettant d'augmenter le rendement quantique de photoluminescence des benzophospholes à l'état solide ; (a) valeur de Φ_{PL} publiée par Bu et al.^[142]

Cette famille de composés apparaît donc particulièrement pertinente pour l'application OLED, mais les performances des dispositifs restent faibles par rapport à des OLEDs de 3^{ème} génération utilisant des émetteurs TADF. Néanmoins, le motif benzophosphole peut être utilisé comme groupement accepteurs pour obtenir des émetteurs TADF, à l'instar de l'émetteur FIOP-*p*-Oz (Figure 39). D'autres structures moléculaires à base de benzophosphole pourraient être envisagées pour introduire ce caractère TADF et ainsi considérablement augmenter les performances des dispositifs. Une première stratégie pourrait consister à supprimer le phényle espaçant les parties donneuses et la partie acceptrice d'électron afin de réduire le recouvrement orbitalaire entre ces deux parties (Figure 53, stratégie A). Une deuxième stratégie pourrait aboutir à du TADF en fonctionnalisant le groupement phényle fusionné au phosphore, à la manière du FIOP-*p*-Oz (Figure 53, stratégie B).

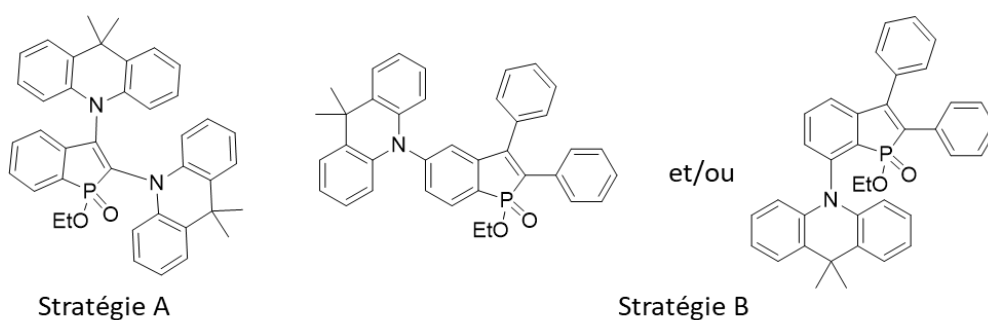


Figure 53 : Stratégie d'ingénierie moléculaire pour apporter des propriétés de TADF aux benzophospholes.

Enfin, le groupement POOEt peut être converti en groupement POOH (Figure 54). Cette fonction POOH a la particularité de permettre un greffage sur différents substrats comme des oxydes métalliques.^[143] Il devient alors possible de créer des espèces hybrides organiques/inorganiques multifonctionnelles. Cet axe a été développé pendant ma thèse avec des greffages opérés sur des nanoparticules de ZnO et des nanoparticules chirales de HgS. Ces développements sont traités dans le chapitre 5.

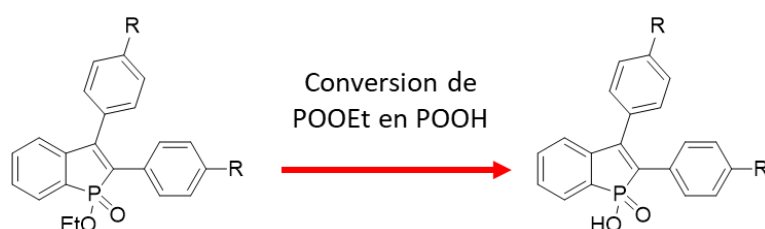


Figure 54 : Conversion du groupement POOEt en groupement POOH, fonction chimique permettant un greffage sur différents matériaux inorganiques.

3. Synthèse d'oxydes de phosphines, émetteurs TADF pour une application OLED

3.1 Les oxydes de phosphines et la technologie OLED

La liaison P-O est composée d'un atome de phosphore électropositif ($\chi_P = 2,2$) lié à un atome d'oxygène, électronégatif ($\chi_O = 3,4$). Et il est usuel de la représenter par deux formes résonantes, l'une neutre (ylène) et l'une chargée (ylure) (Figure 55).

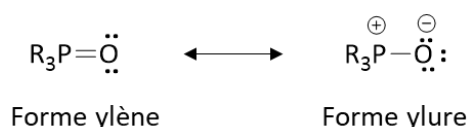


Figure 55 : Forme ylène et ylure de la liaison P-O.

Seule la forme ylure respecte la règle de l'octet. Pourtant, la longueur de la liaison P-O (148 pm) est beaucoup plus courte qu'une liaison simple (160 pm), ce qui est en faveur de la forme ylène. La rétrodonation du doublet de l'oxygène dans les orbitales antiliantes σ^* P-R permet d'expliquer la formation de cette liaison multiple. La grande électronégativité de l'atome d'oxygène rend le groupement PO très polaire.^[144] Ainsi l'introduction de la fonction P=O dans des systèmes π -conjugués permet de les rendre déficients en électron et peut potentiellement augmenter leur propriété de transport d'électrons. Les oxydes de phosphines, de formule $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ (R étant un aryle ou un alkyle), sont de géométrie tétraédrique. Cette géométrie permet d'obtenir plus facilement des composés qui auront un état triplet haut en énergie car elle inhibe la conjugaison entre les différentes parties de la molécule.^[145] Toutes ces caractéristiques font des oxydes de phosphines des composés de choix pour des applications OLEDs comme ETL ou comme matrice et de très nombreux exemples sont disponibles dans la littérature.^[146] Par exemple, le DPEPO (Figure 16) est une des matrices les plus populaires pour concevoir des OLEDs dopées TADF de couleur bleu foncé, grâce à son état triplet de très haute énergie.^[147]

Ces propriétés intrinsèques à la liaison P-O permettent de remplir de nombreuses conditions pour concevoir des émetteurs performants pour les OLEDs. Premièrement, le groupement PO est un groupement électroattracteur et peut être impliqué dans une interaction de type transfert de charge (intramoléculaire ou intermoléculaire) entre un donneur et un accepteur d'électrons en vue d'obtenir du TADF. Deuxièmement, le groupement PO assure une connexion qui inhibe la conjugaison entre les 3 substituants du phosphore et le groupement PO est un accepteur faible. En combinant le groupement avec un donneur faible l'émetteur obtenu sera de couleur bleue, avec un

donneur fort, l'émetteur émettra dans le vert. La multiplication des groupements donneurs autour du groupement PO n'étant pas conjugués entre eux, n'entraîneront pas un décalage de l'émission vers le rouge important. Aussi les substituants étant indépendant, des composés multifonctionnels peuvent être obtenus. Enfin, la géométrie pyramidale de l'atome de phosphore réduit la possibilité de former un empilement π - π et les trois substituants aryles se retrouvent confinés dans un espace contraint avec une gêne stérique forte. Ces différentes caractéristiques permettent de limiter les interactions à l'état solide et de limiter les processus non radiatifs à l'état excité et ainsi améliorer le rendement quantique d'émission des émetteurs.^[145]

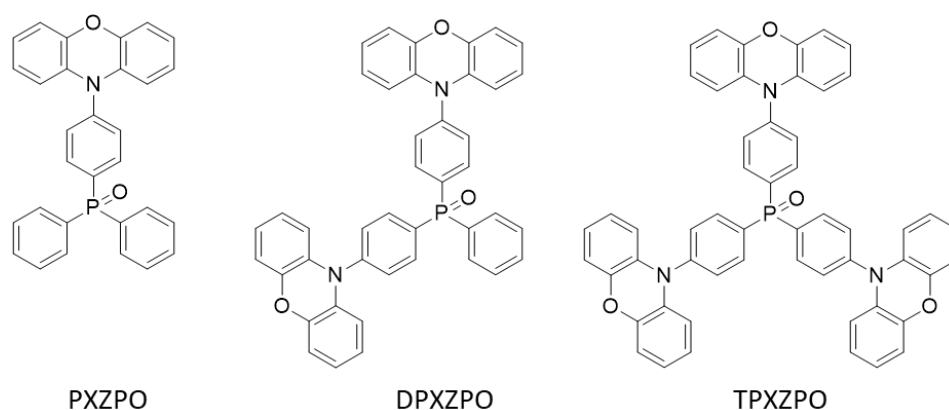


Figure 56 : Structure moléculaire de PXZPO, DPXZPO, TPXZPO.

Dès lors, de nombreux émetteurs TADF incorporant une ou des fonctions PO ont été développés. La première stratégie pour obtenir ces émetteurs TADF est d'utiliser le groupement PO comme accepteur avec une approche dite TBCT (*Through-Bond Charge Transfer*) (voir 1.3.1). Le groupe de Hui Xi travaille sur cette approche et est à l'origine des exemples qui vont suivre. En 2016, Duan *et al.* rapportent la synthèse et les propriétés de 3 émetteurs : PXZPO, DPXZPO et TPXZPO (Figure 56). Ces émetteurs sont composés d'un oxyde de triphénylphosphine substitué 1, 2 ou 3 fois par un PXZ (Phenoxazine) en position para de l'oxyde de triphénylphosphine. Le groupement PO est le groupement accepteur et le PXZ est le donneur d'électrons. Ici, la capacité du groupement PO à bloquer la conjugaison est parfaitement illustrée : en passant de 1 à 2 puis 3 PXZ la longueur d'émission dans le toluène de ces émetteurs ne varie presque pas, $\lambda_{em}(PXZPO) = 467$ nm, $\lambda_{em}(DPXZPO) = 471$ nm et $\lambda_{em}(TPXZPO) = 474$ nm. Par ailleurs, l'addition de groupements PXZ permet d'augmenter le rendement quantique d'émission et aussi de réduire le ΔE_{ST} : $\Phi_{PL}(PXZPO) = 45\%$, $\Phi_{PL}(DPXZPO) = 57\%$ et $\Phi_{PL}(TPXZPO) = 65\%$; $\Delta E_{ST}(PXZPO) = 0,26$ eV, $\Delta E_{ST}(DPXZPO) = 0,19$ eV et $\Delta E_{ST}(TPXZPO) = 0,11$ eV. Des mesures de spectroscopies résolues en temps ont été réalisées sur ces composés dilués à 10% dans une matrice de DPEPO. Les mesures révèlent que l'ajout de groupement PXZ permet de réduire le temps de vie de fluorescence retardée : $\tau_{DF}(PXZPO) = 95$ μ s, $\tau_{DF}(DPXZPO) = 31$ μ s et $\tau_{DF}(TPXZPO) = 17$ μ s. En ajoutant successivement des groupements PXZ de nouveaux

moments dipolaires sont ajoutés. Ainsi, l'obtention d'émetteurs multipolaires augmente la constante de croisement inter-système inverse (k_{RISC}) et ainsi réduit les temps de vie de fluorescence retardée. Ces émetteurs ont été insérés dans des dispositifs OLEDs dopées, et en accord avec les propriétés optiques, l'émetteur TPXZPO obtient les performances les plus élevées : une tension de seuil de 3,5 V, une brillance maximale d'environ 4 000 cd.m^{-2} , des coordonnées CIE (0,17 ; 0,20) et un EQE_{MAX} de 15,3%. La perte d'efficacité est importante avec un EQE_{1000} de 9,0%. L' EQE_{MAX} de PXZPO et de DPXZPO sont plus faibles, 6,3% et 10,6% respectivement.^[94,145]

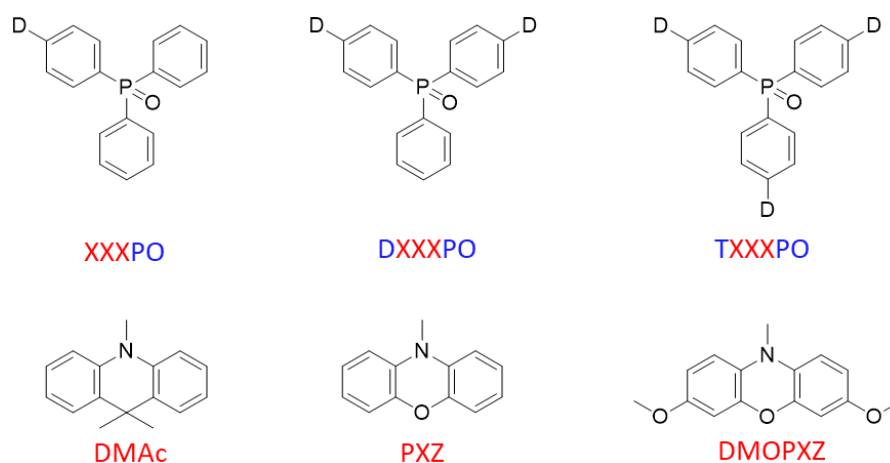


Figure 57 : Structure moléculaire utilisées pour les calculs de DFT et TD-DFT de Kong et al.

A la suite de ces travaux, en 2018, Kong *et al.* ont réalisé des calculs théoriques sur une série d'oxydes de triphénylphosphines substitués en *para* par 1, 2 ou 3 arylamines (Figure 57). Les arylamines choisis sont les groupements DMAc, PXZ et DMOPXZ (diméthoxyphénoxazine). Les géométries et les structures électroniques sont calculées par DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G*. Les écarts d'énergies entre les états S_1 et T_1 sont calculés à l'aide de la méthode OHF^[148], cette méthode permet d'ajuster la méthode de calcul en l'enrichissant des valeurs expérimentales mesurées sur les composés PXZPO, DPXZPO et TPXZPO et ainsi augmenter la précision des prédictions des valeurs numériques. Cette étude théorique permet de rationaliser le comportement observé expérimentalement : l'ajout de groupements donneurs ne modifie que très peu les spectres d'émission, en les décalant de quelques nanomètres seulement vers le rouge. Les calculs montrent aussi que l'ajout de plusieurs groupements donneurs entraîne une baisse du ΔE_{ST} . De plus, les calculs prédisent des propriétés de TADF pour les trois groupements donneurs et ce, quel que soit leur nombre. Les calculs de géométrie des oxydes de phosphines comportant les groupement DMAc prédisent des angles de torsions entre les donneurs et l'accepteur de l'ordre de 90°. Les valeurs de ΔE_{ST} prédites sont en conséquence les plus faibles pour la série avec le DMAc bien que ce groupement soit le moins donneur de la série. Cette étude théorique ouvre donc la voie à la synthèse de nouveaux émetteurs TADF bleus à base d'oxyde de phosphines.^[149]

D'autres émetteurs contenant plusieurs fonctions PO ont aussi été synthétisés. C'est, par exemple, le cas du *m*2tBCzPO (Figure 58), développé par Liang *et al.* en 2018. Deux (bis-*tertio*-butyl)-carbazoles et deux oxydes de diphenylphosphines sont connectés à un benzène, cette combinaison permet d'obtenir un émetteur bleu efficace ($\lambda_{em}(m2tBCzPO) = 472$ nm et $\Phi_{PL}(m2tBCzPO) = 75\%$ à 30% dans le 2,2',4-tris(di(phényl)-phosphoryl)-diphényléther). Cet émetteur a un ΔE_{ST} très faible de 0,02 eV (mesuré dans le DCM) et un $\tau_{DF} = 17$ μ s. Ce composé a été utilisé comme dopant dans une OLED avec les caractéristiques suivantes : une tension de seuil de 3,2 V, une brillance maximale d'environ 5 500 cd.m⁻², des coordonnées CIE (0,16 ; 0,17) et un EQE_{MAX} de 13,8%. La perte d'efficacité est importante avec un EQE₁₀₀₀ de 10,2%. De plus cet émetteur a été utilisé comme matrice TADF dans une WOLED de type TSP (*TADF Sensitized Phosphorescence*), les performances sont très bonnes et l'EQE_{MAX} atteint 21,3%.^[150]

En 2019, Gao *et al.* synthétisent le 4tBCzDPDPO2A (Figure 58), une molécule assez similaire au *m*2tBCzPO mais cette fois les deux fonctions PO sont portées par le même cycle et la molécule comporte quatre groupements donneurs au lieu de deux pour le *m*2tBCzPO. Le spectre d'émission de ce composé est lui aussi situé dans le bleu avec un maximum à 479 nm et un rendement quantique de 81% (dilué à 30% dans une matrice de 4,6-bis(diphenylphosphoryl)dibenzofurane). Le ΔE_{ST} est lui aussi faible (0,03 eV) et le temps de vie de fluorescence retardée est de 19 μ s. Ce composé a été utilisé comme émetteur dans une OLED dopée et a montré une très bonne efficacité : une tension de seuil de 3,7 V, une brillance maximale d'environ 19 000 cd.m⁻², des coordonnées CIE (0,18 ; 0,30), un EQE_{MAX} de 23,7% et un EQE₁₀₀₀ de 18,5%.^[151]

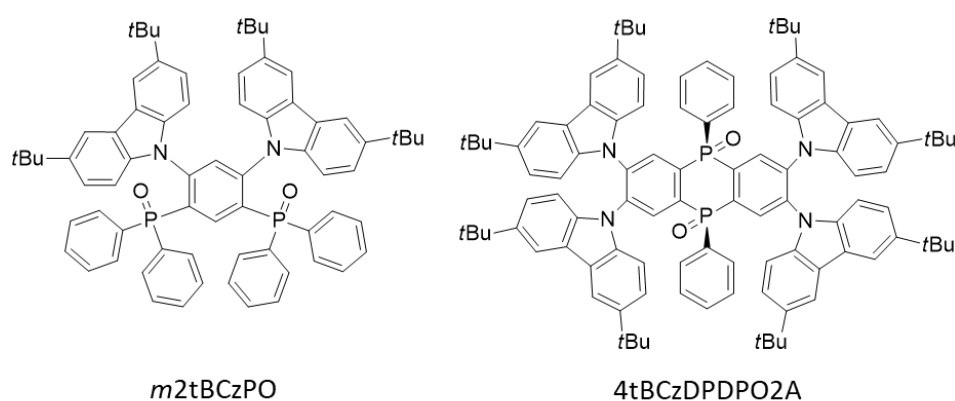


Figure 58 : Structure moléculaire de *m*2tBCzPO et 4tBCzDPDPO2A.

D'autres émetteurs TADF contenant des fonctions PO ont été synthétisés avec des structures de type spiro^[152], dendritique^[153] ou encore conique^[154]. Ils ont été utilisés comme émetteurs ou comme matrice au sein d'OLEDs.

Afin d'améliorer les performances des OLEDs bleues de nouveaux design d'émetteurs TADF de type TBCT ont été développés, des architectures de types D-D-A mais aussi D-A-A. L'introduction d'un deuxième donneur permet de délocaliser la HOMO vers ce deuxième groupement et ainsi renforcer la séparation spatiale de la HOMO et de la LUMO. Le même effet peut être obtenu avec l'insertion d'un accepteur secondaire mais l'impact sera déporté sur la LUMO. La fonction PO a été utilisée à plusieurs reprises avec succès dans ce rôle d'accepteur secondaire.^[155,156]

En 2019, Fan et al. ont étudié l'impact de l'insertion de deux fonctions PO comme accepteurs secondaires sur un émetteur TADF, le *p*CzTPTZ (Figure 59). Cette nouvelle molécule, le *p*CzPO₂TPTZ (Figure 59), possède des propriétés optiques bien supérieures à *p*CzTPTZ en vue d'une utilisation comme émetteur dans une OLED : le rendement quantique de photoluminescence augmente très fortement ($\Phi_{\text{PL}}(\textit{pCzTPTZ}) = 11\%$ et $\Phi_{\text{PL}}(\textit{pCzPO}_2\text{TPTZ}) = 74\%$) et, en même temps, l'écart entre les niveaux S_1 et T_1 diminue ($\Delta E_{\text{ST}}(\textit{pCzTPTZ}) = 0,17 \text{ eV}$ et $\Delta E_{\text{ST}}(\textit{pCzPO}_2\text{TPTZ}) = 0,01 \text{ eV}$). Par ailleurs, la longueur d'onde d'émission est décalée vers le rouge ($\lambda_{\text{em}}(\textit{pCzTPTZ}) = 438 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}}(\textit{pCzPO}_2\text{TPTZ}) = 482 \text{ nm}$). L'introduction des fonctions PO permet de réduire le ΔE_{ST} très efficacement mais surtout d'augmenter la constante k_{RISC} d'un facteur 10, ayant pour conséquence l'augmentation du Φ_{PL} . Les performances de l'OLED avec *p*CzPO₂TPTZ sont très bonnes : une tension de seuil de 2,9 V, une brillance maximale d'environ 8 300 cd.m⁻², des coordonnées CIE (0,15 ; 0,27) et un EQE_{MAX} de 20,9%. Des valeurs considérablement plus élevées que pour *p*CzTPTZ : une tension de seuil de 3,9 V, une brillance maximale d'environ 1 600 cd.m⁻², des coordonnées CIE (0,15 ; 0,23) et un EQE_{MAX} de 2,0%.^[157]

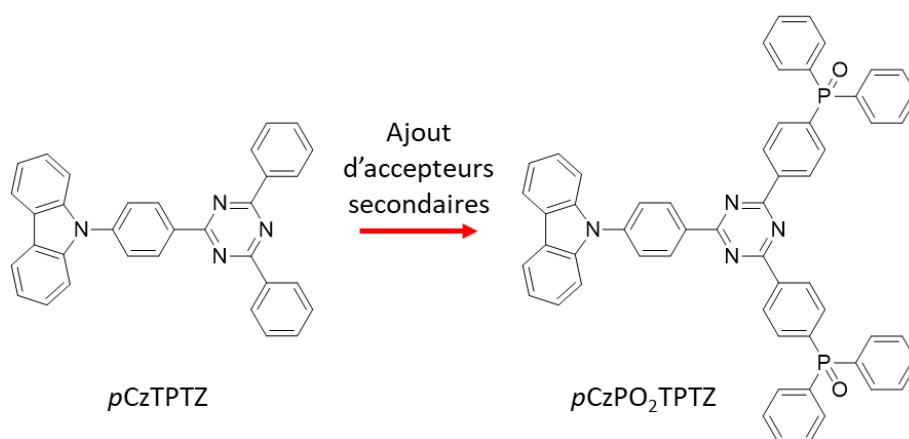


Figure 59 : Utilisation de la fonction PO comme accepteur secondaire. Structure moléculaire de *p*CzTPTZ et de *p*CzPO₂TPTZ.

En 2018, Chen *et al.* publient la synthèse et les propriétés optiques du OPDPO (Figure 60). Cet émetteur possède une structure très simple de type A-A-D : oxyde de diphenylphosphine, benzophénone et phénothiazine respectivement. Cet émetteur jaune a permis d'obtenir une OLED

dopée particulièrement efficace : une tension de seuil de 4,4 V, une brillance maximale d'environ 32 600 cd.m⁻², λ_{EL} = 542 nm, un EQE_{MAX} de 26,7% et une perte d'efficacité modérée, EQE₁₀₀₀ = 21,8%.

L'utilisation d'un accepteur secondaire peut aussi remplir un autre rôle, équilibrer le transport de charge et obtenir un composé ambipolaire. C'est dans cette optique que des oxydes de phosphines ont été utilisés dans le polymère POPT-25 (Figure 60) par Li *et al.* en 2018. Ce polymère est composé d'une partie « émetteur TADF » (branche n) et d'une partie « transport d'électrons » (branche m). En optimisant le ratio m/n (avec m/n = 75/25) ils obtiennent le meilleur compromis entre le rendement quantique de photoluminescence (52%), le ΔE_{ST} (0,11 eV) et l'équilibre dans le transport des électrons et des trous. Ce polymère TADF a été utilisé dans une OLED dopée mais ses performances sont relativement faibles : une tension de seuil de 6,4 V, une brillance maximale d'environ 3 400 cd.m⁻², λ_{EL} = 540 nm, un EQE_{MAX} de 5,2%.^[158]

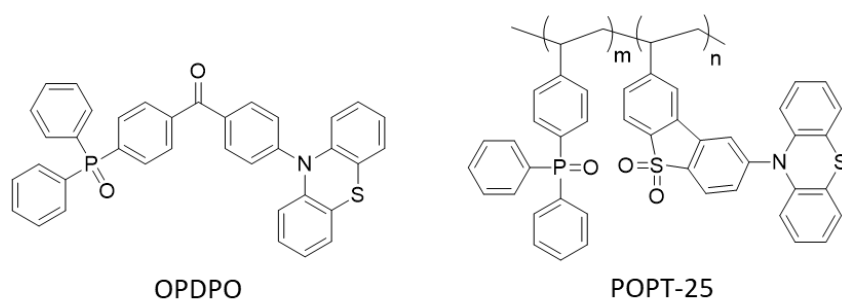


Figure 60 : Structure moléculaire de OPDPO et POPT-25.

Les oxydes de phosphines sont aussi populaires pour le design d'accepteurs pour former des exciplexes TADF. Ces exciplexes peuvent ensuite être utilisés comme matrice ou comme émetteurs dans des OLEDs. L'accepteur PO-T2T (Figure 61), composé de trois oxyde de triphénylphosphines connecté à un cœur triazine, est très fréquemment employé pour créer des exciplexes TADF.^[107,159,160]

Par exemple en 2015, Liu *et al.* ont mélangé le PO-T2T avec le CDBP (Figure 61) afin de former un exciplexe TADF : λ_{em} = 476 nm, Φ_{PL} = 51%, ΔE_{ST} = 0,03 eV et τ_{DF} = 1,7 μ s. Cet exciplexe est alors utilisé comme matrice pour des WOLED TSP, l'exciplexe est mélangé avec un dopant phosphorescent vert et un dopant phosphorescent rouge. Le dopage très limité permet d'obtenir l'électroluminescence combinée des trois composés. La WOLED obtenue est très efficace (EQE_{MAX} = 25,5%) et la couleur blanche obtenue est de bonne qualité (CRI = 76).^[161]

Ensuite en 2016, Liu *et al.* ont développé un autre exciplexe TADF en mélangeant le PO-T2T avec le 26DCzPPy. Cet exciplexe TADF a la particularité d'émettre dans le bleu (λ_{em} = 482 nm) avec une largeur à mi-hauteur de spectre très large (82 nm). Cette particularité est mise à profit pour fabriquer des WOLED TSP en mélangeant la matrice bleu TADF avec un seul dopant phosphorescent rouge. La

WOLED obtenue a une qualité de couleur blanche très élevée (CRI = 74) pour un système à seulement deux couleurs, de plus l'efficacité est très bonne ($EQE_{MAX} = 16,8\%$).^[162]

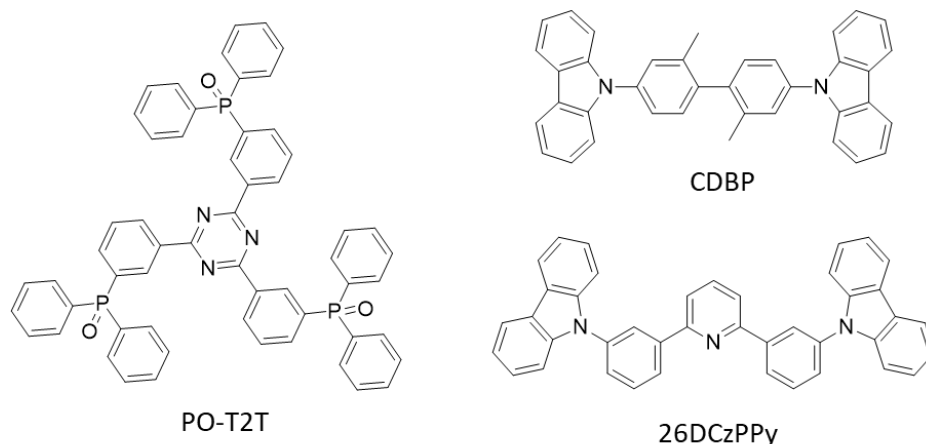


Figure 61 : Structure moléculaire de PO-T2T, CDBP et 26DCzPPy.

La fonction PO se révèle être donc particulièrement appropriée pour construire des molécules pour la technologie OLED, que ce soit pour des matériaux transporteur d'électrons, des matrices ou des émetteurs TADF. Concernant ces derniers le groupement PO peut être utilisé de différentes manières, comme accepteur principal, accepteur secondaire ou comme accepteur pour former des exciplexes. Cependant parmi les exemples rencontrés les fonctions PO utilisées se limitaient à des oxydes de phosphine (R_3PO) et même uniquement à des oxydes de triphénylphosphines (Ph_3PO). Or, la chimie du phosphore permet de nombreuses autres substitutions, et comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la modification de l'environnement du phosphore peut s'avérer bénéfiques pour moduler les propriétés optiques.

Le projet est de développer de nouveaux émetteurs TADF utilisant la fonction PO comme accepteur principal. La fonction PO sera introduite sous différentes déclinaisons, oxyde de phosphine, phosphinates d'alkyles (Figure 62, $R = \text{alkyle}$) et des acides phosphiniques (Figure 62, $R = -H$) seront synthétisés. L'impact de ces groupements sur les propriétés optiques (absorption, luminescence stationnaire et luminescence résolue en temps) sera étudié. L'objectif est d'utiliser ces nouveaux composés comme émetteurs au sein d'OLED TADF. La base conjuguée des acides phosphiniques sera aussi brièvement étudiée sous la forme de phosphinates de triéthylammonium (Figure 62, $R = O^-$, NEt_3^+).

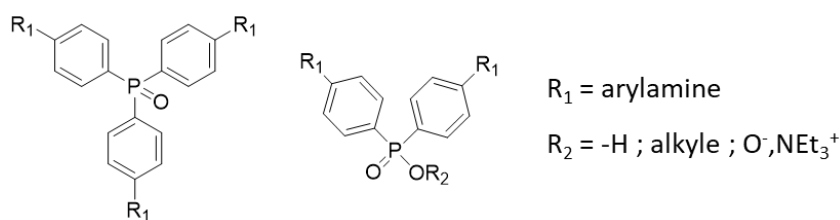


Figure 62 : Structure des nouveaux émetteurs TADF envisagés, oxyde de phosphine, phosphinates d'alkyles, acides phosphiniques et phosphinates d'alkyles.

Les émetteurs possédant une fonction acide phosphinique seront synthétisés à l'aide d'une nouvelle méthode développée par Botez *et al.* en 2017 (Figure 63).^[163] Cette nouvelle méthode est un couplage C-P catalysé au palladium utilisant l'hypophosphite de sodium comme source de phosphore. Cela a l'avantage de se passer de l'utilisation de chlorures de phosphines, composés toxiques et dangereux. Les acides phosphiniques obtenus peuvent être ensuite convertis en phosphinates à l'aide de conditions très douces (Figure 63).^[164] Ces conditions douces permettent d'introduire des groupements plus divers qu'avec la méthode classique pour synthétiser des oxydes de phosphines qui utilisent du n-butyllithium.

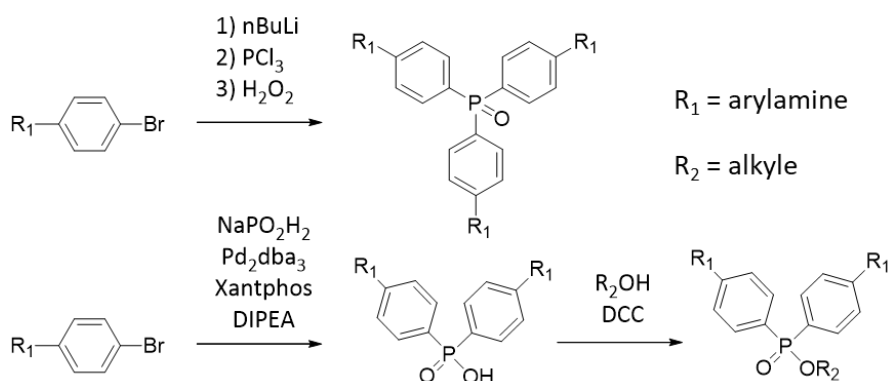


Figure 63 : Stratégie de synthèse pour l'obtention d'oxyde de phosphines, de phosphinates et d'acides phosphiniques.

3.2 Synthèse

L'objectif de ce projet est donc la synthèse d'oxyde de phosphines, de phosphinates et d'acides phosphiniques substitués par des groupements fortement donneurs d'électrons. Les donneurs d'électrons choisis sont encore une fois des arylamines. Les groupements choisis sont les suivants : *t*Bu₂Cbz, DMAc et PXZ. Ces arylamines sont planes, ce qui permettra de réduire le recouvrement orbitalaire entre les parties riches et déficientes en électrons et ainsi favoriser l'obtention de TADF. Quel que soit le type d'émetteur à synthétiser, oxyde de phosphine, phosphinate ou acide phosphinique, les précurseurs nécessaires à leurs synthèses sont identiques. Dans tous les cas, il faut une arylamine fonctionnalisée par un bromobenzène sur son atome d'azote. Afin d'obtenir les

composés **11**, **12** et **13** (Figure 64) intégrant une fonction bromée, des réactions de type Ullmann ont été réalisées en faisant réagir l'arylamine choisie avec le 1-bromo-4-iodobenzène. Le composé **11** a été obtenu en suivant la synthèse décrite par Park *et al.*^[165] avec un rendement élevé de 73%. Le composé **12** a été obtenu en adaptant la synthèse décrite par Liu *et al.*^[166] (dans cette publication les auteurs utilisent le 1,4-dibromobenzène au lieu du 1-bromo-4-iodobenzène) avec un rendement très élevé de 95%. Le composé **13** a été obtenu en utilisant un mode opératoire très proche de celui permettant d'obtenir le composé **12** (solvant et température modifiée), avec un rendement cependant plus faible de 53%.

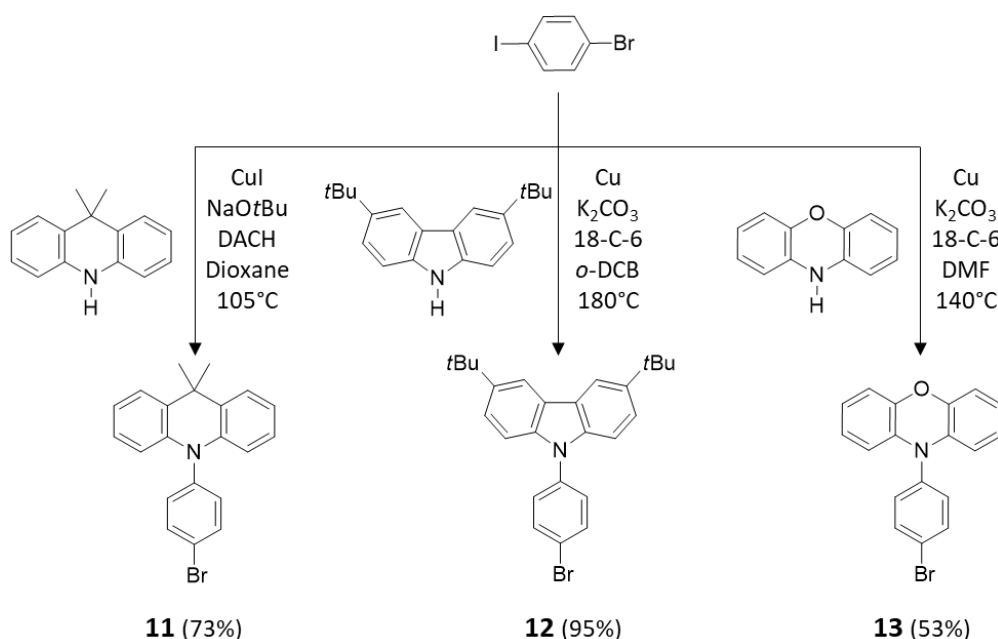


Figure 64 : Synthèse des précurseurs **11**, **12** et **13**. DACH signifie 1,2-diaminocyclohexane.

Les oxydes de phosphines **14** et **15** sont obtenus à partir du composé **11** (Figure 65). Le composé **11** est mis en présence de nBuLi dans le THF à -78°C afin d'opérer un échange halogène-métal. Puis, le lithien formé est mis en présence de PhPCl₂ ou de PCl₃ (pour obtenir **14** ou **15**, respectivement). Et, enfin, les phosphines formées *in situ* sont oxydées à l'aide de H₂O₂. Avec cette méthode, le composé **14** est obtenu avec un rendement de 80% et le composé **15** avec un rendement de 71%.

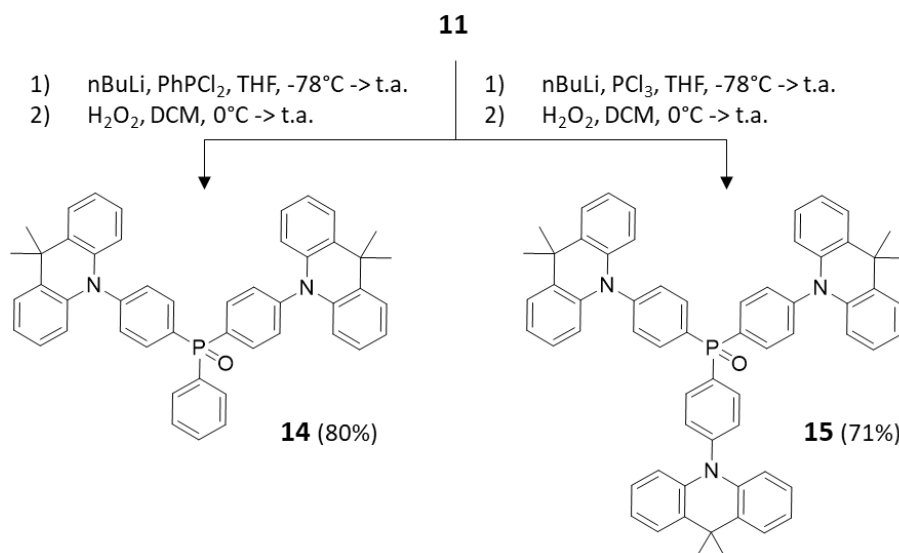


Figure 65 : Synthèse des émetteurs **14** et **15**.

Les acides phosphiniques **16**, **17** et **18** sont obtenus à partir des précurseurs **11**, **12** et **13** et en utilisant la méthode développée par Botez *et al.* (Figure 65).^[163] La source de phosphore de cette réaction est l'hypophosphite de sodium, un réactif peu toxique et facilement manipulable. Avec un système catalytique au palladium les deux hydrogènes liés à l'atome de phosphore réagissent avec l'atome de brome des composés **11**, **12** et **13**. Les rendements sont élevés, de 71% pour **18** à 85% pour **17**. Dans un second temps les produits sont traités à l'acide chlorhydrique pour former la fonction POOH, cette fonction apporte une grande insolubilité aux produits. Ceci s'avère être un avantage, une simple précipitation des produits permet de les purifier grossièrement et très rapidement. En déprotonant la fonction POOH avec de la triéthylamine avec la fonction POOH, un sel de formule $\text{POO}^-\text{NEt}_3^+$ se forme et augmente grandement la solubilité des composés dans les solvants organiques, polaires et apolaires. Il est alors possible de réaliser des colonnes chromatographiques sur gel de silice avec ces sels. En le reconvertissant ensuite en acides phosphiniques à l'aide d'acide chlorhydrique, il est possible de purifier une seconde fois ces produits.

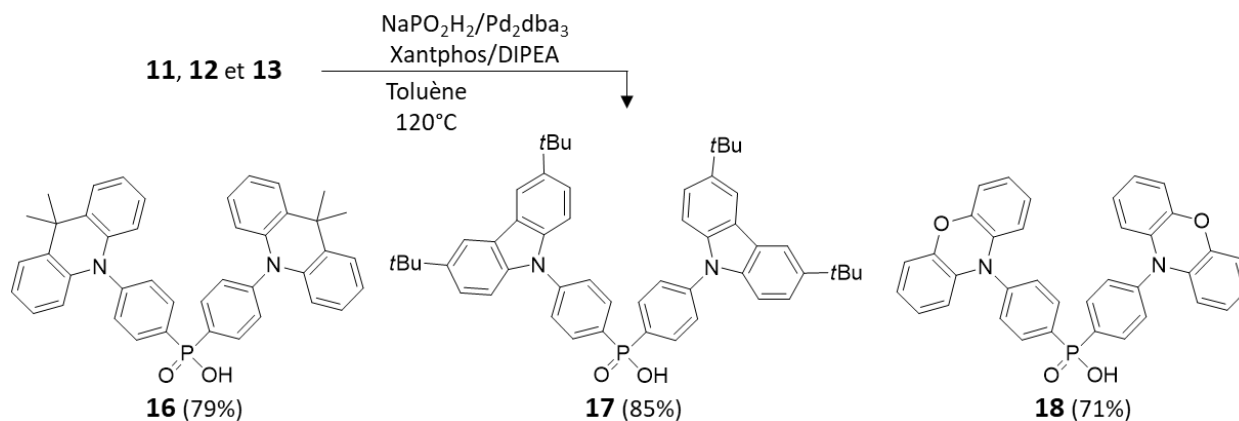


Figure 66 : Synthèse des émetteurs **16**, **17** et **18**.

Les phosphinates **19**, **20** et **21** sont obtenus par méthylation de la fonction POOH des émetteurs **16**, **17** et **18** (Figure 67). Cette réaction est réalisée avec des conditions douces. Elle a lieu à température ambiante dans le toluène. Le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) est utilisé comme agent de couplage, il permet d'activer la fonction POOH et de la faire réagir avec le méthanol pour former la fonction POOMe. Les rendements sont bons, ils varient de 57% à 92% pour **19** et **20** respectivement. Au cours de la réaction, le DCC se transforme en dicyclohexylurée, composé difficile à éliminer par colonne chromatographique. L'utilisation de toluène se révèle alors être un avantage pour la purification, car la dicyclohexylurée précipite dans le toluène froid (-20°C) ce qui rend la purification des composés **19**, **20** et **21** beaucoup plus aisée.

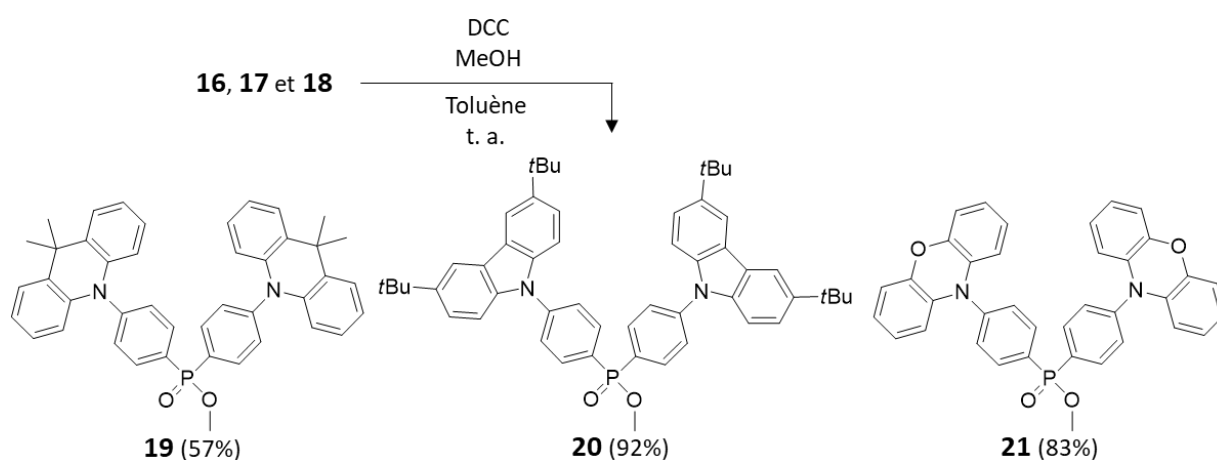


Figure 67 : Synthèse des émetteurs **19**, **20** et **21**.

3.3 Propriétés optiques et rédox

Les propriétés optiques des émetteurs **14** à **21** ont été mesurées en solution dans le toluène à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹.

3.3.1 Propriétés d'absorption des composés **14** à **21**

L'absorption dans le domaine UV-visible des émetteurs **14** à **21** a été étudiée (Figure 68). Tous les composés possèdent plusieurs bandes d'absorption, majoritairement dans la région UV. Les composés présentant les mêmes groupements de donneurs de densité électronique ont des propriétés très similaires entre eux. Les émetteurs **14**, **15**, **16** et **19**, composés de groupements DMAc ont des spectres composés de deux bandes. La première bande est intense ($\epsilon > 30\,000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) avec un maximum proche de 290 nm, elle est associée à une transition de type $\pi-\pi^*$ située sur les groupements DMAc. Cette bande est suivie d'un épaulement de très faible intensité ($\epsilon < 3\,000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) allant de 340 à 390 nm, elle est associée à un transfert de charge du DMAc vers la fonction PO. Le spectre du composé **15** ($\epsilon = 41\,000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) a une intensité plus élevée que les

émetteurs **14**, **16** et **19** ($\epsilon \approx 31\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) car celui-ci possède un groupement DMAc supplémentaire et absorbe ainsi plus de lumière. Les émetteurs **17** et **20**, comportant des groupements $t\text{Bu}_2\text{Cbz}$, ont des spectres d'absorption composés d'une bande à un maximum de 298 nm ($\epsilon \approx 25\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), une bande à un maximum de 334 nm ($\epsilon \approx 21\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et une bande à un maximum de 345 nm ($\epsilon \approx 21\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Ces 3 bandes sont attribuées à des transitions de type $\pi-\pi^*$ située sur les groupements $t\text{Bu}_2\text{Cbz}$. Aucune bande ayant un caractère de type transfert de charge ne semble être présente avec ces deux molécules. Les émetteurs **18** et **21**, composés de groupements PXZ possèdent des spectres composés de deux bandes d'absorption. La première bande d'absorption à un maximum à 324 nm ($\epsilon \approx 11\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), cette bande est associée à une transition de type $\pi-\pi^*$ située sur les groupements PXZ. Elle est suivie d'un épaulement de très faible intensité ($\epsilon < 3\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) allant de 360 à 420 nm, cette bande est associée à un transfert de charge du PXZ vers la fonction PO.

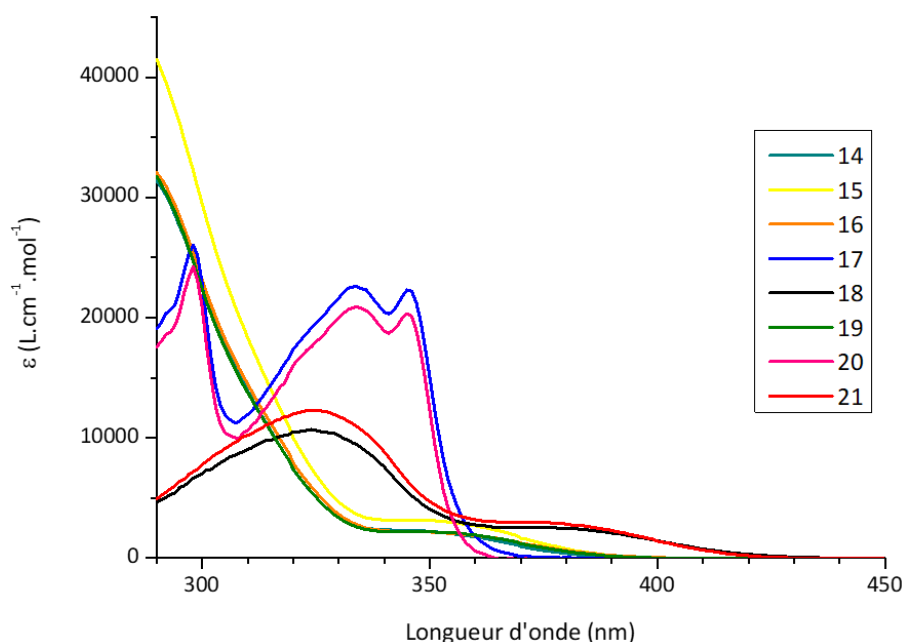


Figure 68 : Spectres d'absorption UV-visible des composés **14**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19**, **20** et **21** dans le toluène.

L'intensité des bandes associées à un transfert de charge est très faible, suggérant un recouvrement très réduit entre les parties donneuses et acceptrices d'électrons. Cette hypothèse est renforcée par les calculs théoriques réalisés par Kong *et al.* en 2018.^[149] Les géométries optimisées des émetteurs **14** et **15** ont été modélisées par DFT, ainsi que des structures similaires à **16**, **18**, **19** et **21**. Les calculs révèlent un angle de torsion important entre les groupements DMAc et le noyau oxyde de triphénylphosphine. Cet angle est estimé à 89,14° pour **14** et 89,00° pour **15**. Les structures contenant des groupements PXZ, proches de **18** et **21**, ont des angles de torsion d'environ 87°. Ces angles de torsions important réduisent le recouvrement entre les parties donneuses et acceptrices

d'électrons, expliquant la faible intensité des bandes associées à un transfert de charge. Ce faible recouvrement est favorable à l'obtention de TADF. Par ailleurs l'absence de transfert de charge pour les émetteurs **17** et **20** indiquent qu'ils ne présenteront a priori pas de propriétés de TADF.

3.3.2 Propriétés d'émission des composés **14** à **21**

Les propriétés d'émission en solution ont été mesurées pour les composés **14** à **21** (Figure 69). Les 8 composés sont émissifs et leurs spectres d'émission se répartissent dans une gamme allant du violet (λ_{max} (**20**) = 380 nm) au bleu-vert (λ_{max} (**18**) = 491 nm). Les émetteurs ayant des groupements $t\text{Bu}_2\text{Cbz}$ ont l'émission la plus décalée vers le bleu (λ_{max} (**17**) = 390 nm et λ_{max} (**20**) = 380 nm), car le groupement $t\text{Bu}_2\text{Cbz}$ est le moins donneur de la série. Les émetteurs ayant des groupements DMAc luminescent dans le bleu : λ_{max} (**14**) = 427 nm, λ_{max} (**15**) = 428 nm, λ_{max} (**16**) = 446 nm et λ_{max} (**19**) = 428 nm. La présence de deux ou trois groupements DMAc a donc très peu d'influence sur les propriétés optiques. De plus, les groupements POOMe et POPh semblent avoir les mêmes effets électroniques. Seul le composé **16** a un spectre sensiblement différent des 3 autres émetteurs contenant des groupements DMAc, son émission décalée vers le rouge indique un effet accepteur plus fort du groupement POOH par rapport au groupement POOMe et POPh. Les émetteurs ayant des groupements PXZ luminescent dans le bleu-vert : λ_{max} (**18**) = 491 nm et λ_{max} (**21**) = 475 nm. Le composé **18** ayant une fonction POOH a aussi l'émission la plus décalée vers le rouge. Le pouvoir électroattracteur des différentes fonctions PO semble donc être le suivant : POPh $\approx$ POOMe < POOH.

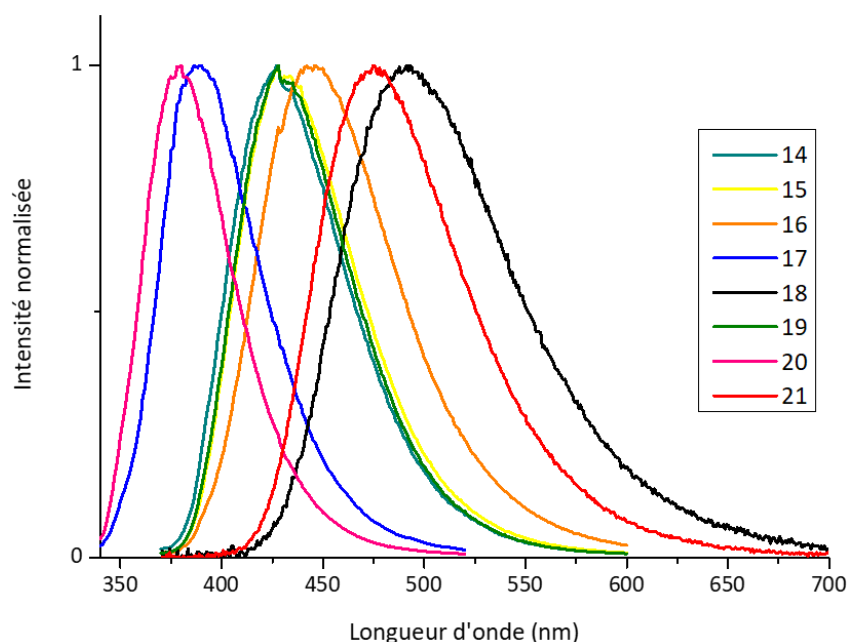


Figure 69 : Spectres d'émission des composés **14**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19**, **20** et **21** dans le toluène.

Les rendements quantiques de photoluminescence en solution de tous les émetteurs sauf **17** et **20** ont été mesurés de manière absolue à l'aide d'une sphère d'intégration. La longueur d'onde

d'excitation choisie a été de 365 nm, cette longueur d'onde est la plus faible disponible avec notre appareillage. Il était donc impossible de mesurer les rendements quantiques de **17** et **20** sur cet appareillage. Les rendements quantiques des émetteurs **17** et **20** ont été mesurés de manière relative en utilisant la sulfate de quinine comme référence (Tableau 5). De plus les rendements quantiques ont été mesurés dans deux conditions différentes, une première mesure a été réalisée en conditions aérée (solvant saturée en oxygène) et une deuxième mesure a été réalisée en conditions inerte (solvant sans oxygène).

Tableau 5 : Propriétés optique des émetteurs **14**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19**, **20** et **21** dans le toluène.

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ém}}$ (nm)	$\Phi_{\text{PL}}(\text{A})$ aéré (%)	$\Phi_{\text{PL}}(\text{A})$ inerte (%)
14	290, 350	31 000, 2 000	427	11	17
15	290, 350	41 000, 3 000	428	11	18
16	290, 350	32 000, 2 000	446	13	30
17	298	26 000	390	46 ^{a)}	53 ^{a)}
18	324, 380	11 000, 3 000	491	11	67
19	290, 350	32 000, 2 000	428	12	20
20	298	24 000	380	47 ^{a)}	53 ^{a)}
21	324, 380	12 000, 3 000	475	7	33

Les propriétés optiques ont été mesurées en solution dans le toluène à une concentration de l'ordre de 10⁻⁵ mol.L⁻¹. a) indique que le rendement quantique a été déterminé par rapport au sulfate de quinine dans une solution aqueuse de H₂SO₄ à 0,1 M et non de manière absolue.

Les solutions mesurées à l'aide de la sphère d'intégration ont été dégazées en faisant buller du diazote dans la cuvette pendant quinze minutes avant d'être mesurées immédiatement. Les solutions mesurées par méthode relative ont été dégazées à l'aide de trois cycles geler-pomper-dégeler consécutifs.

Les composés **14**, **15**, **16**, **18**, **19** et **21** ont des rendements quantiques similaires, de 7 à 13%, en conditions aérées, tandis que les composés **17** et **20** ont des rendements quantiques plus élevés, 46 et 47% respectivement. Cette différence tient à la nature des transitions impliquée dans la

fluorescence : la luminescence des composés **17** et **20** semblent provenir d'une transition de type $\pi-\pi^*$ permise par la symétrie et pour les composés **14**, **15**, **16**, **18**, **19** et **21** la luminescence semble provenir d'une transition, ayant un fort caractère de type transfert de charge, interdite par la symétrie.

En passant des conditions aérées aux conditions inertes, tous les rendements quantiques augmentent. Une augmentation faible à modérée est observée pour les composés **14**, **15**, **17**, **19** et **20** (augmentation inférieure à 100%) et une augmentation très forte pour les composés **16**, **18** et **21** (augmentation supérieure à 100%). Dans le cas du composé **18**, l'augmentation est si forte que le rendement quantique passe de 11 à 67%. Afin de comprendre ces différentes évolutions des études de spectroscopies résolues en temps ont été réalisées.

3.3.3 Déclins de fluorescence des composés **14** à **21**

Les déclins de fluorescences des émetteurs **14** à **21** ont été enregistrés à la fois en milieu aéré et en milieu inerte. Deux comportements distincts ont été enregistrés pour notre série de composés. Pour les composés **14**, **15**, **17**, **19** et **20**, le passage d'un milieu avec à sans oxygène entraîne un allongement du temps de vie de fluorescence. Par exemple, l'émetteur **14** voit son temps de vie passer de $\tau_{\text{Aéré}}(\mathbf{14}) = 7,6$ ns à $\tau_{\text{Inerte}}(\mathbf{14}) = 10,1$ ns (Figure 70). En effet, l'oxygène est connu pour éteindre la fluorescence à travers divers processus facilitant une conversion interne^[167] et/ou un croisement inter-système^[168].

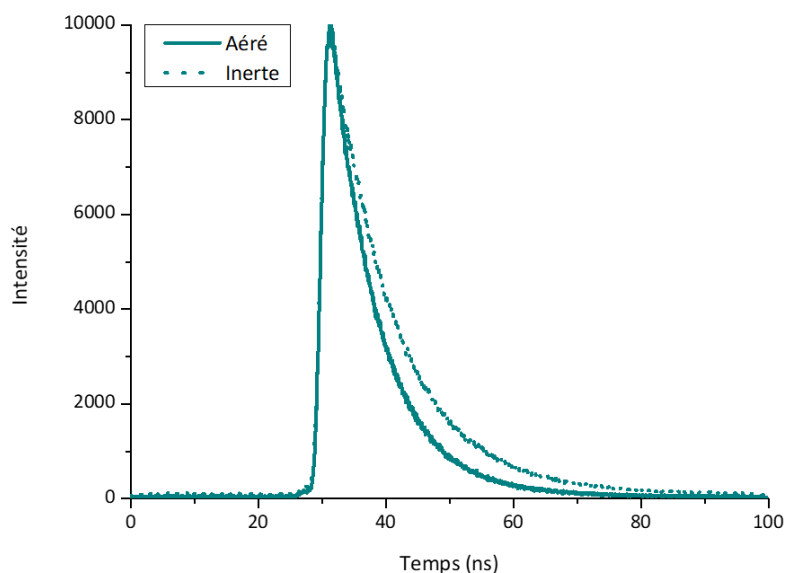


Figure 70 : Déclin de fluorescence de l'émetteur **14** dans le toluène, milieu aéré et milieu inerte.

Les composés **16**, **18** et **21** ont un comportement radicalement différent et leurs déclins de fluorescence sont similaires entre eux. L'émetteur **18**, montre aussi une augmentation de son temps de vie en passant d'un milieu aéré à un milieu inerte : $\tau_{\text{Aéré}}(\mathbf{18}) = 7,9$ ns et $\tau_{\text{Inerte}}(\mathbf{18}) = 10,0$ ns (Figure

71). Cependant, une différence importante provient de la forme du déclin : la ligne de base est complètement faussée car une deuxième composante avec un temps de vie beaucoup plus long que la fenêtre de 100 ns s'est rajoutée. Cette deuxième composante ayant un temps de vie long et étant sensible à l'oxygène semble alors être de la fluorescence retardée. Une autre fenêtre de temps, plus grande, est alors employée pour la détecter (Figure 72).

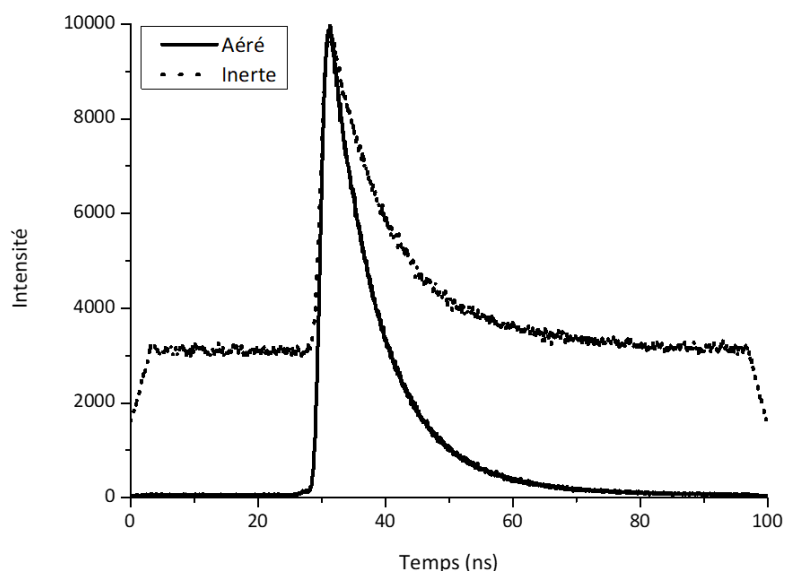


Figure 71 : Déclin de fluorescence de l'émetteur **18** dans le toluène, milieu aéré et milieu inerte.

En utilisant une fenêtre de 50 μ s il est possible d'observer à la fois la fluorescence directe (indice PF pour *prompt fluorescence*) et la fluorescence retardée (indice DF pour *delayed fluorescence*). Il est alors possible d'extraire les temps de vies de fluorescences directe et retardée (τ) et surtout leurs intensités relatives (A) par régression exponentielle : $\tau_{PF}(\mathbf{18}) = 24,8$ ns, $\tau_{DF}(\mathbf{18}) = 12,4$ μ s, $A_{PF} = 14,3\%$ et $A_{DF} = 85,7\%$. Des courbes similaires ont été enregistrées pour les émetteurs **16** et **21**. Finalement, parmi les composés **14** à **21**, trois présentent de la fluorescence retardée : les émetteurs **16**, **18** et **21** (Tableau 6).

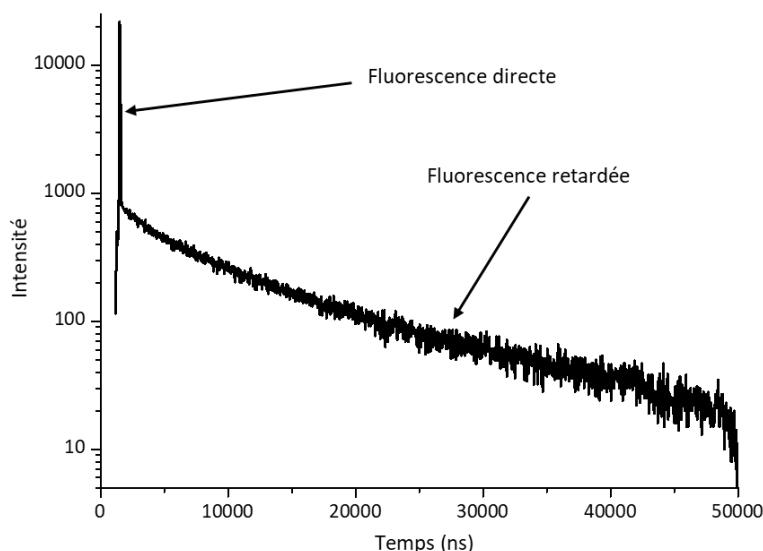


Figure 72 : Déclin de fluorescence retardée de l'émetteur **18** dans le toluène en milieu inerte.

Afin de déterminer si la fluorescence retardée des composés **16**, **18** et **21** peut être qualifiée de TADF, il est nécessaire d'étudier la dépendance vis-à-vis de la température de la fluorescence retardée et de mesurer le ΔE_{ST} . En effet, il existe 2 types de fluorescence retardée : la fluorescence retardée de type éosine (E-type Delayed Fluorescence) ou TADF et la fluorescence retardée de type pyrène (P-type Delayed Fluorescence). La fluorescence retardée de type éosine est caractérisée par un ΔE_{ST} faible et est activée thermiquement, en réduisant la température le processus de fluorescence retardée diminue : le rapport A_{PF}/A_{DF} augmente et/ou le temps de vie τ_{DF} augmente. La fluorescence retardée de type pyrène fait suite à un processus d'annihilation triplet-triplet peuplant un état S_1 émissif. La fluorescence retardée de type P se produit avec des composés ayant un ΔE_{ST} grand et n'est pas directement impactée par la température.^[36]

Des mesures de spectroscopies résolues en temps dans le toluène à 77K et 298K ont été réalisées (Figure 73). Pour l'émetteur **16**, la dépendance vis-à-vis de la température est faible mais bien présente : $\tau_{DF-77K}(\mathbf{16}) = 1,5 \mu s$ et $\tau_{DF-298K}(\mathbf{16}) = 1,1 \mu s$. Pour les émetteurs **18** et **21** cette dépendance vis-à-vis de la température est bien plus marquée : $\tau_{DF-77K}(\mathbf{18}) = 2,3 \mu s$, $\tau_{DF-298K}(\mathbf{18}) = 0,5 \mu s$, $\tau_{DF-77K}(\mathbf{21}) = 12,5 \mu s$ et $\tau_{DF-298K}(\mathbf{21}) = 2,9 \mu s$. Avec ces trois composés, la baisse de la température a pour effet d'augmenter le temps de vie de fluorescence retardée. En effet une température plus faible rend le croisement inter système inverse plus difficile ayant pour conséquence un temps de vie de fluorescence retardée plus long. Les composés **16**, **18** et **21** présentent donc des propriétés de fluorescence retardée activée thermiquement (TADF).

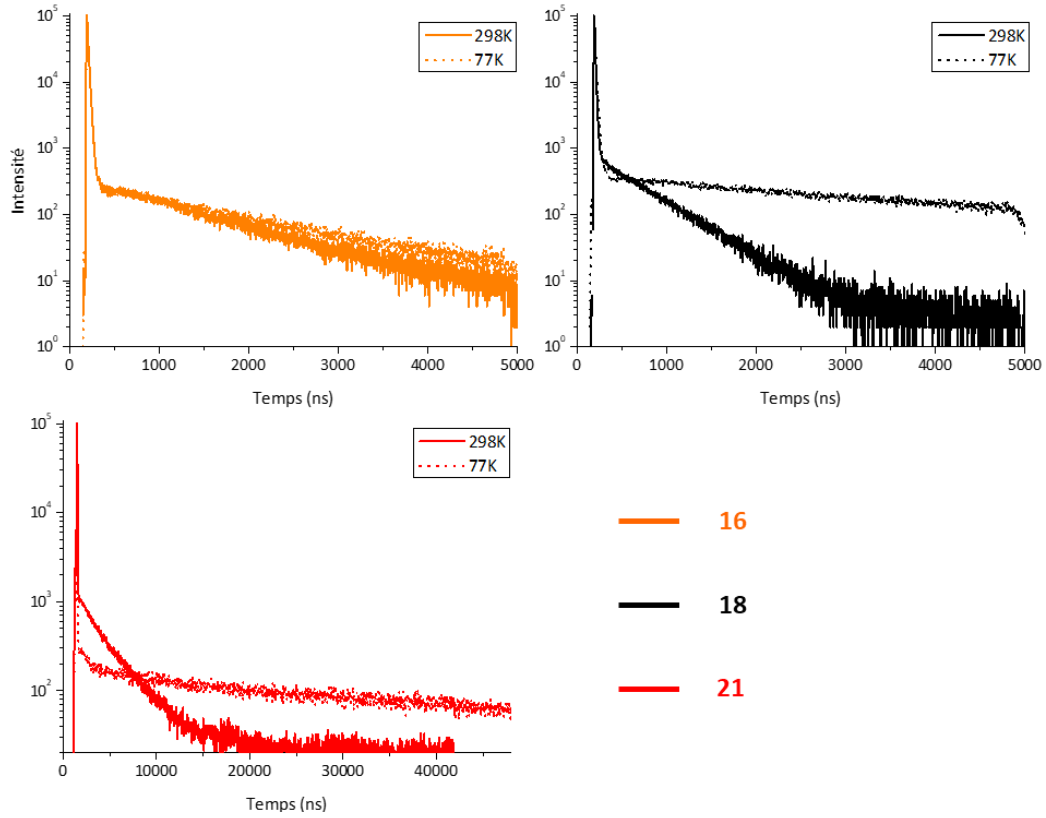


Figure 73 : Déclins de fluorescence retardée des émetteurs **16**, **18** et **21** dans le toluène à 77 et 298K.

En utilisant les valeurs τ_{PF} , τ_{DF} , A_{PF} , A_{DF} et Φ_{PL} extraites des spectres de déclin de fluorescence retardée, il est possible de calculer les constantes suivantes : rendement quantique de fluorescence directe (Φ_{PF}), rendement quantique de fluorescence retardée (Φ_{DF}), constante radiative directe (k_{PF}), constante radiative retardée (k_{DF}), constante de croisement inter-système (k_{ISC}) et constante de croisement inter-système inverse (k_{RISC}). Ces valeurs sont calculées à partir des équations suivantes^[94,169] :

$$\varphi_{PL} = \varphi_{PF} + \varphi_{DF} \quad \varphi_{DF} = \varphi_{PL} \times A_{DF} \quad \varphi_{PF} = \varphi_{PL} \times A_{PF}$$

Les intensités relatives A_{PF} et A_{DF} et le rendement quantique en condition inerte permettent de calculer Φ_{PF} et Φ_{DF} (Tableau 6).

$$k_{PF} = \frac{\varphi_{PF}}{\tau_{PF}} \quad k_{DF} = \frac{\varphi_{DF}}{\tau_{DF}}$$

Ensuite ces valeurs de Φ_{PF} et Φ_{DF} permettent de déterminer les constantes k_{PF} et k_{DF} (Tableau 6).

$$k_{ISC} = \frac{\varphi_{DF} \times k_{DF}}{\varphi_{DF} + \varphi_{PF}} \quad k_{RISC} = \frac{\varphi_{DF} \times k_{DF} \times k_{PF}}{k_{ISC} \times \varphi_{PF}}$$

Et enfin les constantes k_{ISC} et k_{RISC} peuvent être calculées (Tableau 6).

Tableau 6 : Propriétés photophysiques des émetteurs TADF **16**, **18** et **21**.

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ém}}$ (nm)	Φ_{PL} (%)	$\Phi_{\text{PF}}/\Phi_{\text{DF}}$ (%)	τ_{PF} (ns)	τ_{DF} (μs)	k_{PF} ($\times 10^6 \text{ s}^{-1}$)	k_{DF} ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$)	k_{ISC} ($\times 10^6 \text{ s}^{-1}$)	k_{RISC} ($\times 10^4 \text{ s}^{-1}$)
16	446	30	19/11	16,2	2,5	11,7	44,0	4,3	6,9
18	491	67	10/57	24,8	12,4	40,3	46,0	34,3	30,8
21	475	33	3/30	20,9	52,8	1,4	5,7	1,3	6,1

Les propriétés optiques ont été mesurées en solution dans le toluène à une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le calcul de ces valeurs permet d'identifier l'impact considérable sur les propriétés de TADF de l'environnement de l'atome de phosphore. Dans le cas des émetteurs **18** et **21**, fonction POOH et POOMe respectivement, la fonction POOH permet d'obtenir un rendement quantique et des constantes k_{PF} , k_{DF} , k_{ISC} et k_{RISC} plus élevées. De plus, l'émetteur **16** est le seul émetteur possédant des groupements DMAc à montrer des propriétés de TADF et c'est l'émetteur de la série qui possède la fonction POOH. La fonction POOH semble donc plus performante et plus adaptée pour construire des émetteurs TADF que les fonctions POPh et POOMe.

3.3.4 Détermination du ΔE_{ST} des composés **14** à **21**

Pour compléter les caractérisations photophysiques et rationaliser le comportement des émetteurs **14** à **21**, leur ΔE_{ST} est estimé expérimentalement. La différence d'énergie entre les états S_1 et T_1 (ΔE_{ST}) peut être estimée de plusieurs façons. Une manière simple consiste à évaluer l'énergie de l'état S_1 à l'aide du seuil du spectre de fluorescence à température ambiante. Et ensuite d'évaluer l'énergie de l'état T_1 à l'aide du pic du spectre de phosphorescence à 77K (Figure 74).^[170]

Par exemple, dans le cas de l'émetteur **18**, l'énergie de l'état S_1 est obtenu avec le spectre de fluorescence à température ambiante dans le toluène et l'énergie de l'état T_1 est obtenu avec le spectre de phosphorescence à 77K dans le toluène (Figure 74). Le spectre de phosphorescence est obtenu en mesurant la luminescence du composé après un retard de 290 ms permettant ainsi de s'affranchir de la fluorescence. On obtient alors $S_1(\mathbf{18}) = 2,88 \text{ eV}$ et $T_1(\mathbf{18}) = 2,73 \text{ eV}$, ce qui nous donne $\Delta E_{\text{ST}}(\mathbf{18}) = 0,15 \text{ eV}$ une valeur faible rendant possible le phénomène de fluorescence retardée.

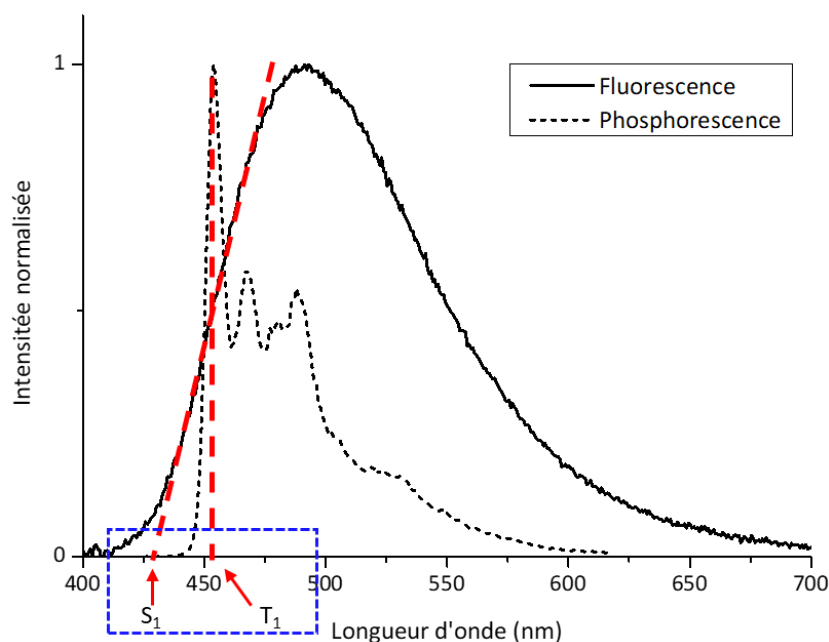


Figure 74 : Spectre de fluorescence et de phosphorescence de **18** dans le toluène et estimation de ses niveaux S_1 et T_1 .

L'estimation des valeurs de ΔE_{ST} des émetteurs **14** à **21** permet de mieux comprendre pourquoi certains émetteurs sont TADF et d'autres non (Tableau 7). Les émetteurs **17** et **20** ne présentent pas de bande de transfert de charge en absorption et possèdent un ΔE_{ST} très grand (0,55 et 0,61 eV respectivement). Les couples Donneur-Accepteur $tBu_2Cbz-POOH$ et $tBu_2Cbz-POOMe$ ne sont donc pas suffisamment électroniquement « forts » pour induire des propriétés de TADF. Les émetteurs **18** et **21** présentent des bandes de transfert de charge en absorption et possèdent un ΔE_{ST} faible (0,15 et 0,20 eV respectivement). Le groupement PXZ est le plus donneur de la série et les deux émetteurs sont TADF. On note aussi que l'effet électroattracteur de la fonction $POOH$, plus fort que celui de la fonction $POOMe$, permet d'obtenir un ΔE_{ST} plus faible. Par conséquent l'émetteur **18** est plus efficace que l'émetteur **21** : ses constantes k_{PF} , k_{DF} , k_{ISC} (30 fois supérieures) et k_{RISC} (6 fois supérieures) sont bien plus élevées et son τ_{DF} est plus faible. Les émetteurs **14**, **15**, **16** et **19**, composés de groupements DMAC présentent des bandes de transfert de charge en absorption et possèdent les ΔE_{ST} les plus faibles de la série (0,12, 0,09, 0,03 et 0,09 eV respectivement). Cependant, malgré ces faibles valeurs de ΔE_{ST} , seul l'émetteur **16** dispose de propriétés de TADF. De plus, les constantes k_{PF} , k_{DF} , k_{ISC} et k_{RISC} de **16** sont faibles et indiquent que le processus de TADF est très peu efficace. Cette propriété de TADF peu efficace est obtenue avec la fonction $POOH$, fonction qui permet d'obtenir un croisement inter système trente fois plus efficace qu'avec une fonction $POOMe$. Pour les émetteurs **14**, **15** et **19**, les fonctions $POOMe$ et $POPh$ induisent très certainement un croisement inter système trop peu efficace et donc l'impossibilité d'obtenir de la fluorescence retardée, et ce malgré un ΔE_{ST} faible.

Tableau 7 : Temps de vie de fluorescence et fluorescence retardée des émetteurs **14**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19**, **20** et **21** dans le toluène.

	14	15	16	17	18	19	20	21
τ_{PF} (ns)	7,5	10,0	16,2	4,7	24,8	8,7	4,0	20,9
τ_{DF} (μ s)	-	-	2,5	-	12,4	-	-	52,8
E(S ₁) (eV)	3,24	3,21	3,15	3,52	2,88	3,21	3,59	2,94
E(T ₁) (eV)	3,12	3,12	3,12	2,97	2,73	3,12	2,99	2,74
ΔE_{ST} (eV)	0,12	0,09	0,03	0,55	0,15	0,09	0,61	0,20

Les propriétés optiques ont été mesurées en solution dans le toluène à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹.

3.3.5 Propriétés optiques des composés **16**, **17** et **18** en milieu basique

Pour purifier les composés **16**, **17** et **18**, des colonnes chromatographiques sur gel de silice en présence de triéthylamine (Et₃N) ont été utilisées. Les acides phosphiniques (POOH) étaient donc convertis en phosphinate de triéthylammonium (POO⁻,Et₃NH⁺) et un changement de couleur de la fluorescence pouvait être observée. Une étude succincte des propriétés optiques des dérivés phosphinate de triéthylammonium des composés **16**, **17** et **18** a été réalisée. Les mesures ont été réalisées en solution en dissolvant les composés **16**, **17** et **18** dans une solution de triéthylamine dans le toluène (1% en volume).

En milieu basique les spectres d'absorption des émetteurs **16**, **17** et **18** changent de manière notable (Figure 75). Pour l'émetteur **16**, la bande large attribuée aux transitions centrées sur le groupement DMAc n'est pas modifiée, en revanche la bande liée au transfert de charge disparaît. Même constat pour le composé **18**, la bande liée aux transitions située sur le groupement PXZ n'est pas modifiée et l'épaule caractéristique du transfert de charge n'apparaît plus. Pour le composé **17**, les bandes ayant des maxima à 298 nm, 334 nm et 345 nm sont conservées mais leurs intensités relatives varient. Une nouvelle bande apparaît entre 310 et 330 nm. La déprotonation du groupement POOH n'a donc pas d'effet électronique sur les groupements arylamines, en revanche les bandes ayant un caractère de transfert de charge ne sont pas conservées.

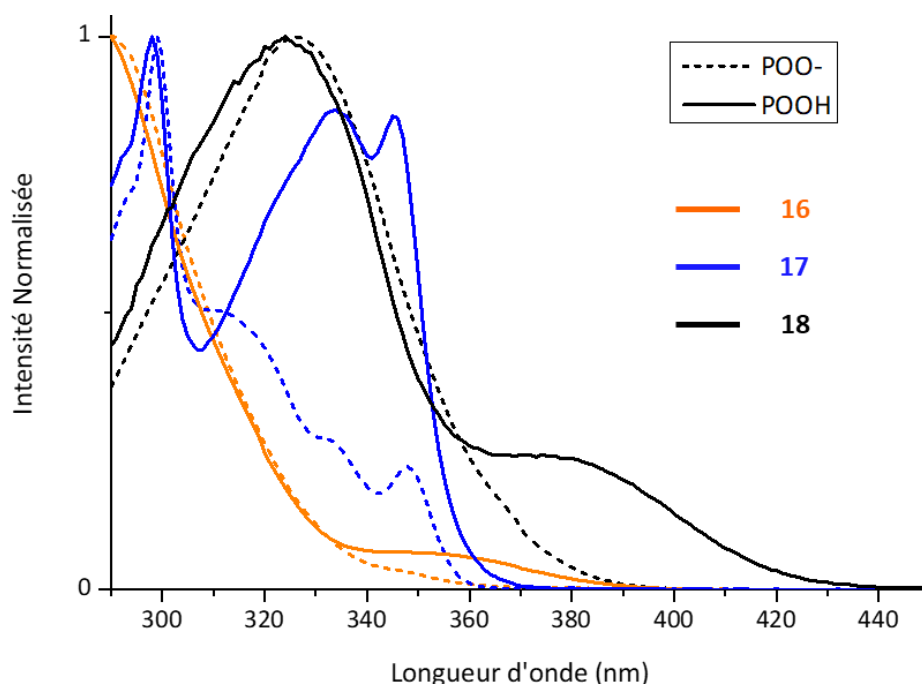


Figure 75 : Spectres d'absorption UV-visible normalisés des composés **16**, **17** et **18** sous forme acide (POOH) et sous forme basique (POO^- , Et_3NH^+) dans le toluène.

Cette modification du spectre d'absorption s'explique simplement : en passant d'une fonction POOH à POO^- , l'effet mésomère de cette fonction chimique s'inverse en passant d'accepteur à donneur d'électrons (figure 76). Il n'est donc plus possible d'observer un transfert de charge au sein de ces molécules. Pour les émetteurs **16** et **18** cette transition ayant un caractère de transfert de charge est responsable des propriétés de fluorescence et fluorescence retardée, les propriétés d'émission de ces émetteurs vont aussi être modifiées en milieu basique.

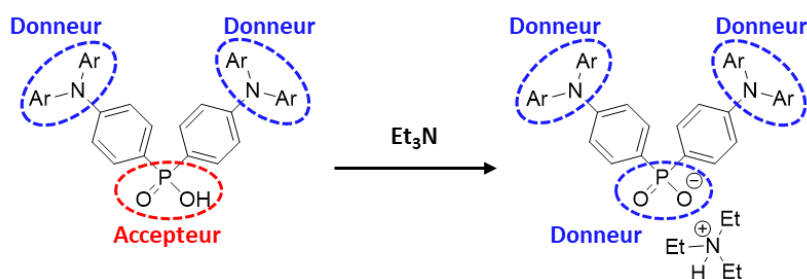


Figure 76 : Modification de la structure électronique des POOH après l'ajout de triéthylamine.

L'émission des émetteurs **16**, **17** et **18** en milieu basique se décale vers le bleu (Figure 77). Pour le composé **16**, le maximum d'émission passe de 446 nm à 402 nm. Pour le composé **17**, le maximum d'émission passe de 390 nm à 355 nm et le spectre d'émission prend une forme plus structurée. Et pour le composé **18**, le maximum d'émission passe de 491 nm à 433 nm. Ce décalage de l'émission vers le bleu s'explique par la suppression de la transition ayant un caractère de transfert de charge, en milieu basique l'écart HOMO-LUMO augmente et aussi l'énergie de l'état S_1 .

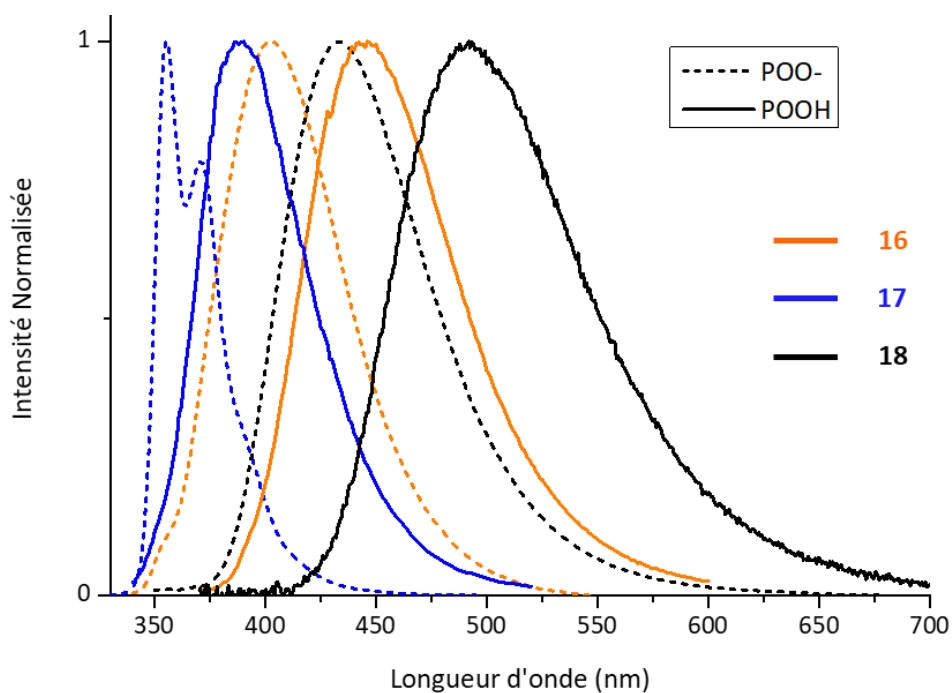


Figure 77 : Spectres d'émission normalisés des composés **16**, **17** et **18** sous forme acide (POOH) et sous forme basique (POO⁻, Et₃NH⁺) dans le toluène.

Le rendement quantique des émetteurs **16**, **17** et **18** est aussi affecté. Les rendements quantiques de **18** en milieu aéré et inerte ont été mesurés : ils sont de 6 et 7% respectivement, contre 11 et 67% respectivement dans une solution de toluène pur. L'émission est donc plus faible et très peu sensible à l'oxygène en milieu basique.

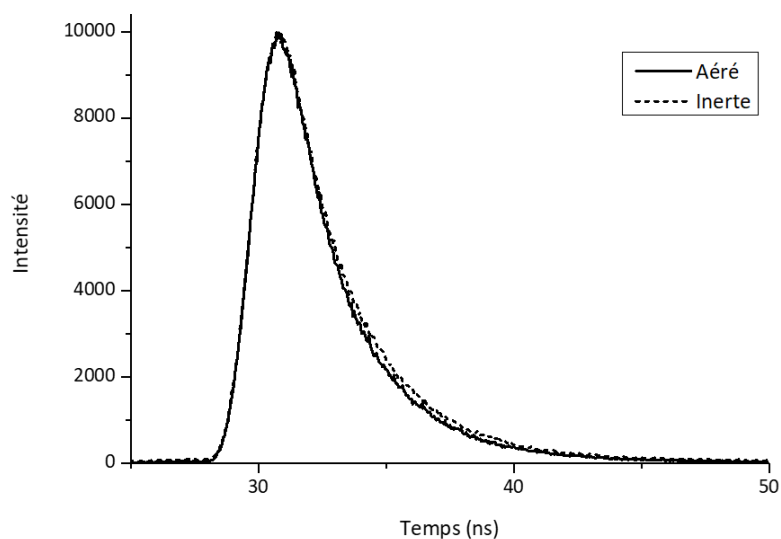


Figure 78 : Déclin de fluorescence de l'émetteur **18** dans une solution d'Et₃N à 1% dans le toluène, milieu aéré et milieu inerte.

Des mesures de déclins de fluorescences de l'émetteur **18** ont été effectués pour identifier l'origine de cette sensibilité à l'oxygène (Figure 78) : l'absence d'oxygène allonge très légèrement le temps de vie fluorescence $\tau_{\text{Aéré}}(\mathbf{18_POO}^-) = 2,4 \text{ ns}$ et $\tau_{\text{Inerte}}(\mathbf{18_POO}^-) = 2,5 \text{ ns}$, et aucune nouvelle composante

ayant un temps de vie long n'apparaît. L'émetteur **18** perd donc ses propriétés TADF en milieu basique, le même comportement est observé pour **16**.

3.3.6 Propriétés rédox des composés **14**, **15**, **19**, **20** et **21**

Les propriétés redox des composés **14**, **15**, **19**, **20** et **21** ont été étudiées par voltamétrie cyclique en solution dans le DCM à 10^{-3} mol.L⁻¹ (Tableau 8). Les mesures ont été effectuées en utilisant une solution de tétrabutylammonium hexafluorophosphate à une concentration de 0,2 mol.L⁻¹ dans le DCM, une électrode de travail statique en platine, une électrode de référence au calomel, des vitesses de balayages de 100 mV.s⁻¹. Les potentiels sont donnés par rapport à une référence interne, le ferrocène (FeCp₂). Les composés **16**, **17** et **18** n'ont pas été étudiés, leurs fonction POOH réduisant fortement leur solubilité il n'a pas été possible de les mesurer. De plus, seules les vagues d'oxydation des composés **14**, **15**, **19**, **20** et **21** ont pu être enregistrées (Tableau 8), leur potentiel de réduction étant très haut, même dans le THF il n'a pas été possible d'observer leur vague de réduction.

Tableau 8 : Propriétés électrochimique des composés **14**, **15**, **19**, **20** et **21**.

	E ⁰ _{ox} (V)	E ^{seuil} _{ox} (V)	E ₀₋₀ (eV)	HOMO (eV)*	LUMO (eV)**
14	+0,55	+0,51	3,31	-5,31	-2,00
15	+0,55	+0,51	3,27	-5,31	-2,04
19	+0,55	+0,50	3,27	-5,30	-2,03
20	+0,83 ^{a)}	+0,75	3,52	-5,55	-2,03
21	+0,36 ^{a)}	+0,29	3,00	-5,09	-2,09

La voltamétrie cyclique des composés a été mesurée dans le DCM avec une concentration de 1.10^{-3} M avec 0,2 M de nBu₄PF₆, une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ et une électrode de platine. Le potentiel est donné par rapport à une référence interne, le ferrocène (FeCp₂^{+/0}). * HOMO (eV) = - E_{seuil}^{ox} - 4,8 ** LUMO (eV) = HOMO + E₀₋₀. ^[141] a) processus réversible.

Les composés **14**, **15** et **19** possèdent des propriétés extrêmement similaires en oxydation car ils partagent le même groupement donneur d'électrons (DMAc) : E⁰_{ox}(**14**) = E⁰_{ox}(**15**) = E⁰_{ox}(**19**) = +0,55 V. Ce processus d'oxydation est non-réversible et adopte une forme assez particulière typique de ce groupement DMAc (Figure 79). La même courbe d'oxydation est observée pour de nombreux émetteurs TADF portant une fonction DMAc, cependant l'origine de ce comportement n'a pas été explicité.^[171-173] Les composés **14** et **19** ont un spectre très proche de **15**. Le composé **20** possède une vague d'oxydation réversible située sur le groupement tBu₂Cbz, son potentiel d'oxydation est le plus élevé de la série : E⁰_{ox}(**20**) = +0,83 V (Figure 79). Le composé **21** possède une vague d'oxydation réversible située sur le groupement PXZ, son potentiel d'oxydation est le plus faible de la série : E⁰_{ox}(**21**) = +0,36 V (Figure 79). A l'aide de la valeur E^{seuil} en oxydation le niveau énergétique de la HOMO a été estimé pour les composés **14**, **15**, **19**, **20** et **21**.

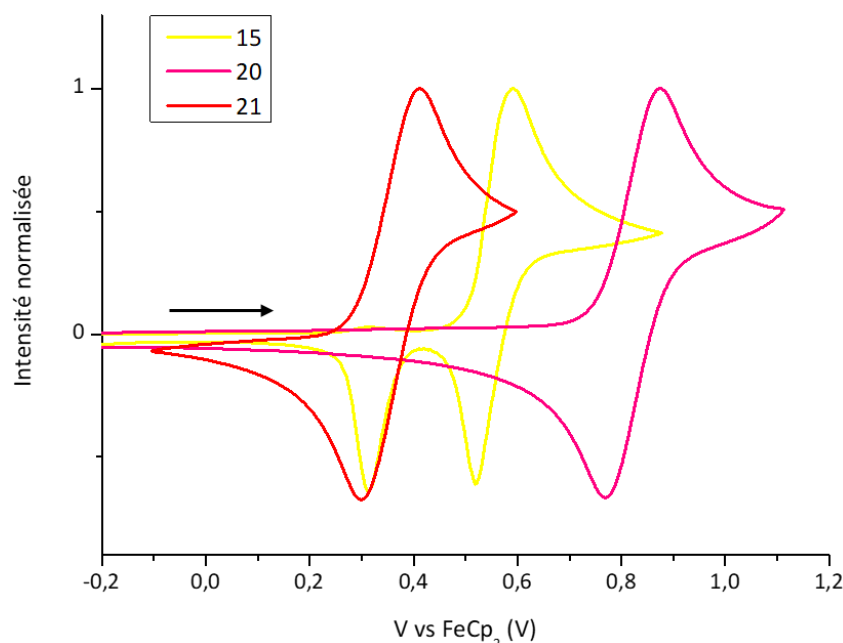


Figure 79 : Voltamétries cycliques des composés **15**, **20** et **21** mesurées dans le DCM avec une concentration de 1.10^{-3} M avec 0,2 M de nBu_4PF_6 , une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} et une électrode de platine. Le potentiel est donné par rapport à une référence interne, le ferrocène ($FeCp_2^{+/0}$). Le sens de balayage est indiqué par la flèche sur le graphe.

Le processus de réduction n'étant pas accessible, le niveau de la LUMO a été estimé différemment : il a été approximé en utilisant la valeur de la HOMO, déterminée à l'aide de la voltamétrie cyclique, et le E_{0-0} obtenu à l'intersection des courbes d'absorbance et d'émission et donnant approximativement l'écart HOMO-LUMO (Tableau 8). Les valeurs de LUMO obtenues sont d'environ -2,0 eV, une valeur haute en énergie expliquant son accès difficile par voltamétrie cyclique. De plus, les valeurs de LUMO sont similaires pour les fonctions POOH et POOMe, un comportement attendu au vu des propriétés photophysiques.

3.4 Dispositifs OLED

Afin d'envisager la possibilité d'utiliser les composés **14** à **21** comme émetteurs dans des dispositifs OLED, des mesures de stabilité thermique ont été effectuées au préalable à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (TGA) (Tableau 9). La TGA révèle que les composés **14** à **21** possèdent une bonne stabilité thermique, la T_{d10} la plus faible est obtenue pour le composé **16** : $T_{d10}(\mathbf{16}) = 288^\circ\text{C}$. Les valeurs de décomposition thermique à 10% (T_{d10}) de ces composés semblent donc assez hautes pour pouvoir être utilisés dans des OLEDs fabriquées par voie sèche.

Tableau 9 : Stabilité thermique des composés **14** à **21**.

	14	15	16	17	18	19	20	21
T_{d10} (°C)	426	402	288	340	293	359	400	377

T_{d10} indique la température à laquelle 10% de la masse est perdue sous atmosphère inerte.

L'environnement de l'atome de phosphore a un impact important sur la stabilité thermique (Figure 80). La fonction POOH est la moins stable thermiquement : la T_{d10} ne dépasse pas les 300°C pour **16** et **18**. Les fonctions POOMe et POPh sont plus stables : les T_{d10} varie de 350 à 400°C pour la première et sont supérieures à 400°C pour la seconde.

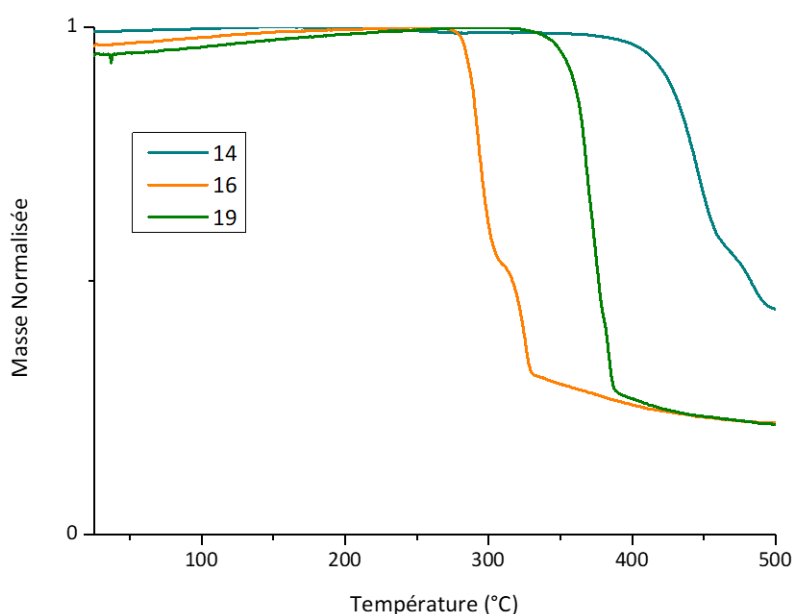


Figure 80 : TGA normalisée des composés **14**, **16** et **19**.

Les émetteurs **14**, **15**, **16**, **18**, **19** et **21** ont été testés comme émetteurs dans des dispositifs OLED dopés et non dopés par Payal Manzhi et Bernard Geffroy à l'Ecole Polytechnique (LPICM, Palaiseau). Les émetteurs **17** et **20** n'ont pas été utilisés car leur maximum d'émission est situé dans l'ultraviolet.

Les niveaux d'énergies des orbitales frontières des émetteurs **14**, **15**, **16**, **18**, **19** et **21** ont pu être estimés à l'aide des mesures de voltamétrie cyclique. Ceci a permis de trouver une architecture OLED adaptée aux composés (Figure 81) : la configuration choisie pour les OLEDs non dopées est ITO/CuPc (10 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/ **14**, **15**, **16**, **18**, **19** ou **21** (20 nm)/TPBi (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) et celle des OLEDs dopées est ITO/CuPc (10 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/ **14**, **15**, **16**, **18**, **19** ou **21** + DPEPO (20 nm)/TPBi (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). Le CuPc est utilisé comme HIL, le NPB comme HTL, le TCTA comme HTL, le DPEPO comme matrice et le TPBi comme ETL.

Plusieurs taux de dopage ont été réalisés et seules les meilleures performances ont été reportées (Tableau 10).

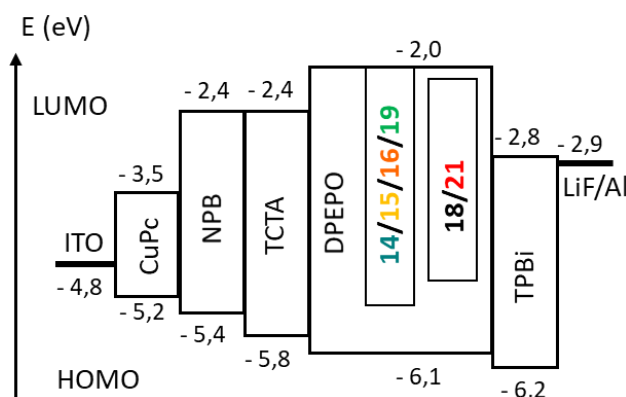


Figure 81 : Architecture des OLEDs fabriquées avec les émetteurs 14, 15, 16, 18, 19 et 21.

Les émetteurs 14, 15, 18, 19 et 21 se sont finalement montrés peu stables lors du processus d'évaporation sous vide : à chaque nouvelle évaporation les creusets devaient être chauffés à des températures de plus en plus élevées pour permettre l'évaporation des composés. Certains composés (par exemple 18) étaient même complètement dégradés après seulement 3 évaporations sous vide. Le composé 16 était même impossible à déposer sous vide, il se dégradait avant même sa température de sublimation. Malgré une stabilité thermique élevée des six émetteurs ($T_{d10} \geq 288$ °C), une réaction de dégradation a lieu lors d'un chauffage ($T \approx 200$ °C) sous vide.

Tableau 10 : Performances des dispositifs contenant les émetteurs 14, 15, 16, 18, 19 et 21.

Emetteur	Dopage (%)	V_s (V)	CIE (x ; y)	EQE ^b (%)	Brillance maximale (cd.m ⁻²) (mA.cm ⁻²)
14	100	3,3	0,20 ; 0,22	0,8	346 (120)
15	10	3,7	0,21 ; 0,23	0,4	47 (30)
16	Dégradation lors de l'évaporation				
18	16	2,7	0,30 ; 0,50	1,9	912 (40)
19	100	3,0	0,20 ; 0,22	1,1	551 (120)
21	9	3,3	0,26 ; 0,47	1,7	832 (40)

Les performances des dispositifs utilisant les émetteurs 14, 15 et 19 sont très faibles (groupement DMAc), l'EQE_{MAX} étant inférieure ou égale à 1,1% (Tableau 10). Les meilleures performances ont été obtenues avec une OLED non dopée pour 14 et 19 et avec une OLED dopée pour 15. Les OLEDs non dopées possèdent des brillances maximales plus élevées car elles résistent à une densité courant plus forte (120 mA cm⁻² pour 14 et 19 contre seulement 30 mA cm⁻² pour 15). Une densité de courant maximale aussi faible pour l'OLED dopée indique que potentiellement la balance de transport de charge au sein du dispositif est peu équilibrée : très rapidement une couche se sature en excitons et

la diode se dégrade. Enfin, que les OLEDs soient dopées ou non la couleur (bleu clair) de l'électroluminescence est similaire pour les trois dispositifs ($0,20 < x < 0,21$; $0,22 < y < 0,23$).

Les performances des dispositifs utilisant les émetteurs **18** et **21** sont un peu plus élevées (groupement PXZ), mais restent néanmoins faibles : $EQE_{MAX}(\mathbf{18}) = 1,9\%$ et $EQE_{MAX}(\mathbf{21}) = 1,7\%$ (Tableau 10). L'électroluminescence des deux dispositifs est verte. Les meilleures performances ont été obtenues avec les OLEDs dopées (à 16% pour **18** et 9% pour **21**) et encore une fois la densité de courant maximale est très faible, seulement 40 mA cm^{-2} pour les deux composés. Malgré la faible densité de courant maximale, la brillance maximale obtenu atteint tout de même 800 et 900 cd.m^{-2} pour **21** et **18** respectivement. L'architecture de l'OLED semble encore une fois peu adaptée et nécessiterait d'être optimisée.

3.5 Conclusion et perspectives

Une nouvelle série d'émetteurs organophosphorés ayant comme groupement accepteur des fonctions oxyde de phosphine, phosphinate et acide phosphinique a été synthétisée. Diverses méthodes de synthèse ont été utilisées et notamment une, développée par Botez *et al.*, a permis d'obtenir les dérivés POOH et POOMe sans avoir recours à des halogénophosphines. Au total huit nouveaux composés ont été obtenus, les composés **14** à **21**. Ces huit composés possèdent des propriétés de fluorescence et trois d'entre eux, les émetteurs **16**, **18** et **21**, présentent des propriétés de fluorescence retardée activée par la température (TADF). Les propriétés optiques des émetteurs **14** à **21** ont été étudiées en détail : l'absorption, la fluorescence, les rendements quantiques (en conditions aérées et inertes), la phosphorescence à 77K, les déclins de fluorescences (directe et retardée) et les déclins de fluorescence retardée à 77K ont été enregistrés. L'émetteur **18** a montré des propriétés particulièrement intéressantes pour être utilisé comme émetteur dans une OLED : un rendement quantique élevé $\Phi_{PL} = 67\%$, une fluorescence retardée efficace ($\Phi_{PF}/\Phi_{DF} : 10/57$), un temps de vie de fluorescence retardée relativement court $\tau_{DF} = 12,4 \text{ } \mu\text{s}$, un processus d'oxydation réversible et une stabilité thermique satisfaisante ($Td_{10} = 293 \text{ } ^\circ\text{C}$). De plus, ces travaux ont montré que la modification de l'environnement de l'atome de phosphore (fonctions POOH, POPh, POOMe et $\text{POO}^-\text{NEt}_3^+$) a un impact considérable sur les propriétés optiques de ces émetteurs, et plus particulièrement celle de TADF.

L'insertion de ces émetteurs dans des OLEDs a cependant été difficile. Les émetteurs **14**, **15**, **16**, **18**, **19** et **21** se sont révélées peu stables lors du processus de sublimation, malgré des valeurs Td_{10} relativement haute ($Td_{10} \geq 288 \text{ } ^\circ\text{C}$). De plus, la LUMO, très haute en énergie, des émetteurs **14** à **21**, a

nécessité l'emploi de DPEPO comme matrice. L'architecture OLED choisie pour utiliser le DPEPO comme matrice s'est révélée très peu adaptée et nécessite d'être optimisée.

Les émetteurs **16**, **17** et **18** possèdent une fonction POOH et pourraient donc être greffés sur des oxydes métalliques, comme cela est envisagé pour les composés du chapitre 2 (voir conclusion chapitre 2). Cependant ce type de greffage existe grâce à une interaction entre la surface de l'oxyde métallique et une fonction POO^- (la fonction POOH se déprotonant au contact de l'oxyde métallique qui est généralement basique). Or la conversion de la fonction POOH en POO^- entraîne ici la perte des propriétés TADF. Les expériences de greffages ne sont donc pas envisagées pour ces émetteurs dans un premier temps.

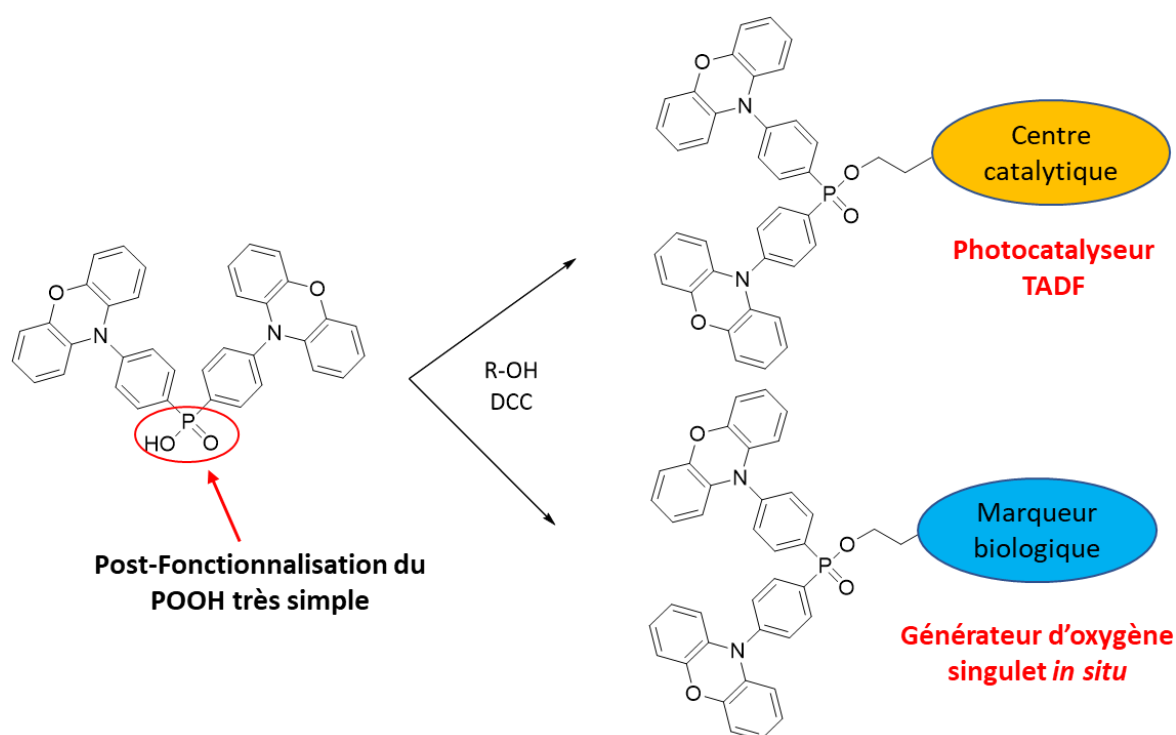


Figure 82 : Post-fonctionnalisation de la molécule **18**, perspectives en photocatalyse et théranostique.

Malgré les faibles performances des dispositifs obtenus cette série d'émetteurs offre de nombreuses perspectives (Figure 82). En effet, la propriété de la TADF n'est pas seulement intéressante pour des applications OLED : cette propriété peut aussi être mise à profit pour d'autres domaines comme la photocatalyse^[174] ou même pour des applications biomédicales^[175].

En photocatalyse le principal avantage est le long temps de vie de l'état excité d'un émetteur TADF, cela permet d'augmenter la probabilité d'un transfert d'énergie vers un centre réactionnel. Pour les applications biomédicales, les émetteurs TADF présentent un intérêt double : les propriétés de fluorescence permettent de réaliser de l'imagerie et le peuplement d'état triplet à l'état excité permet de générer de l'oxygène singulet *in vivo*. L'oxygène singulet est cytotoxique et peut être

généralisé à proximité de cellules cancéreuses et ainsi les détruire. Cette approche simultanée de diagnostique (imagerie par fluorescence) et de thérapie (formation d'oxygène singulet) est qualifiée de théranostique. Dans ce cadre le composé **18** est particulièrement adapté à ces applications : la fonction POOH permet de réaliser une post-fonctionnalisation très aisée sur de nombreux substrats *via* une simple fonction alcool ou phénol.^[164] De plus, après fonctionnalisation la propriété de TADF est conservée, comme pour le composé **21**. En fixant la molécule **18** sur un catalyseur il est possible de former un photocatalyseur TADF. En fixant le composé **18** sur un marqueur biologique spécifique ou même plus simplement, sur un sucre, il est possible de former un agent théranostique.

4. λ^5 -phosphinines : un nouveau luminophore pour les OLEDs ?

4.1 Propriétés optiques des λ^3 - et λ^5 -phosphinines

Une phosphinine est un cycle insaturé à 6 chaînons contenant un atome de phosphore. Du fait de l'hypervalence de l'atome de phosphore, il existe deux types de phosphinines (Figure 83). Les λ^3 - σ^2 -phosphinines présentent un atome de phosphore lié à deux atomes par trois liaisons au total et les λ^5 - σ^4 -phosphinines ont un atome de phosphore lié à quatre atomes par cinq liaisons au total. Ces deux formes ont des propriétés électroniques bien différentes, les λ^3 - σ^2 -phosphinines possèdent un doublet non liant sur l'atome de phosphore et les λ^5 - σ^4 -phosphinines peuvent être considérées comme un ylure de phosphore cyclique où une charge positive se situe sur l'atome de phosphore et une charge négative se trouve sur la structure carbonée. Les phosphinines sont des composés aromatiques, il est possible d'estimer cette aromaticité à l'aide d'outils théoriques comme le NICS(0) (*Nucleus Independent Chemical Shift*). Plus la valeur de NICS(0) est négative et plus le système est aromatique ; plus la valeur de NICS(0) est positive et plus le système est antiaromatique. Par exemple, la valeur du NICS(0) du benzène vaut -11,5.^[176] La valeur du NICS(0) de C_5H_5P est égale à -10,2 montrant que les λ^3 - σ^2 -phosphinines sont aromatiques.^[177,178] La nature zwitterionique des λ^5 - σ^4 -phosphinines réduit grandement leur aromaticité mais elle reste néanmoins présente car la valeur du NICS(0) du $C_5H_5P(C_6H_5)_2$ vaut -2,5.^[179] De plus, la liaison double P-C est polarisée, ce qui rend cette liaison réactive.

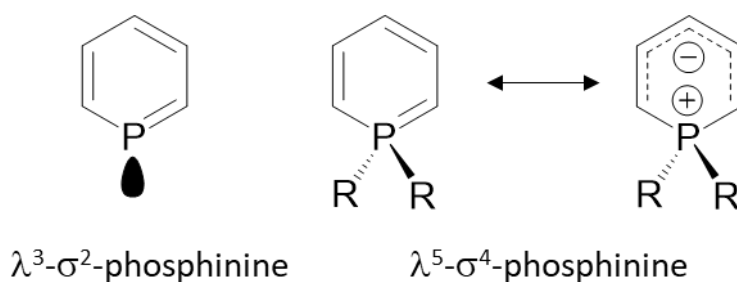


Figure 83 : Structures chimiques des λ^3 - σ^2 -phosphinine et λ^5 - σ^4 -phosphinine.

Ces propriétés électroniques particulières font de ces molécules des espèces plutôt réactives et instables en présence d'air et d'eau. C'est donc assez récemment, en 1966, que la première phosphinine substituée (λ^3 -2,4,6-triphénylphosphinine) a été synthétisée par Märkl *et al.*^[180] Puis, en 1971, la phosphinine C_5H_5P a été synthétisée par Ashe III.^[181] Plusieurs voies de synthèses ont été

développées, parmi elles une des voies les plus utilisées est celle faisant intervenir un ion pyrylium comme intermédiaire (Figure 84). Cette méthode de synthèse a permis de synthétiser une grande variété de phosphinines.^[178] Cette méthode a été employée par Müller *et al.* en 2007 afin d'obtenir une λ^3 -phosphinine, CMP3, substituée par deux groupements thiényles (Figure 84). Le composé CMP3 a été obtenu en substituant l'atome d'oxygène par un atome de phosphore à l'ion pyrylium CMO, en le faisant réagir en présence de tris(triméthylsilylphosphine) (Figure 84). Cet ion pyrylium, CMO, avait été obtenu par la cyclisation de l'arylcétone et de la cétone α - β -insaturée correspondante en présence d'acide fluoroborique dans le diéther (Figure 84). Une λ^5 -phosphinine, CMP5, substituée par deux groupements thiényles, a pu être obtenue après un traitement de CMP3 au méthanol en présence d'acétate de mercure.^[182] Le composé CMP5 se révèle être plus stable en milieu humide et à l'air que le composé CMP3, car le doublet non liant sur le phosphore, très réactif, a laissé la place à deux groupements -OMe.

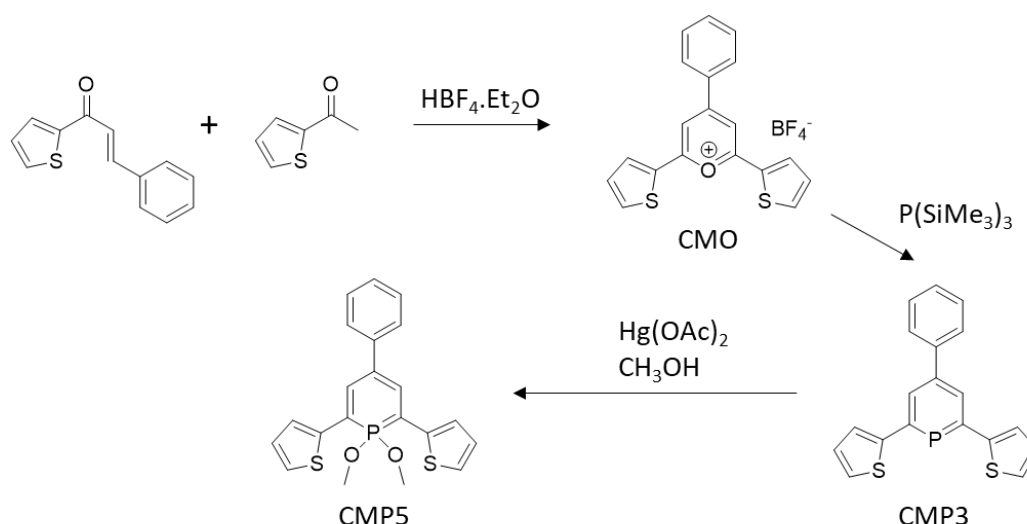


Figure 84 : Voie de synthèse de λ^3 et λ^5 -phosphinines par l'intermédiaire d'un ion pyrylium.

Les trois composés obtenus, CMO, CMP3 et CMP5 sont fluorescents en solution dans le DCM. Les phosphinines étaient déjà connues pour présenter des propriétés de luminescence mais seulement de manière qualitative, aucune étude quantitative (mesures de spectres d'émission et de rendements quantiques) n'avait été réalisée. Müller *et al.* ont réalisé ces mesures de caractérisations optiques poussées sur ces trois composés.^[182] Les composés CMO et CMP5 ont des spectres d'absorption similaires constitués de deux larges bandes d'intensité moyenne, l'absorption de CMO est cependant plus décalée vers le rouge que l'absorption de CMP5 : $\lambda_{\text{abs}}(\text{CMO}) = 492 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{abs}}(\text{CMP5}) = 446 \text{ nm}$. Le composé CMP3 a un spectre d'absorption différent, il possède une bande d'intensité moyenne dans l'UV suivi d'un épaulement de faible intensité à $\lambda_{\text{abs}}(\text{CMP3}) = 391 \text{ nm}$. Le composé CMO présente un maximum d'émission situé à 539 nm et un rendement quantique $\Phi =$

20%. La λ^3 -phosphinine, CMP3, présente une émission extrêmement faible ($\Phi \ll 1\%$) composé de deux pics : $\lambda_{\max 1}(\text{CMP3}) = 448 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max 2}(\text{CMP3}) = 557 \text{ nm}$. La λ^5 -phosphinine, CMP5, présente un maximum d'émission situé à 507 nm et un rendement quantique $\Phi = 20\%$. Des mesures de déclin de luminescence ont été réalisées pour les composés CMO et CMP5, ces mesures révèlent un temps de vie de l'ordre de la nanoseconde. La luminescence a donc été attribuée à de la fluorescence.

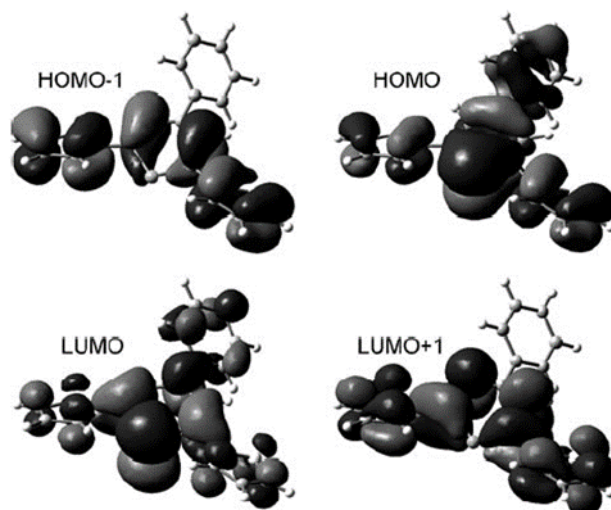


Figure 85 : Représentation des orbitales frontières du composé CMP3.^[182]

Afin de comprendre pourquoi le processus de fluorescence est efficace dans le cas de CMP5 et quasi inexistant dans le cas de CMP3, des calculs TD-DFT ont été réalisés. Les calculs montrent que la transition $S_1 \rightarrow S_0$ est de nature $\pi-\pi^*$ et résulte d'une transition de la HOMO-1 vers la LUMO (Figure 85). Cette transition fait intervenir un changement partiel de la symétrie orbitalaire, ce qui a pour conséquence une transition partiellement interdite. Pour CMP3, la transition $S_1 \rightarrow S_0$, partiellement interdite, explique la faible fluorescence de ce composé.^[182]

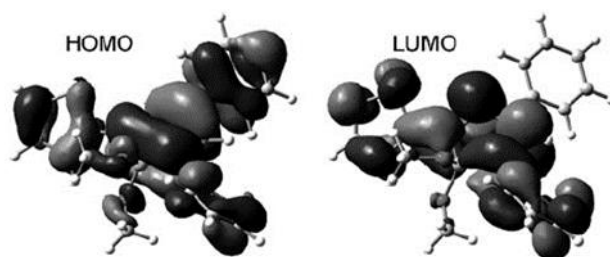


Figure 86 : Représentation des orbitales frontières du composé CMP5.^[182]

Dans le cas du composé CMP5, les transitions impliquées dans la fluorescence sont différentes : ici c'est la transition HOMO $\rightarrow$ LUMO qui est responsable de la luminescence. Cette transition s'accompagne d'un changement apparent de parité, un recouvrement entre ces deux orbitales

important et par conséquent la force d'oscillateur calculée est élevée : cette transition est donc fortement permise par la symétrie (Figure 86).^[182]

Les λ^5 -phosphinines semblent donc montrer de bien meilleurs atouts que les λ^3 -phosphinines pour présenter des propriétés de fluorescence, grâce à une meilleure stabilité et des transitions responsables de l'émission permises par la symétrie. Cependant, dans certains cas les λ^3 -phosphinines peuvent aussi présenter une fluorescence très efficace.

Nagahora *et al.* ont développé en 2018 une nouvelle réaction permettant d'obtenir de nouvelles λ^3 -phosphinines portant des groupements arylamines (Figure 87). Pour ce faire, ils ont utilisé une réaction d'amination de Buchwald-Hartwig catalysée par un complexe de nickel dinucléaire.^[183] Les λ^3 -phosphinines obtenues par cette méthode montrent toutes une stabilité remarquable pour ce type de composés : les molécules sont toutes stables en conditions atmosphériques et sont purifiées par colonne chromatographique sur gel de silice à l'air. Les composés présentent des propriétés de fluorescence, dans une gamme allant de 478 nm à 592 nm, bien supérieures à CMP3 (Figure 84) avec des rendements quantiques compris entre 1% et 54%.

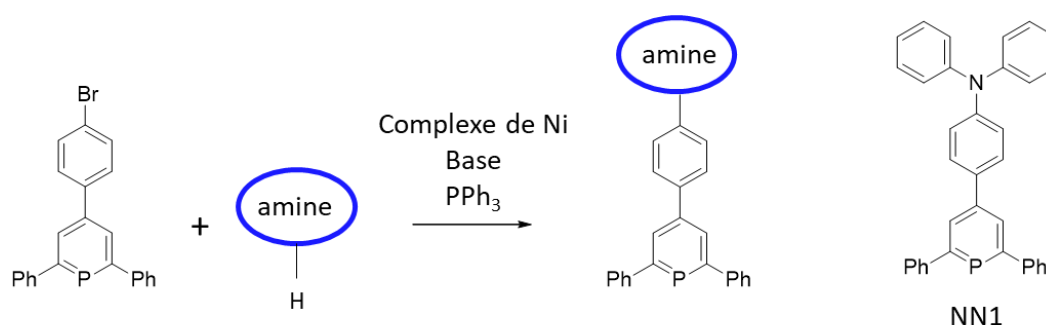


Figure 87 : Amination de λ^3 -phosphinines développées par Nagahora *et al.*, structure moléculaire de NN1.

Par exemple, un des composés de la série, le NN1 (Figure 87), possède un maximum d'émission à 513 nm et un rendement quantique $\Phi = 40\%$ en solution dans le DCM. Les différences de stabilité et de fluorescence entre CMP3 et NN1 s'expliquent à l'aide de calculs de TD-DFT et du diagramme orbitalaire de NN1 (Figure 88). L'insertion d'un groupement triphénylamine en *para* de la phosphinine a un impact majeur sur ses propriétés électroniques. La HOMO auparavant située majoritairement sur l'atome de phosphore et le cycle phosphinine est maintenant située sur le groupement triphénylamine et très faiblement sur l'atome de phosphore (Figure 88). Cette modification a lieu car le niveau énergétique de la HOMO de la triphénylamine est bien supérieur à celui de la diphenylphosphine. La HOMO du composé NN1 est une orbitale de type π située sur la partie arylamine et la LUMO est une orbitale π^* située sur la partie 2,6-diphenylphosphinine. Les calculs TD-DFT révèlent que la transition responsable de l'émission est une transition HOMO $\rightarrow$

LUMO. C'est une transition de type $\pi-\pi^*$, permise par la symétrie, ayant une grande force d'oscillateur qui est responsable de l'émission de NN1. L'insertion d'un groupement donneur fort ($E_{\text{HOMO}} > E_{\text{HOMO}}(\text{2,6-diphénylphosphinine})$) sur la λ^3 -phosphinine en *para* modifie grandement les niveaux énergétiques des orbitales frontières et rend le processus de fluorescence beaucoup plus efficace. La réactivité du composé change aussi drastiquement, la contribution l'atome de phosphore dans la HOMO devient quasi nulle. L'atome de phosphore devient ainsi beaucoup moins réactif, expliquant la possibilité de manipuler NN1 sans précaution particulière.

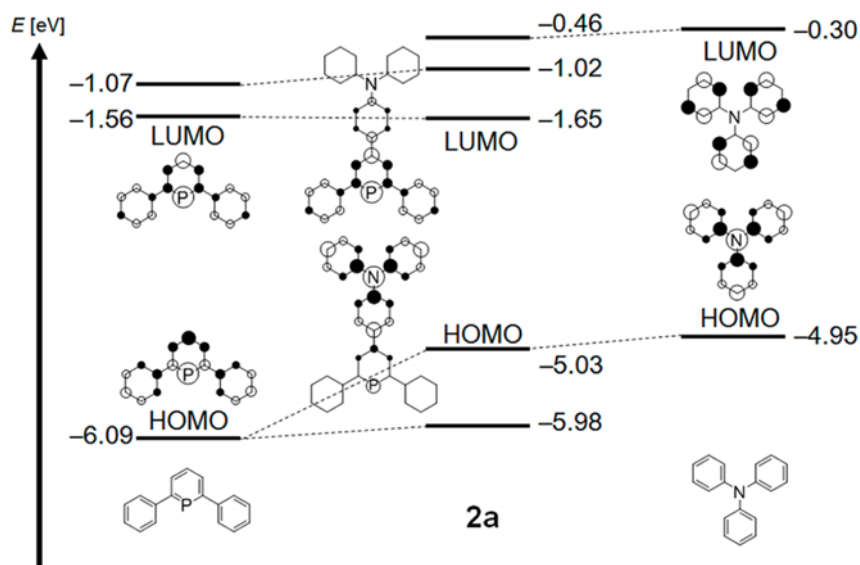


Figure 88 : Diagramme des orbitales frontières de NN1.^[183]

Le développement de la chimie des λ^3 - et λ^5 -phosphinines par le groupe de Christian Müller depuis les années 2010 a permis d'aboutir en 2020 à la synthèse d'une nouvelle série d'émetteurs à base de λ^5 -phosphinines (Figure 89). Et pour la première fois une de ces phosphinines, CM10 (Figure 89), a été utilisée comme émetteur dans une OLED. Ce travail a été réalisé en collaboration avec, notre équipe à Rennes (pour les mesures photophysiques et rédox) et nos partenaires de l'Ecole Polytechnique (pour l'intégration dans le dispositif OLED).^[184] Toutes les molécules synthétisées émettent dans le bleu ($452 \text{ nm} < \lambda_{\text{MAX}} < 482 \text{ nm}$) en solution dans le DCM. Ces composés présentent tous une bonne stabilité thermique car leurs T_{d_5} sont comprises entre 240°C et 271°C . L'étude des propriétés électrochimiques de ces molécules a révélé que leur processus d'oxydation est parfaitement réversible. Le composé CM10 présente le rendement quantique de fluorescence le plus élevé de la série ($\Phi = 42\%$) et un $\lambda_{\text{MAX}} = 465 \text{ nm}$. C'est grâce à ces propriétés de fluorescences supérieures que le composé CM10 a été sélectionné pour être intégré dans un dispositif OLED. Une première OLED non dopée a été fabriquée avec CM10 comme émetteur, ce dispositif présente des performances très faibles avec un EQE_{MAX} de seulement 0,04%. Ces mauvaises performances sont

attribuées à la formation d'agrégats dans la couche émissive après la sublimation de CM10. Une autre OLED a été développée en utilisant CM10 comme dopant dans une matrice de DPVBi (Figure 37) et les performances sont largement améliorées : avec un dopage en CM10 à 3%, l' EQE_{MAX} est de 1%, la tension seuil est de 5,0 V et la longueur d'onde d'électroluminescence maximale est $\lambda_{EL} = 474$ nm.

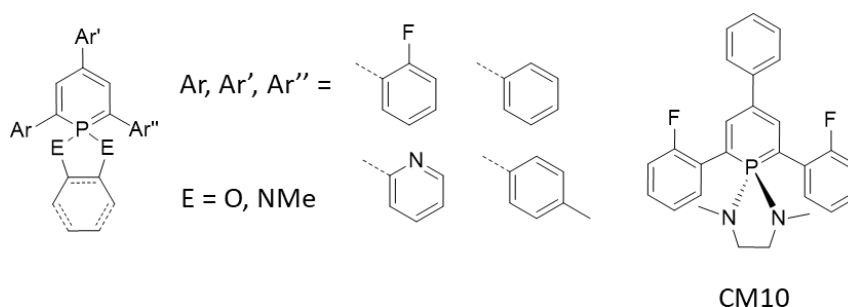


Figure 89 : Structure schématique de la série de λ^5 -phosphinines développée par Pfeifer et al. en 2020.^[184]
Structure moléculaire de CM10.

Ces premiers résultats d'utilisation de λ^5 -phosphinines comme émetteur dans un dispositif OLED sont très encourageants. Une λ^5 -phosphinine luminescente et stable a pu être synthétisée et utilisée comme émetteur dans une OLED avec succès. La découverte de nouvelles molécules à base λ^5 -phosphinines ayant de meilleures propriétés optiques permettrait de développer des OLEDs encore plus efficaces.

En 2018, Hashimoto *et al.* découvrent (par hasard !) et isolent une nouvelle λ^5 -phosphinine, la 2,6-dicyano-1,1-diphényl- $\lambda^5\sigma^4$ -phosphinine ou DCNP (Figure 90). Après un travail fastidieux, ils parviennent à développer une voie de synthèse efficace pour DCNP (Figure 90), à post-fonctionnaliser ce DCNP de nombreuses manières en position *para* et à caractériser les remarquables propriétés d'émission du DCNP et de ses dérivés post-fonctionnalisés (Figure 96).^[179]

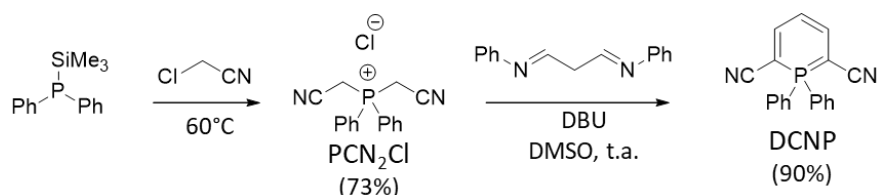


Figure 90 : Voie de synthèse développée par Hashimoto et al. menant au DCNP.

La synthèse du DCNP se réalise en deux étapes à partir de la diphenyl(triméthylsilyl)phosphine (Figure 90). Celle-ci est mise à réagir avec le chloroacétonitrile pour former le PCN₂Cl (chlorure de bis(méthylcyano)phosphonium) avec un rendement de 73%. Le PCN₂Cl est ensuite mis en présence de *N,N'*-diphényl-1,3-diiminopropane et d'une base, le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU), pour obtenir le DCNP avec un excellent rendement de 90%. Cette réaction permet d'obtenir la λ^5 -

phosphinine sans passer par une λ^3 -phosphinine comme intermédiaire. Aussi, le DCNP est parfaitement stable chimiquement vis-à-vis de l'air et de l'eau ce qui rend cette molécule manipulable sans précaution particulière. L'absence d'intermédiaire λ^3 -phosphinine et l'excellente stabilité chimique du composé rendent la synthèse de cette phosphinine particulièrement aisée, à l'échelle du gramme, et ne nécessitent pas l'emploi de boîte à gant.

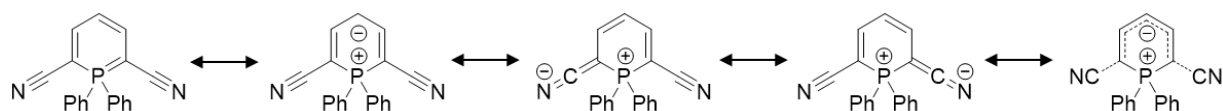


Figure 91 : Formes mésomères du DCNP.

Cette stabilité remarquable pour une λ^5 -phosphinine semble provenir de la présence en positions 2 et 6 d'un groupement électroattracteur. En effet, les λ^5 -phosphinines ont un caractère ylidique marqué et la présence des groupements électroattracteurs permet de délocaliser la charge négative de cette forme mésomère sur tout le système π -conjugué de la molécule (Figure 91). Cette délocalisation plus grande vient augmenter la stabilité de cette forme et du composé en général.

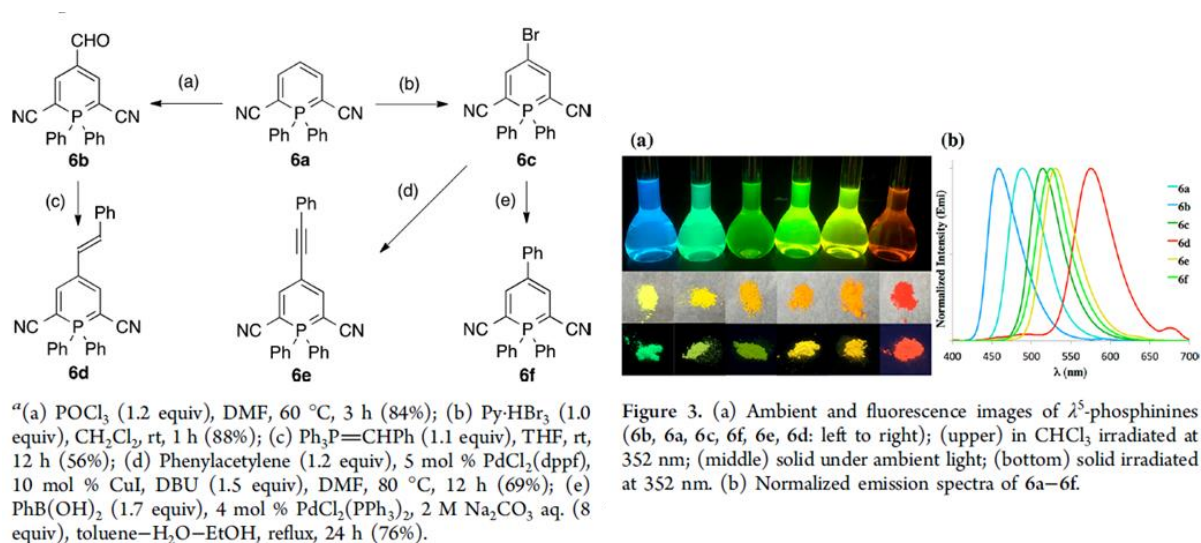


Figure 92 : Multiples post-fonctionnalisations du DCNP en position para et propriétés d'émission de ces dérivés. Figures issues de Hashimoto *et al.*^[179]

Par la suite, Hashimoto *et al.* ont post-fonctionnalisé le DCNP de manières diverses, et en particulier la position 4 ou para (Figure 92). A l'aide de la réaction de Vilsmeier-Haack, il est possible d'obtenir le dérivé formylé (6b) et ensuite d'engager ce dérivé 6b dans une réaction de Wittig pour le convertir en dérivé styrylé (6d). Le DCNP peut aussi être facilement bromé en position 4 à l'aide de tribromure de pyridinium (6c). Le dérivé bromé peut ensuite être engagé dans des réactions de couplages comme le couplage de Sonogashira (dérivé 6e) ou le couplage de Suzuki (dérivé 6f).

De plus, tous ces dérivés présentent une fluorescence intense (Figure 92). Le DCNP en solution dans le chloroforme émet à une longueur d'onde maximale de 491 nm avec un rendement quantique $\Phi = 92\%$. L'insertion de substituant en position *para* permet de modifier la longueur d'onde maximale d'émission. Le dérivé 6b porte un groupement électroattracteur en position 4, sa longueur d'onde d'émission est alors décalée vers le bleu ($\lambda_{\text{MAX}} = 463$ nm). Le dérivé 6d porte un groupement électrodonneur en position 4 et possède un système π -conjugué plus étendu, sa longueur d'onde d'émission est alors décalée vers le rouge ($\lambda_{\text{MAX}} = 581$ nm). La fonctionnalisation du DCNP en position 4 exerce aussi une influence sur le rendement quantique qui va diminuer, mais reste dans de nombreux cas très élevé : $\Phi(6b) = 72\%$, $\Phi(6d) = 13\%$, $\Phi(6e) = 61\%$ et $\Phi(6f) = 75\%$.

Des calculs théoriques (DFT) ont été réalisés sur les différents dérivés obtenus. L'analyse des orbitales frontières, nous montre une particularité très intéressante : lorsque le système π -conjugué du DCNP est agrandi à travers la position *para* de la phosphinine, comme les dérivés 6d-f, la HOMO est délocalisée sur l'ensemble du système π -conjugué et la LUMO reste localisée sur la phosphinine (Figure 93). La présence des deux groupements cyano (électroattracteurs) sur le cycle phosphinine permet de fixer la LUMO sur cette partie de la molécule.

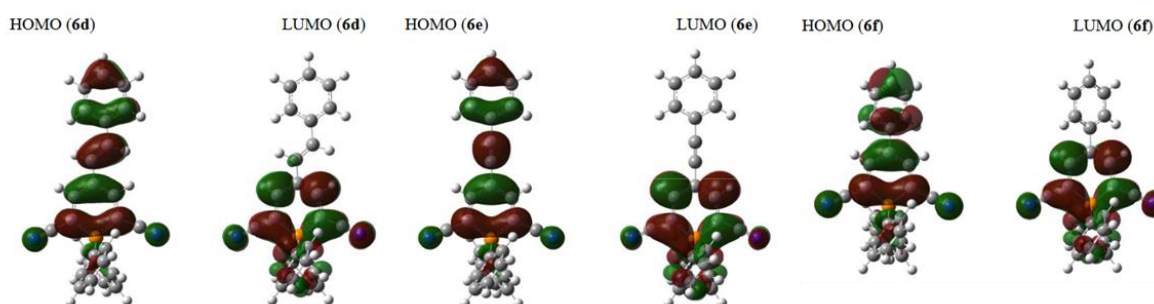


Figure 93 : Modélisation des orbitales frontières (DFT) des dérivés 6d-f. Figures issues de Hashimoto et al.^[179]

Or, comme nous l'avons vu avec les travaux de Nagahora *et al.* en ajoutant une arylamine sur la position *para* d'une λ^3 -phosphinine la HOMO est localisée sur cette arylamine.^[183] Par analogie, en ajoutant une arylamine en position *para* du DCNP, il serait alors possible d'avoir la HOMO localisée sur la partie électrodonneuse et de conserver la localisation de la LUMO sur la phosphinine, appauvrie en électron. Cette architecture serait alors propice à l'apparition de TADF, ce qui permettrait, en combinaison des impressionnantes propriétés de fluorescence du DCNP, d'obtenir de nouveaux émetteurs efficaces pour la technologie OLED et représenterait le premier exemple de phosphinines TADF.

L'objectif dans ce chapitre est la synthèse de λ^5 -phosphinines dérivées du DCNP comportant des groupements fortement électrodonneurs en position 4 sur le cycle phosphinine. Les groupements électrodonneurs choisis sont des amines. Ces amines peuvent être directement

connectées sur le cycle phosphinine par l'atome d'azote, ou alors, séparée du cycle phosphinine par un pont phényle (Figure 94). Dans ce dernier cas, deux modes de conjugaison différents seront étudiés, avec l'amine en *para* ou en *meta* du cycle phosphinine. Le but est de trouver une configuration pouvant aboutir à une λ^5 -phosphinine ayant des propriétés de TADF et ainsi créer de nouveaux émetteurs efficaces pour les OLEDs.

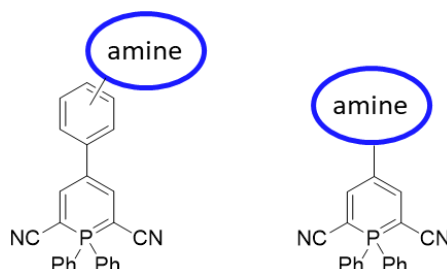


Figure 94 : Structure moléculaire visée dans le chapitre 4.

Il sera donc nécessaire de développer une nouvelle méthode de synthèse pour parvenir à la C-N arylation du DCNP. Les propriétés rédox et optiques de ces nouvelles λ^5 -phosphinines seront aussi caractérisées.

Par ailleurs, en parallèle de mon travail sur cette famille de molécule depuis 2020, d'autres groupes de recherche ont utilisé cette approche novatrice pour préparer des DCNP et ont notamment étudié leur utilisation comme matériaux émissif dans les OLEDs et dans des lasers organiques.^[185]

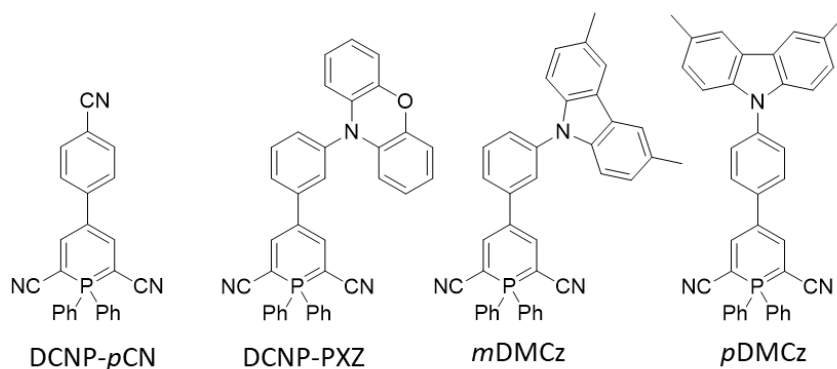


Figure 95 : Exemples de λ^5 -phosphinines développées par Tang et al. et Balijapalli et al. en 2021.

En 2021, Tang *et al.* ont synthétisé les composés DCNP-pCN et DCNP-PXZ et les ont testé comme matériaux émissifs dans des lasers organiques (Figure 95). De plus, ils ont testé le DCNP-pCN comme dopant dans une OLED fluorescente. Le DCNP-pCN, dilué à 1% dans une matrice de BSBCz, possède un rendement quantique de 91% et un $\lambda_{\text{MAX}} = 522$ nm. En utilisant ce système dans une OLED, l'EQE_{MAX} est 2,3% (à 300 mA.cm⁻²), la tension de seuil est de 2,7 V et la brillance maximale est de 36 000 cd.m⁻².^[186]

Plus tard en 2021, le même groupe de recherche a synthétisé une nouvelle série de λ^5 -phosphinines et les ont encore une fois testé comme matériau émissif dans des lasers organiques et comme dopant dans des OLEDs fluorescentes. Parmi cette série, on note la présence de *m*DMCz et *p*DMCz, le premier a aussi été testé comme dopant fluorescent dans une OLED TSF. Les auteurs ont créé une OLED dans laquelle la couche émissive était composée de 1% de *m*DMCz (dopant fluorescent), 20% de 3Cz2DPhCzBN (assistant dopant TADF) et 79% de mCBP (matrice). L'OLED obtenu est alors extrêmement performante : une tension de seuil de 3,0 V, une brillance maximale de 33 000 cd.m⁻², une longueur d'onde maximale d'électroluminescence de 521 nm et un EQE_{MAX} de 18,4%. La perte d'efficacité est faible avec EQE₁₀₀₀ de 15,2%.^[187]

Les émetteurs DCNP-PXZ, *m*DMCz et *p*DMCz (Figure 95) ont une architecture moléculaire qui laissait présager des propriétés de TADF. Ce n'est cependant pas le cas et aucune λ^5 -phosphinine publiée jusqu'ici ne présente de TADF.

4.2 Synthèse

Afin d'obtenir des λ^5 -phosphinines à base de DCNP substituées par des amines deux voies de synthèse vont être privilégiées (Figure 96). La première voie de synthèse aura pour objectif d'insérer un groupement amine *via* un espaceur phényle sur le cycle phosphinine en position 4. Cette voie de synthèse semble plus accessible, car le pont phényle permet d'utiliser un couplage de Suzuki (Figure 96), compatible avec la présence du cycle phosphinine.^[179] Le substrat sera alors le même que pour la première voie de synthèse, c'est-à-dire un dérivé de DCNP halogéné en position 4. La deuxième voie de synthèse aura pour but d'effectuer le couplage C-N directement en position 4 de la phosphinine du DCNP. Cette substitution est envisagée en utilisant C-N arylation métallo-catalysée (couplage de Buchwald-Hartwig ou couplage de type Ullmann) sur un dérivé de DCNP halogéné.

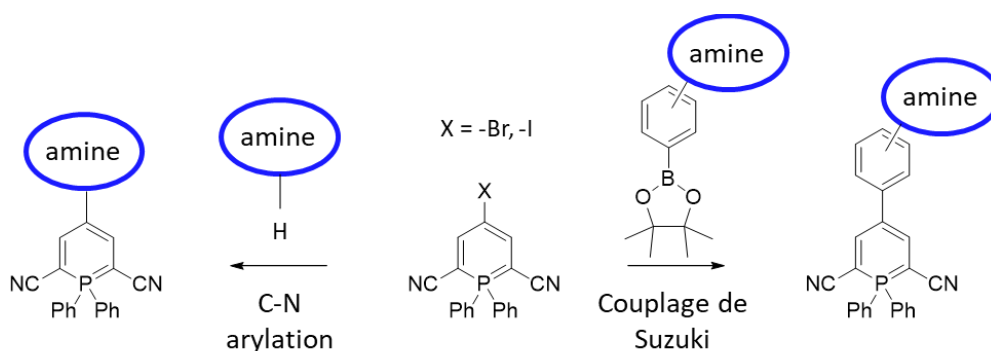


Figure 96 : Stratégies de synthèse pour atteindre les molécules cibles.

L'obtention d'une grande quantité de DCNP est donc nécessaire pour mettre en place ces synthèses. Dans un premier temps, j'ai reproduit la synthèse d'Hashimoto *et al.* avec succès, néanmoins l'utilisation de diphényl(triméthylsilyl)phosphine (Figure 90) comme précurseur s'est révélée problématique. Ce précurseur est onéreux et, de plus, sa synthèse est difficile et fait intervenir des précurseurs réactifs, dangereux et très odorants.^[188] Grâce à l'aide d'un stagiaire dans notre groupe, Thitiporn Sangchai, une nouvelle procédure de synthèse du DCNP a été mise au point à partir d'une solution commerciale de diphénylphosphure de potassium (Figure 97). Avec cette méthode, le sel de bis(méthylcyano)phosphonium est obtenu en faisant réagir le bromoacétonitrile avec le diphénylphosphure de potassium. Cette réaction ne fonctionne pas avec le chloroacétonitrile, c'est donc un sel bromé qui est obtenu (PCN₂Br, Figure 97) et non un sel chloré (PCN₂Cl, Figure 90) comme dans la procédure d'Hashimoto *et al.*. La transformation du PCN₂Br en DCNP est moins efficace qu'avec PCN₂Cl. En changeant le DBU par la pipéridine et en chauffant le milieu réactionnel à 50°C, le rendement obtenu est tout de même de 32%. Cette procédure en apparence moins efficace, nous permet de synthétiser le DCNP en grande quantité (plusieurs grammes), de manière plus simple et plus sécurisée qu'avec le protocole du groupe d'Hayashi.

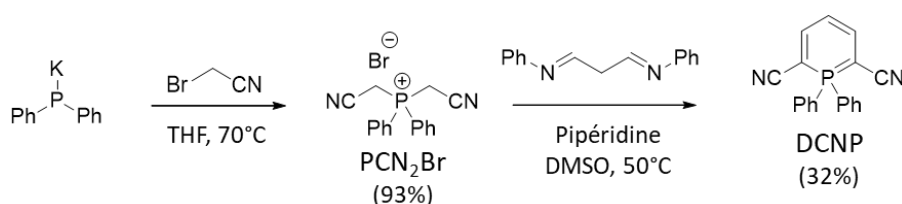


Figure 97 : Synthèse du DCNP à partir de diphénylphosphure de potassium.

Pour les couplages de Suzuki, les esters boroniques suivants ont été utilisés (Figure 98) : le précurseur **22** qui présente une fonction aniline, le précurseur **23** qui présente une fonction DMAc, le précurseur **24** qui présente une fonction PXZ et le précurseur **25** qui présente deux fonctions diméthoxycarbazoles connectées cette fois-ci en *meta* de l'ester boronique. Le composé **22** a été acheté auprès d'un fournisseur (Fluorochem) et utilisé tel quel, les composés **23**, **24** et **25** ont été synthétisés au laboratoire en suivant ou en adaptant des protocoles disponibles dans la littérature.^[165,189]

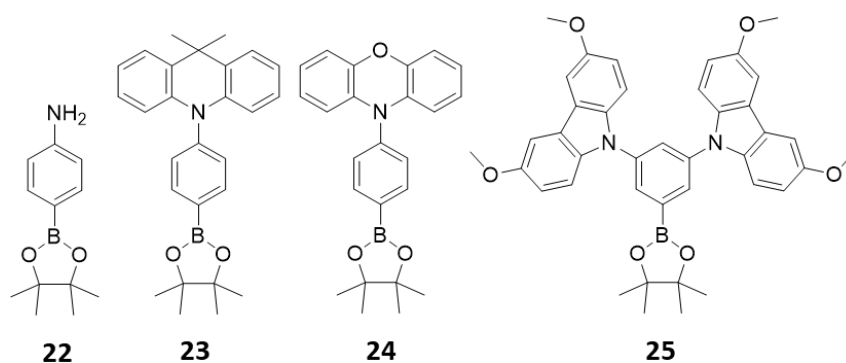


Figure 98 : Précurseurs **22**, **23**, **24** et **25** utilisés pour les couplages de Suzuki.

Les composés **22**, **23** et **24** ont ensuite été couplés au DCNP bromé **26**. Ce dernier a été synthétisé en suivant le protocole développé par Hashimoto *et al.*. Pour le couplage de Suzuki, le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a été utilisé comme catalyseur, une solution aqueuse de Na_2CO_3 a été utilisée comme base et un mélange de toluène et d'éthanol a été utilisé comme solvant. La réaction a lieu en condition inerte, dans un Schlenk. Après agitation et chauffage à 85°C pendant 16 heures, la réaction est arrêtée. Les composés **27**, **28** et **29** ont été obtenus avec des rendements de 69%, 46% et 37% respectivement, après purification sur gel de silice (Figure 99).

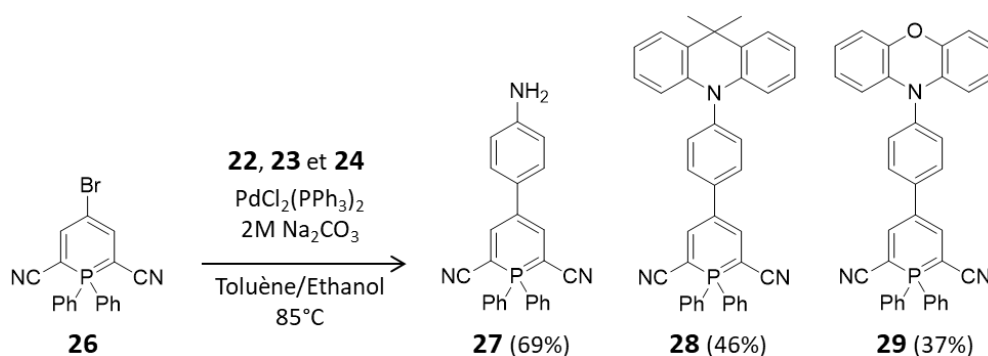


Figure 99 : Synthèse des molécules **27**, **28** et **29**.

Les rendements devenant moins bons avec les précurseurs **23** et **24**, de nouvelles conditions de réaction ont été testées pour la synthèse de **30**. Le catalyseur a été modifié par le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, et le solvant utilisé est à présent le DMF. Après seulement cinq heures d'agitation et de chauffage à 70°C , la réaction est complète. Le composé **30** a été obtenu avec un rendement de 94% après purification sur gel de silice (Figure 100).

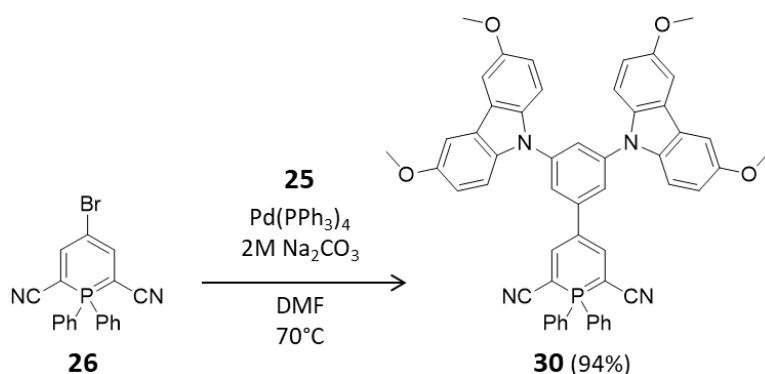


Figure 100 : Synthèse de la molécule **30**.

Comme le DCNP, les composés **27**, **28**, **29** et **30** montrent une parfaite stabilité vis-à-vis de l'eau et de l'air, à la fois en solution et en poudre. Des monocristaux des composés **27**, **29** et **30** ont pu être obtenus et analysés par diffraction des rayons X (Figure 101).

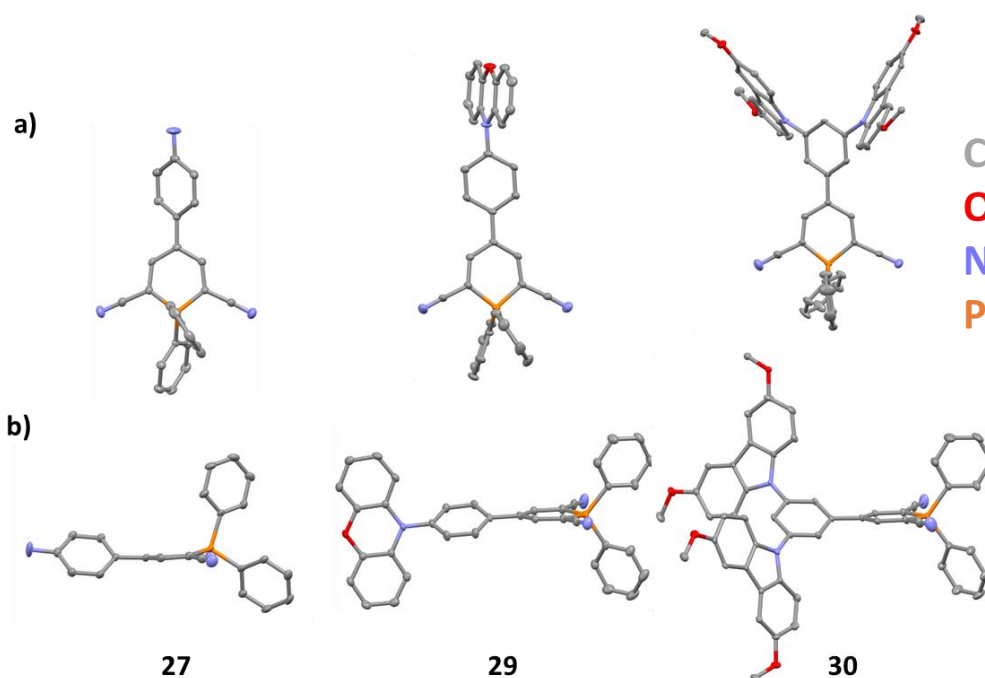


Figure 101 : Vue de face (a) et vue latérale (b) des structures cristallographiques des composés **27**, **29** et **30**.

Ces structures cristallines ont de nombreux points communs. Les distances P-C intracycliques sont toutes comprises entre 1,75 et 1,76 Å, une distance plus courte que les distances P-C exocycliques ($\approx$ 1,80 Å), qui sont des liaisons simples P-C « classiques ». Les distances C-C au sein du cycle phosphinine sont toutes comprises entre 1,39 et 1,40 Å, démontrant la délocalisation au sein du cycle. Ces caractéristiques sont similaires à celles du DCNP.^[179] Des différences apparaissent entre ces différentes structures, notamment la déviation maximale au plan moyen (MDMP, *Maximum Deviation from Mean Plane*). Cet indicateur permet de décrire la planéité d'un cycle : plus le MDMP est proche de 0 et plus le système est plan. Cet indicateur varie beaucoup d'une structure à l'autre :

MDMP(**27**) = 0,127 Å, MDMP(**29**) = 0,035 Å et MDMP(**30**) = 0,021 Å. L'angle de torsion entre le cycle phosphinine et le cycle phényle en position 4 varie lui aussi de manière importante, il vaut 48,5°, 27,2° et 33,5° pour **27**, **29** et **30** respectivement. Par ailleurs, pour le composé **29**, l'angle de torsion entre le groupement PXZ et le cycle phényle central est de 61,2°, l'angle entre le plan moyen de la phosphinine et le plan moyen du groupement PXZ est de 89,9°.

Pour les C-N arylations, les amines suivantes ont été utilisées : le *t*Bu₂Cbz **31**, le DMAc ou **32**, la PXZ **33** et la di(méthoxyphényl)amine **34** (Figure 102). Les composés **31**, **33** et **34** ont été achetés auprès d'un fournisseur et utilisés tel quel, le composé **32** a été synthétisé au laboratoire en suivant la procédure de Reddy *et al.*.^[135]

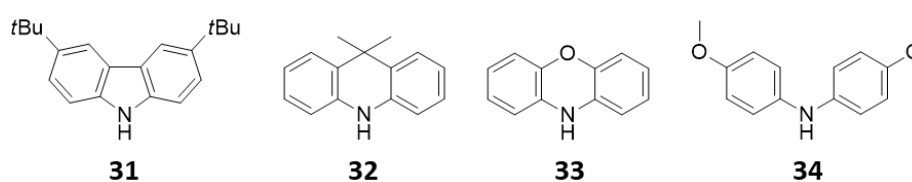


Figure 102 : Précurseurs **31**, **32**, **33** et **34** utilisés pour les C-N arylations.

Une première tentative de C-N arylation a été réalisée avec le DCNP bromé **26** et l'amine **34**. Une réaction de type couplage de Buchwald-Hartwig a été essayée (Figure 103) : le Pd(OAc)₂ a été utilisé comme catalyseur, NaOtBu a été utilisé comme base, HBF₄.P(*t*Bu)₃ a été utilisé comme source de ligand P(*t*Bu)₃ *in situ* et le toluène a été utilisé comme solvant.

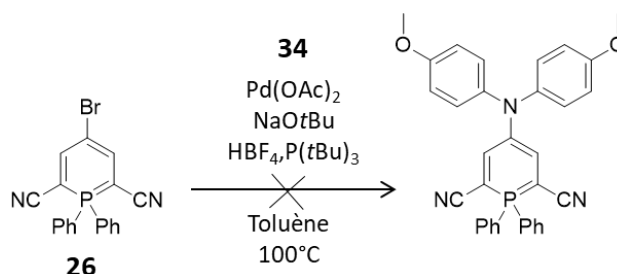


Figure 103 : Tentative de C-N arylation de **26** par couplage de Buchwald-Hartwig

Après 24 heures d'agitation et de chauffage à 100°C, le composé **26** n'avait pas réagi. Le substrat bromé n'est donc pas assez réactif. Afin de contourner le problème, j'ai décidé d'utiliser un dérivé iodé afin de faciliter l'addition oxydante.

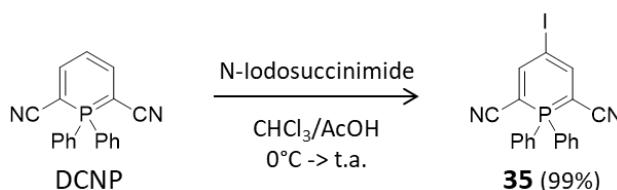


Figure 104 : Synthèse de **35**, iodation du DCNP.

Le dérivé de DCNP iodé a été synthétisé en mettant le DCNP en présence de *N*-iodosuccinimide dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique (Figure 104). Cette réaction permet d'obtenir le dérivé **35** avec un rendement de 99%.

Une deuxième tentative de C-N arylation a donc été lancée dans les mêmes conditions que la première tentative mais cette fois avec le composé **35** (Figure 105). Cette fois-ci, le substrat réagit et le composé **36** est obtenu avec un rendement de 31%, après purification sur gel de silice.

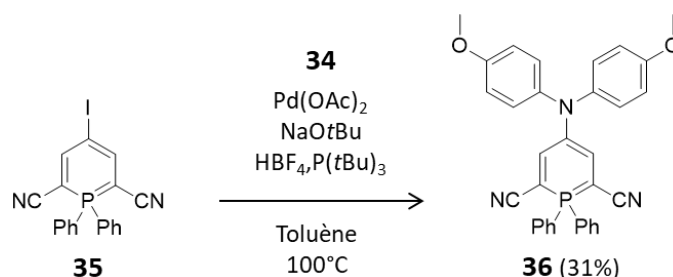


Figure 105 : Synthèse de **36**.

Le rendement de réaction est faible et tend à décroître quand les quantités de réactif sont augmentées. Par ailleurs, le principal sous-produit de la réaction est le DCNP. Après l'addition oxydante sur le palladium, l'addition de l'amine est une étape difficile. Le cycle phosphinine récupère alors un proton dans le milieu et empêche sa conversion future en **36**. La purification de ce produit s'est révélée très fastidieuse, car **36** migre sur gel de silice de manière très similaire au DCNP. De plus, le DCNP est très luminescent et donc une très faible quantité d'impureté rend les caractérisations photophysiques caduques.

De nombreuses conditions de réaction ont été testées (solvant, température, base) pour tenter d'optimiser cette réaction, aussi bien avec des catalyseurs au palladium (Buchwald-Hartwig) qu'au cuivre (réaction de type Ullmann). Ces réactions d'optimisation ont été réalisées par un stagiaire dans notre groupe, Thitiporn Sangchai, sous ma supervision. Finalement, aucune de ces autres conditions n'a donné un meilleur résultat.

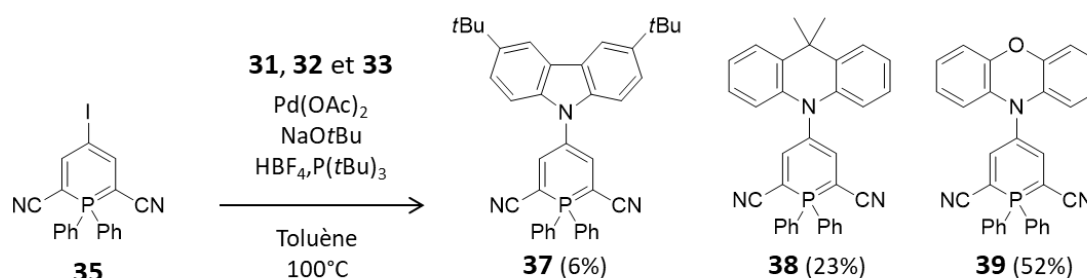


Figure 106 : Synthèse de **37**, **38** et **39**.

Les conditions pour la synthèse du composé **36** ont donc été conservées pour faire réagir **35** avec les amines **31**, **32** et **33** (Figure 106). A l'aide de ces conditions réactionnelles, les composés **37**, **38** et **39** ont été obtenus avec des rendements de 6%, 23% et 52% respectivement, après purification sur gel de silice. Une nouvelle fois, les rendements de ces réactions sont faibles, la purification difficile et le principal sous-produit de la réaction est le DCNP.

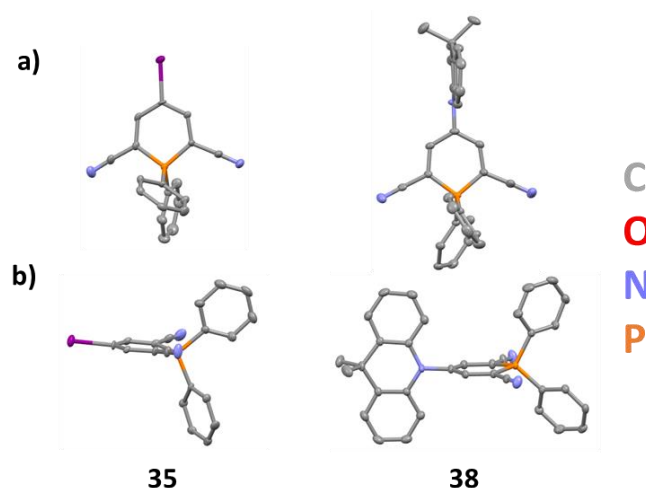


Figure 107 : Vue de face (a) et vue latérale (b) des structures cristallographiques des composés **35** et **38**.

Toutefois, les composés **36**, **37**, **38** et **39** montrent eux aussi une parfaite stabilité vis-à-vis de l'eau et de l'air, à la fois en solution et en poudre. La structure des composés **35** et **38** a pu être confirmée par une étude des monocristaux par diffraction des rayons X (Figure 107). Les distances P-C, et les distances C-C du cycle phosphinine des composés **35** et **38** sont identiques à celles des composés **27**, **29** et **30**. Les déviations maximales au plan moyen de ces deux nouvelles structures sont intermédiaires à celles obtenues précédemment : MDMP(**35**) = 0,087 Å et MDMP(**38**) = 0,073 Å. L'angle de torsion entre le groupement DMAc et le cycle phosphinine du composé **38** vaut 88,4°.

4.3 Propriétés optiques et rédox

Les propriétés optiques des émetteurs **27** à **30** et **36** à **39** ont été mesurées en solution dans le toluène à une concentration de 10^{-5} mol.L⁻¹.

4.3.1 Propriétés d'absorption des composés **27** à **30** et **36** à **39**

L'absorption dans l'UV et le visible des émetteurs **27** à **30** et **36** à **39** a été étudiée (Figure 108). Tous les composés possèdent plusieurs transitions, majoritairement dans l'UV. Les émetteurs **27**, **28**, **29** et **30** ont tous un espaceur phényle entre le cycle phosphinine et l'amine. Ces quatre composés ont un spectre d'absorption UV-vis similaire : dans la zone UV ($\lambda < 400$ nm), de multiples bandes sont présentes et proviennent de transitions localisées sur les amines, dans la zone visible ($\lambda > 400$ nm)

une bande d'intensité moyenne est présente ($\epsilon \approx 15\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Cette bande est quasi identique (position et largeur à mi-hauteur) pour les composés **28**, **29** et **30** : $\lambda_{\text{abs}}(\text{28}) = 480\text{ nm}$, $\lambda_{\text{abs}}(\text{29}) = 480\text{ nm}$, $\lambda_{\text{abs}}(\text{30}) = 477\text{ nm}$ et $\text{FWHM} \approx 2200\text{ cm}^{-1}$ (Figure 108). Pour le composé **27**, cette bande est décalée vers le rouge ($\lambda_{\text{abs}}(\text{27}) = 496\text{ nm}$) et s'élargit ($\text{FWHM} \approx 2600\text{ cm}^{-1}$), avec un coefficient d'absorption molaire similaire ($\epsilon \approx 11\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). La présence de différents groupements arylamines (DMAc, PXZ et Cbz(OMe)₂) ainsi qu'un mode de conjugaison différent (*para* ou *meta*) semble n'avoir quasi aucun impact sur cette transition. Tandis que pour le composé **27**, la présence de l'aniline a un impact sur la structure électronique de la molécule (décalage de l'absorption vers le rouge). Cette bande doit donc provenir d'une transition $\pi-\pi^*$ localisée sur le cycle phosphinine et le groupement phényl en position 4. En effet, la connexion en *meta* des groupements Cbz(OMe)₂ du composé **30** ne participe à la conjugaison. Pour le composé **29**, la connexion en *para* du groupement PXZ permet théoriquement de participer à la conjugaison mais l'angle de torsion entre la phosphinine et le groupement PXZ est de $89,9^\circ$ bloquant ainsi la conjugaison (Figure 101). La même explication peut être avancée pour le composé **28** dont la géométrie attendue est identique au composé **29**.

Le même comportement est observé par Balijapalli *et al.*, les émetteurs *m*DMCz et *p*DMCz présentent la même bande d'absorption (dans le toluène), située à 487 et 483 nm respectivement. Ils associent cette bande à une transition de type $\pi-\pi^*$. De plus, cette bande d'absorption est aussi identique à celle du DCNP-Ph (**6f**, Figure 92), qui présente un maximum d'absorption à 480 nm et une intensité similaire dans le chloroforme (Tableau 11). Cette donnée renforce l'idée selon laquelle les arylamines ne sont pas impliquées cette transition.^[179,187]

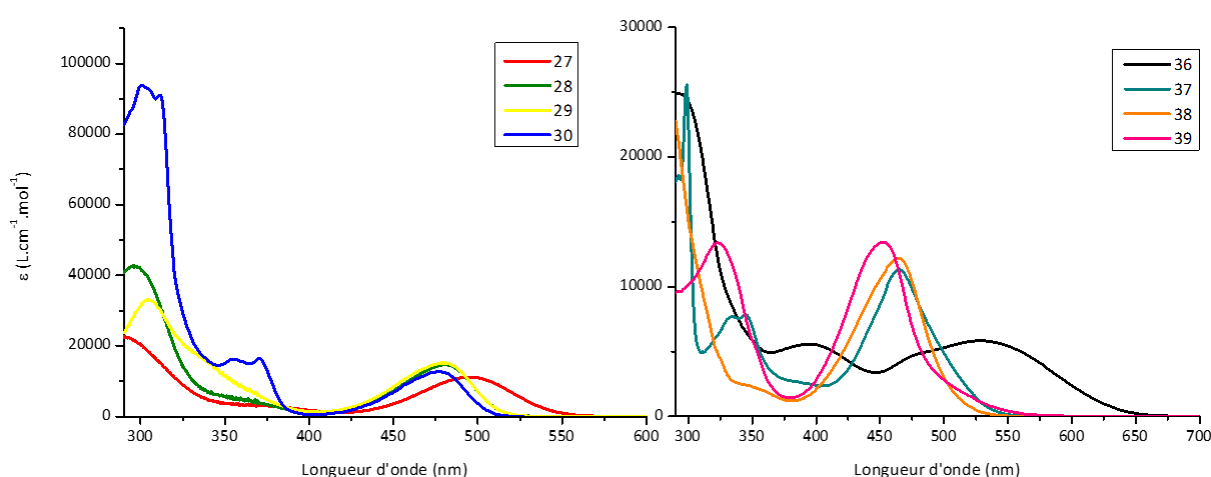


Figure 108 : Spectres d'absorption UV-visible des composés **27**, **28**, **29**, **30**, **36**, **37**, **38** et **39** dans le toluène.

Les émetteurs **37**, **38** et **39** ont des spectres d'absorption similaires entre eux. Dans la zone UV ($\lambda < 400\text{ nm}$), de multiples bandes sont présentes et proviennent de transitions localisées sur les amines.

Dans la zone visible ($\lambda > 400$ nm), les composés **37** et **38** possèdent une bande d'intensité moyenne ($\epsilon \approx 12\,000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) : $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{37}) = 465$ nm et $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{38}) = 465$ nm. Le composé **39** possède une bande similaire légèrement décalée dans le bleu par rapport à **37** et **38** ($\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{39}) = 455$ nm), pour ces trois composés la largeur de la bande est quasi identique (FWHM ≈ 2800 cm⁻¹). Cette bande commune aux trois composés semble provenir d'une transition $\pi-\pi^*$ localisée sur le cycle phosphinine. En effet, la géométrie de ces trois composés est très proche et la structure cristallographique du composé **38** montre que l'angle de torsion entre l'amine et la phosphinine de 88,4° empêchant un recouvrement orbitalaire de type π entre les deux parties de la molécule. Cependant, dans le cas du composé **39**, cette dernière bande est suivie par un épaulement allant de 500 à 550 nm. Cet épaulement peut provenir d'un transfert de charge du groupement PXZ vers la phosphinine.

Le composé **36** possède un spectre différent des composés précédents. Le composé **36** possède une bande intense ($\epsilon \approx 25\,000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) centrée à 300 nm suivi de trois bandes de faible intensité ($\epsilon < 6\,000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) centrées à 400, 480 et 530 nm (Figure 108). Ces deux dernières bandes peuvent provenir d'une part, d'une transition $\pi-\pi^*$ localisée sur la phosphinine et l'arylamine et d'autre part, d'un transfert de charge de l'arylamine vers la phosphinine. Cette hypothèse est cohérente avec les études faites dans différents solvants (voir paragraphe suivant et Figure 114).

4.3.2 Propriétés d'émission des composés **27** à **30** et **36** à **39**

Les propriétés d'émission en solution ont été mesurées pour les composés **27** à **30** et **36** à **39** (Figure 109). Les 8 composés sont émissifs et leurs spectres d'émission vont du vert ($\lambda_{\text{max}}(\mathbf{30}) = 520$ nm) au rouge foncé ($\lambda_{\text{max}}(\mathbf{36}) = 694$ nm).

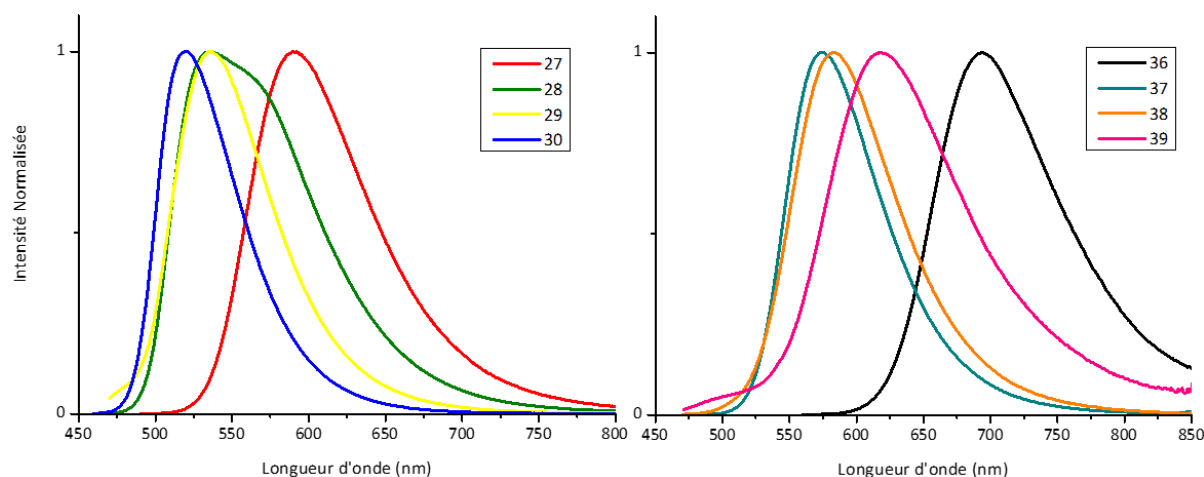


Figure 109 : Spectres d'émission des composés **27**, **28**, **29**, **30**, **36**, **37**, **38** et **39** dans le toluène.

Les composés **28**, **29** et **30** émettent dans la même gamme de longueur d'onde, $\lambda_{\text{ém}}(\mathbf{28}) = 535$ nm, $\lambda_{\text{ém}}(\mathbf{29}) = 537$ nm et $\lambda_{\text{ém}}(\mathbf{30}) = 520$ nm avec des rendements quantiques élevés de 48%, 49% et 67% respectivement (Tableau 11). Les similarités dans leurs propriétés d'absorption se retrouvent donc

aussi pour les propriétés d'émission. Ces valeurs sont cohérentes avec les observations de Balijapalli *et al.*, les émetteurs *mDMCz* et *pDMCz* possèdent un maximum d'émission (dans le toluène) à 527 et 546 nm et des rendements quantiques de 96% et 72% respectivement.^[187] Les maxima d'émission de ces émetteurs sont aussi très proches de celui du DCNP-Ph (**6f**, Figure 92), $\lambda_{\text{ém}}(\text{6f}) = 525 \text{ nm}$.^[179] Cependant, le spectre d'émission de **28** présente deux bandes d'émission. La deuxième bande est décalée vers le rouge et provient d'un deuxième état émissif, et, au vu de la géométrie de la molécule il pourrait s'agir d'un transfert de charge intramoléculaire induit par une torsion (*Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT*).^[190] Le composé **27** qui avait son absorption décalée dans le rouge possède un maximum d'émission lui aussi décalé vers le rouge ($\lambda_{\text{ém}}(\text{27}) = 590 \text{ nm}$) et son rendement quantique est de 30% (Tableau 11).

Tableau 11 : Propriétés optique des émetteurs **27**, **28**, **29**, **30**, **36**, **37**, **38** et **39** dans le toluène.

	$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)}$	$\epsilon \text{ (L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda_{\text{maxem}} \text{ (nm)}$	$\Phi_{\text{PL}}(\%)$	$\lambda_{0-0} \text{ (nm)}$
6f	480	14 000	525	75	-
27	496	11 000	590	30	538
28	480	15 000	535	48	498
29	480	15 000	537	49	498
30	477	13 000	520	67	490
36	529	6 000	694	11 ^{b)}	620
37	465	11 000	575	62 ^{a)}	521
38	465	12 000	582	28 ^{a)}	513
39	455	13 000	618	2 ^{a)}	535

Les propriétés optiques ont été mesurées en solution dans le toluène à une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les rendements quantiques ont été déterminés par rapport à la fluorescéine dans une solution aqueuse de NaOH à 0,1 M sauf mention contraire ; a) déterminés par rapport à la rhodamine 6G dans l'éthanol ; b) rendement quantique absolu. Les données pour l'émetteur **6f** (DCNP-Ph, Figure 92) ont été mesurées dans le chloroforme par Hashimoto *et al.*^[179]

Les émetteurs **37** et **38** ont des maxima d'émission proches, $\lambda_{\text{ém}}(\text{37}) = 575 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{ém}}(\text{38}) = 582 \text{ nm}$, mais ils ont des rendements quantiques très différents, 62% et 28% respectivement (Tableau 11). Avec les émetteurs **36** et **39**, les maxima d'émission sont fortement décalés vers le rouge et les rendements quantiques diminuent fortement : $\lambda_{\text{ém}}(\text{39}) = 618 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{PL}}(\text{39}) = 2\%$, $\lambda_{\text{ém}}(\text{36}) = 694 \text{ nm}$ et $\Phi_{\text{PL}}(\text{36}) = 11\%$ (Tableau 11). Pour cette série de composés (**36** à **39**), plus l'amine utilisée a un pouvoir donneur élevé, plus l'émission du composé est décalée vers le rouge.

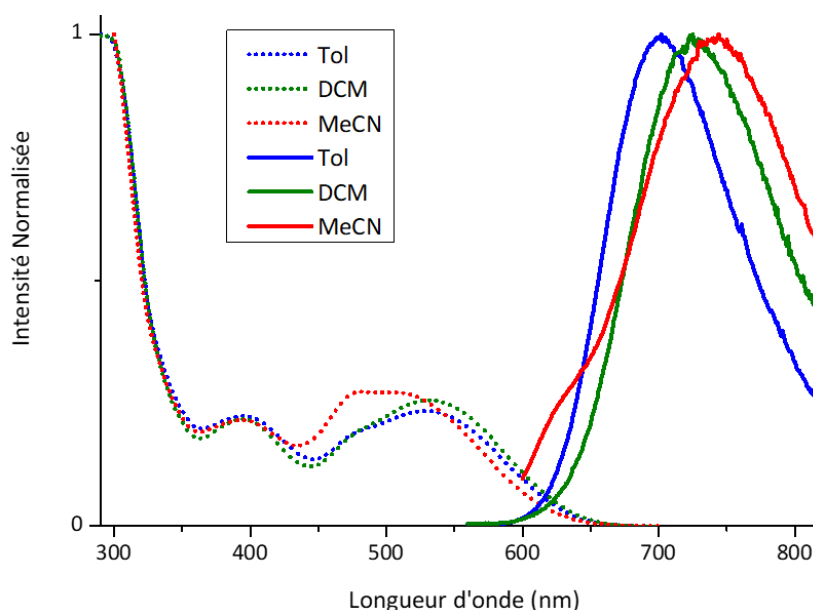


Figure 110 : Spectres d'absorption (pointillé) et d'émission (trait plein) normalisés de **36** dans le toluène (Tol), le DCM et l'acétonitrile (MeCN) ($c \approx 1.10^{-5}$).

Une étude de solvatochromisme a été réalisée sur le composé **36** (Figure 110). Les spectres d'absorption et d'émission de **36** ont été mesurés dans le toluène (Tol), le DCM et l'acétonitrile (MeCN). L'augmentation de la polarité du solvant n'a quasiment aucun impact sur la position de la dernière bande d'absorption : $\lambda_{\text{onset}}(\text{Tol}) = 641 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{onset}}(\text{DCM}) = 642 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{onset}}(\text{MeCN}) = 632 \text{ nm}$. Par contre, l'augmentation de la polarité du solvant entraîne un décalage vers le rouge important de l'émission : $\lambda_{\text{ém}}(\text{Tol}) = 694 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ém}}(\text{DCM}) = 725 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{ém}}(\text{MeCN}) = 744 \text{ nm}$. Cette observation est typique d'un solvatochromisme positif et indique la présence d'un transfert de charge à l'état excité.

L'émission de l'émetteur **36** provient donc d'une transition ayant un caractère de transfert de charge. Les émetteurs **36** et **39** ayant tous les deux des émissions très décalées vers le rouge et des rendements quantiques faibles on peut supposer, par analogie, que l'émission de l'émetteur **39** provient elle aussi, d'un transfert de charge.

4.3.3 Déclins de fluorescence des composés **27** à **30** et **36** à **39**

Les temps de vie de fluorescence (τ) des émetteurs **27** à **30** et **36** à **39** en solution dans le toluène (en présence d'air) ont été mesurés par spectroscopie de fluorescence résolue en temps (tableau 12). Tous les émetteurs possèdent un déclin monoexponentiel mis à part **36** et **39** qui possèdent un déclin biexponentiel. Ces déclins sont de l'ordre de la nanoseconde, typique de la fluorescence. Les constantes radiative (k_r) et non radiatives (k_{nr}) ont été calculées en utilisant les rendements quantiques en solution ainsi que les temps de vie moyen ($\langle \tau \rangle$). Ces valeurs ont été obtenues de la même manière que pour le chapitre 2.4.

Tableau 12 : Temps de vie fluorescence, constante radiative et non radiative des composés **27**, **28**, **29**, **30**, **36**, **37**, **38** et **39** dans le toluène.

	τ (ns)	$\langle \tau \rangle$ (ns)	$k_r \times 10^7$ (s ⁻¹)	$k_{nr} \times 10^7$ (s ⁻¹)
27	13,5 (100%)	13,5	2,2	5,2
28	15,3 (100%)	15,3	3,1	3,4
29	15,4 (100%)	15,4	3,2	3,3
30	15,5 (100%)	15,5	4,3	2,1
36	6,9 (88%) ; 14,0 (12%)	7,8	1,4	11,4
37	18,9 (100%)	18,9	3,3	2,0
38	12,8 (100%)	12,8	2,2	5,6
39	4,9 (92%) ; 14,2 (8%)	5,6	0,4	17,5

Les propriétés optiques ont été mesurées en solution dans le toluène à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹.

Ces valeurs nous permettent de rationaliser les différences de rendement quantique entre les émetteurs. Avec les émetteurs **27** à **30**, la valeur de la constante radiative peut être reliée à la planéité du cycle phosphinine (Figure 101). En effet, ces deux propriétés semblent corrélées : $k_r(\mathbf{27}) < k_r(\mathbf{28}) \approx k_r(\mathbf{29}) < k_r(\mathbf{30})$ (Tableau 12) et MDMP(**27**) < MDMP(**29**) < MDMP(**30**) (par analogie avec leur structure moléculaire, je considère que $P(\mathbf{29}) \approx P(\mathbf{28})$). Cette corrélation entre l'augmentation de la planéité et l'augmentation de la constante radiative confirme l'hypothèse selon laquelle la transition responsable de l'émission de ces composés est de nature $\pi-\pi^*$. De plus, avec les émetteurs **27** à **30**, les valeurs des constantes non radiatives varient aussi. Elle est la plus élevée avec le composé **27**, un résultat attendu car ce composé possède l'émission la plus décalée vers le rouge. Il est donc plus sujet à la conversion interne que les autres (*energy gap law*). Les composés **28**, **29** et **30** ont quasiment la même longueur d'onde d'émission, mais la constante non radiative de **30** est plus faible. Pour expliquer ce phénomène, il faut regarder la structure de ces molécules. Pour les composés **28** et **29** le groupement arylamine est relié en para au groupement phényle, ce qui permet une rotation libre autour de la liaison C-N. Cette rotation libre est un chemin potentiel de désactivation non radiatif de l'état S_1 . Avec le composé **30**, cette libre rotation n'est pas possible, car la présence de 2 groupements Cbz(OMe)₂ proches l'un de l'autre entraîne une gêne stérique qui rend cette rotation impossible. La géométrie du composé **30** est donc moins sujette à la conversion interne que les composés **28** et **29**. Une nouvelle fois ces mesures sont cohérentes avec les données de Balijapalli *et al.*, les émetteurs *mDMCz* et *pDMCz* possèdent des temps de vie (dans le toluène) de 14,3 et 14,5 ns respectivement, des valeurs très proches de celles de **28**, **29** et **30** (Tableau 12).^[187]

Pour les émetteurs **36** à **39**, deux comportements distincts sont observés. La fluorescence des émetteurs **37** et **38** suit un déclin monoexponentiel avec les constantes radiatives les plus élevées. Pour les émetteurs **36** et **39**, la fluorescence suit un déclin biexponentiel et les constantes radiatives sont plus faibles. Cette observation renforce l'idée que la fluorescence de **37** et **38** provient d'une transition de nature $\pi-\pi^*$, permise par la symétrie, et que la fluorescence de **36** à **39** provient d'une transition ayant un caractère de type transfert de charge, interdite par la symétrie. Les émetteurs **36** à **39** ayant les émissions les plus proches de l'infrarouge de la série ont aussi les constantes non radiatives les plus élevées (Tableau 12).

Les temps de vie de fluorescence des émetteurs **27** à **30** et **36** à **39** en solution dans le toluène ont aussi été mesurés en conditions inertes et aucune composante temporelle supplémentaire n'a été détectée.

4.3.4 Mesures complémentaires sur le composé **36**

Malgré la présence de transition émissive ayant un caractère de type transfert de charge et une géométrie adéquate, les composés **36** et **39** ne possèdent pas de propriété de TADF en solution. Des mesures complémentaires ont été réalisées sur ces composés à l'état solide. Ces deux émetteurs n'ont pas montré de fluorescence en poudre ou film pur, ils ont donc été dilués dans une matrice de PMMA. Des films ont ensuite été obtenus par *spin-coating*, avec une solution de PMMA contenant 3% (en masse) d'émetteur sur un support en verre. Le composé **36** est luminescent dans ces conditions, son maximum d'émission est décalé vers le bleu comparé au toluène, $\lambda_{\text{PMMA}}(\mathbf{36}) = 680 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{Toluène}}(\mathbf{36}) = 694 \text{ nm}$, et son rendement quantique est plus faible que dans le toluène : $\Phi_{\text{Toluène}}(\mathbf{36}) = 11\%$ et : $\Phi_{\text{PMMA}}(\mathbf{36}) = 6\%$ (Figure 111). Par ailleurs, le composé **39** n'est pas émissif non plus dilué dans un film de PMMA.

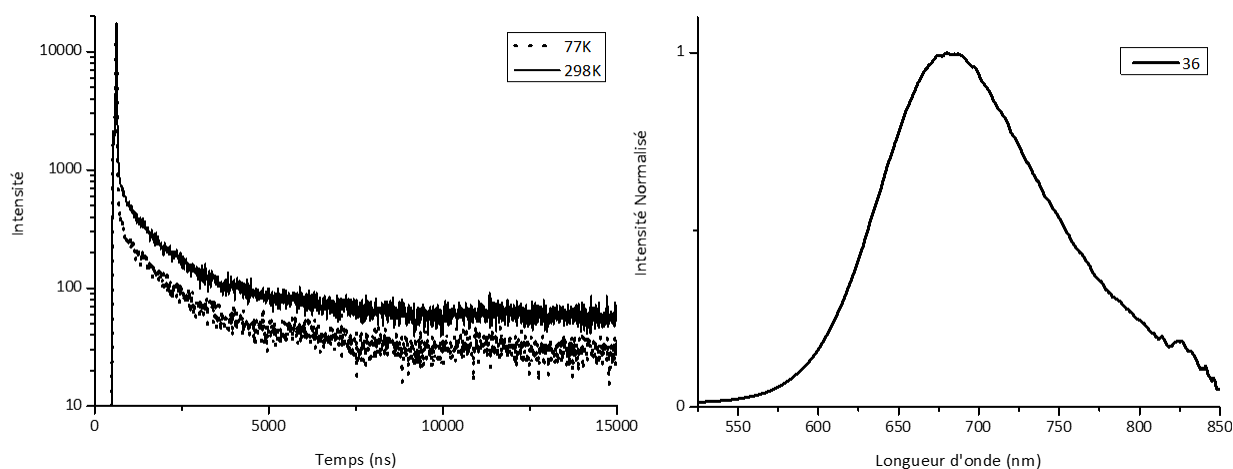


Figure 111 : Déclins de fluorescence retardée de l'émetteurs **36** à 77K et 298K (gauche) et spectre d'émission normalisée de **36** en film (3% dans le PMMA).

Des mesures de spectroscopies résolues en temps à 77K et 298K ont été réalisées sur le film de **36** à 3% dans le PMMA (Figure 111). Dans ces conditions, l'émetteur **36** présente, sans ambiguïté, une composante de fluorescence directe et une composante de fluorescence retardée : $\tau_{PF-298K}(\mathbf{36}) = 11,2$ ns et $\tau_{DF-298K}(\mathbf{36}) = 1,44$ μ s. La composante retardée s'allonge à basse température, $\tau_{DF-77K}(\mathbf{36}) = 1,59$ μ s, et le rapport Φ_{PF}/Φ_{DF} diminue en passant de 298K à 77K : $\Phi_{PF}/\Phi_{DF}(\mathbf{36}_{298K}) = 1,99$ et $\Phi_{PF}/\Phi_{DF}(\mathbf{36}_{77K}) = 1,09$. L'allongement de durée de vie de la fluorescence retardée à basse température ainsi que la diminution du rapport Φ_{PF}/Φ_{DF} à basse température nous permettent d'établir qu'il s'agit de fluorescence retardée activée thermiquement, TADF. Le composé **36** représente donc le premier exemple de phosphinine TADF.

4.3.5 Propriétés rédox des composés **27** à **30** et **36** à **39**

Les propriétés redox des composés **27**, **28**, **29**, **30**, **36**, **37**, **38** et **39** ont été étudiées par voltamétrie cyclique en solution dans le DCM à 10^{-3} mol.L⁻¹ (Tableau 8). Les mesures ont été effectuées en utilisant une solution de tétrabutylammonium hexafluorophosphate à une concentration de 0,2 mol.L⁻¹ dans le DCM, une électrode de travail statique en platine, une électrode de référence au calomel, des vitesses de balayages de 200 mV.s⁻¹. Les potentiels sont donnés par rapport à une référence interne, le décaméthylferrocène (FeCp*₂).

Tous les composés présentent une vague de réduction irréversible, ces processus de réduction sont très proches en énergie et compris entre $E^0_{red}(\mathbf{27}) = -1,59$ V et $E^0_{red}(\mathbf{39}) = -1,46$ V (Tableau 13). Comme la forme et le potentiel de la réduction sont similaires pour tous les composés, le processus de réduction doit avoir lieu au même endroit pour tous les composés : sur le cycle phosphine et/ou sur les groupements nitriles. Cette observation est cohérente avec les calculs DFT réalisés sur le DCNP et ses dérivés, car la LUMO se situe systématiquement sur le cycle phosphinine et les deux groupements nitriles.^[179]

Tableau 13 : Propriétés électrochimique des composés **27**, **28**, **29**, **30**, **36**, **38** et **39**.

	E^0_{ox} (V)	E^0_{red} (V)	E^{seuil}_{ox} (V)	E^{seuil}_{red} (V)	HOMO (eV)*	LUMO (eV)*	E_g redox (eV)
27	+0,80/+1,03	-1,59	+0,73	-1,5	-4,99	-2,76	2,23
28	+1,03/+1,07	-1,57	+0,94	-1,44	-5,20	-2,82	2,38
29	+0,84/+1,37	-1,59	+0,78	-1,46	-5,04	-2,80	2,24
30	+1,10/+1,17/+1,41	-1,49	+1,03	-1,42	-5,29	-2,84	2,45
36	+0,64/+1,02	-1,54	+0,47	-1,46	-4,73	-2,80	1,93
37	+1,07/+1,45	-1,51	+1,00	-1,40	-5,26	-2,86	2,40
38	+1,01/+1,26	-1,50	+0,93	-1,41	-5,19	-2,85	2,34
39	+0,87/+1,43	-1,46	+0,78	-1,37	-5,04	-2,89	2,15

La voltamétrie cyclique des composés a été mesurée dans le DCM avec une concentration de 1.10^{-3} M avec 0,2 M de nBu₄PF₆, une vitesse de balayage de 200 mV.s⁻¹ et une électrode de platine. Le potentiel est donné par rapport à une référence interne, le décaméthylferrocène (FeCp*₂⁺⁰). * $HOMO$ (eV) = - $E^{seuil}_{ox} - (4,8 + 0,545)$ //

$LUMO (eV) = -E_{seuil}^{red} - (4,8 + 0,545)$; $E \frac{1}{2} FeCp_2^{+/0}$ vs. $FeCp^*_2^{+/0}$ in DCM = 0,545 V.^[141] Toutes les oxydations sont des processus réversibles et toutes les réductions sont des processus irréversibles.

De plus, tous les composés possèdent deux vagues d'oxydation réversibles (Figure 112), exception faite de **30** qui possède trois vagues d'oxydation réversibles (Tableau 13). Un des processus d'oxydation se situe sur le groupement amine, riche en électrons et aisément oxydable. L'autre processus d'oxydation se situe sur le cycle phosphinine : la forme ylidique du cycle phosphinine fait apparaître une charge négative délocalisée sur la partie carbonée du cycle, cette charge négative rend le cycle phosphinine facilement oxydable. La réversibilité de l'oxydation de la phosphinine est assez surprenante car, pour le DCNP, le processus d'oxydation est irréversible. La substitution du DCNP par des électrodonneurs en position 4 a pour effet de stabiliser le radical cation sur le cycle phosphine car le processus d'oxydation devient réversible. Cette stabilisation du radical cation amenée par la substitution du cycle phosphinine est aussi observée par Balijapalli *et al.* et Yoshimura *et al.*^[187,191] Pour le composé **30**, la présence de deux groupements arylamines au lieu d'un seul pour les autres composés de la série rajoute un site où une oxydation est possible, c'est pourquoi on observe trois vagues d'oxydation.

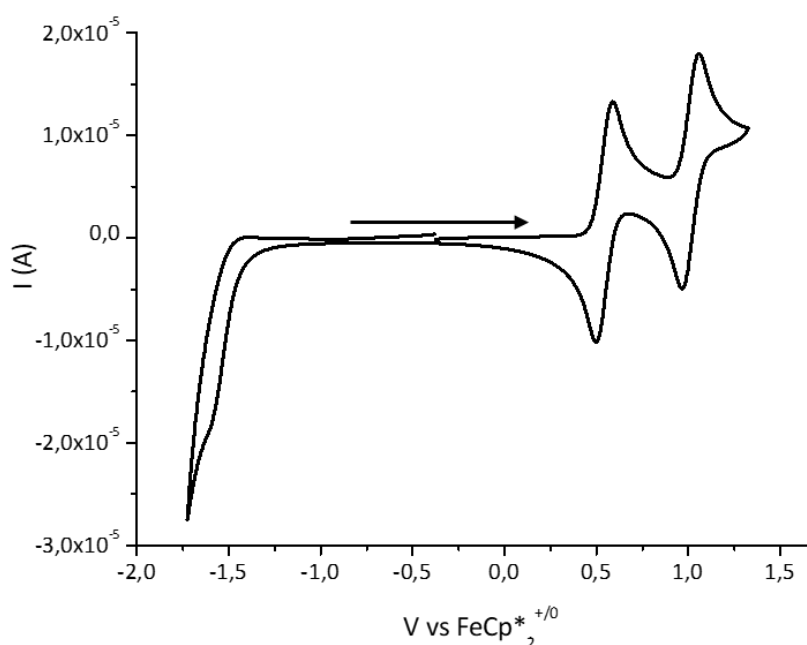


Figure 112 : Voltamétrie cyclique du composé **36** mesurée dans le DCM avec une concentration de 1.10^{-3} M avec 0,2 M de nBu_4PF_6 , une vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1} et une électrode de platine. La flèche indique le sens de balayage. Le potentiel est donné par rapport à une référence interne, le décaméthylferrocène ($FeCp^*_2^{+/0}$).

Par ailleurs, la première vague d'oxydation correspond au processus situé sur l'amine car les composés **28** et **38** ainsi que **29** et **39**, qui possèdent les mêmes groupements arylamines ont des potentiels d'oxydation similaires : $E_{seuil_{ox}}^{(28)} = +0,94 \text{ V}$, $E_{seuil_{ox}}^{(38)} = +0,93 \text{ V}$, $E_{seuil_{ox}}^{(29)} = +0,78 \text{ V}$ et $E_{seuil_{ox}}^{(39)} = +0,78 \text{ V}$.

Les composés **28**, **29** et **30** possèdent des différences d'énergies (« gap électrochimique ») entre les potentiels seuils d'oxydation et de réduction assez marquées : $E_g(\mathbf{28}) = 2,38$ eV, $E_g(\mathbf{29}) = 2,24$ eV, $E_g(\mathbf{30}) = 2,45$ eV. Or, les différences d'énergies entre les états S_0 et S_1 (« gap optique ») sont très proches : $E_{0-0}(\mathbf{28}) = 2,49$ eV, $E_{0-0}(\mathbf{29}) = 2,49$ eV et $E_{0-0}(\mathbf{30}) = 2,53$ eV. Cette différence entre « gap optique » et « gap électrochimique » confirme bien que les groupements arylamines ne sont pas impliqués dans la transition responsable de la fluorescence de ces trois composés. A l'inverse, avec les composés **36**, **38** et **39**, les « gaps optiques et électrochimiques » sont bien corrélés : $E_g(\mathbf{37}) = 2,40$ eV $\approx E_g(\mathbf{38}) = 2,34$ eV > $E_g(\mathbf{39}) = 2,15$ eV > $E_g(\mathbf{36}) = 1,93$ eV et $E_{0-0}(\mathbf{37}) = 2,38$ eV $\approx E_{0-0}(\mathbf{38}) = 2,42$ eV > $E_{0-0}(\mathbf{39}) = 2,32$ eV > $E_{0-0}(\mathbf{36}) = 2,00$ eV. Ici, les groupements arylamines sont bien impliqués dans la transition responsable de la fluorescence.

4.4 Dispositifs OLED

Les propriétés uniques du composé **36** nous ont poussé à utiliser ce composé comme émetteur dans un dispositif OLED. En effet, plusieurs λ^5 -phosphinines ont déjà été utilisées comme émetteur dans des OLEDs mais jusqu'ici aucune d'entre elles ne présentait de propriété de TADF. Comme le composé **36** présente du TADF lorsqu'il est dilué dans une matrice de PMMA, nous avons décidé de le tester comme émetteur dans une OLED dopée. L'analyse thermogravimétrique (TGA) de **36** a été menée avant afin de contrôler au préalable la stabilité thermique du composé. La TGA révèle que la T_{d10} de **36** vaut 353°C, cette valeur est assez élevée pour permettre d'évaporer thermiquement le composé et donc de concevoir les OLEDs par voie sèche (dépôt des couches minces par évaporation sous vide). Le dispositif OLED a été conçu à l'Ecole Polytechnique (LPICM, Palaiseau) avec l'aide de Payal Manzhi, Denis Tondelier et Bernard Geffroy.

Les niveaux d'énergies des orbitales frontières de l'émetteur **36** a pu être estimé à l'aide des mesures de voltamétrie cyclique permettant de trouver une architecture OLED adaptée à ce composé (Figure 113). La configuration d'OLED choisie est la suivante : ITO/CuPc (10 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/**36** + matrice (20 nm)/TPBi (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). Le CuPc est utilisé comme HIL, le NPB comme HTL, le TCTA comme EBL et le TPBi comme ETL. Plusieurs matrices (mCP, CBP et Alq₃) et plusieurs taux de dopage ont été testé afin d'optimiser les performances.

Tableau 14 : Performances des dispositifs contenant l'émetteur **36** comme dopant.

Matrice	Dopage (%)	V_s (V)	CIE (x ; y)	EQE ^b (%)	Brillance maximale (cd.m ⁻²) (mA.cm ⁻²)
CBP	12	4,7	0,69 ; 0,30	0,4	86 (300)
mCP	11	5,3	0,68 ; 0,29	0,4	55 (180)

Les différents tests d'optimisation menés ont révélé qu'un dopage minimal de 10% en dopant était nécessaire pour avoir un transfert efficace de la matrice vers le dopant (Figure 118). De plus, les meilleurs résultats ont été obtenus avec CBP et mCP comme matrice (Tableau 14). Les meilleures performances sont obtenues lorsque le CBP est utilisé comme matrice avec un taux de dopage de **36** de 12%.

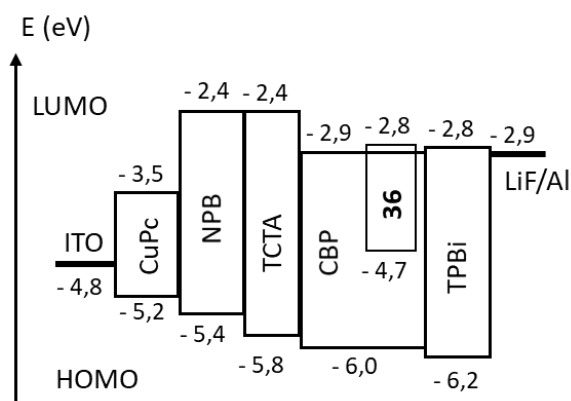


Figure 113 : Architecture de l'OLED la plus efficace fabriquée avec **36** comme émetteur.

Cependant, ces performances sont, au global, très faibles : l' EQE_{MAX} est de 0,4% et la brillance maximale atteint seulement 86 $cd.m^{-2}$. La très faible brillance vient à la fois du faible rendement quantique de **36**, mais surtout de la très faible perception par l'œil humain d'une couleur aussi proche de l'infrarouge, $\lambda_{EL} = 700$ nm (Figure 114).

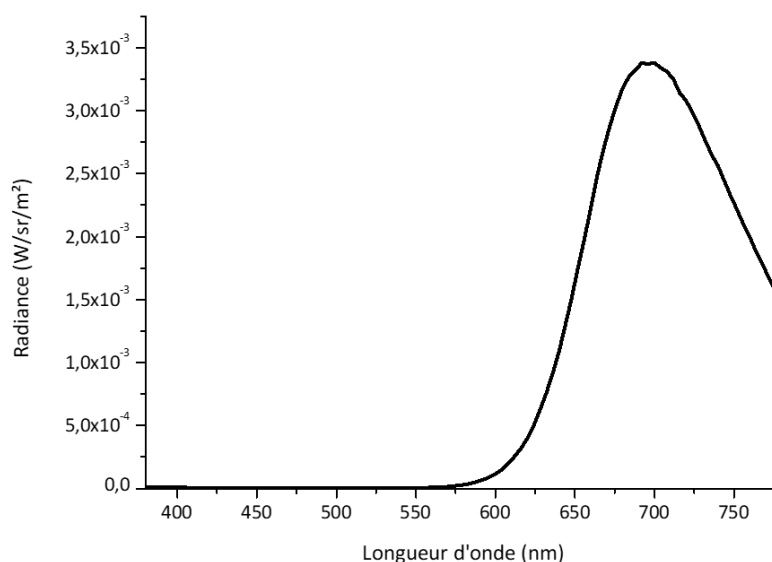


Figure 114 : Spectres d'électroluminescence de **36** (à 12% dans le CBP).

Cette OLED s'avère néanmoins très stable car la brillance augmente avec la densité de courant jusqu'à des valeurs de densités de courant très élevées (300 $mA.cm^{-2}$). Afin de comprendre pourquoi

les performances de ces OLEDs sont aussi faibles, des films de **36** dilué à 12% dans CBP, et obtenus par co-évaporation sous vide, ont été préparés pour des analyses optiques ultérieures.

Tout d'abord, les propriétés d'émission de ce film ont été mesurées et, le composé **36** dans ces conditions, a une émission $\lambda_{\text{MAXém}} = 704$ nm (semblable à la longueur d'onde d'électroluminescence $\lambda_{\text{EL}} = 700$ nm) et un rendement quantique $\Phi_{\text{PL}} = 10\%$. Par rapport à l'émission de **36** dans le PMMA, celle-ci est décalée vers le rouge ($\lambda_{\text{MAXém}}(\mathbf{36_PMMA}) = 680$ nm) et le rendement quantique est plus élevé ($\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{36_PMMA}) = 6\%$). Avec un $\Phi_{\text{PL}} = 10\%$ l' EQE_{MAX} attendu pour une OLED fluorescente est de 0,5% et de 2% pour une OLED TADF. Au vu des performances de l'OLED avec **36** comme dopant, il semblerait que ce dernier ne soit pas TADF lorsqu'il est dilué dans un film de CBP ou de mCP. En effet, des mesures de déclin de fluorescence sur le film de **36** dans le CBP montrent un signal typique d'une fluorescence directe avec $\tau(\mathbf{36_12\%CBP}) = 6,3$ ns. Les propriétés de TADF observées dans un film PMMA ne sont donc pas conservées dans les films de CBP ou de mCP, expliquant ainsi les très faibles performances des OLEDs conçues avec **36** comme dopant fluorescent.

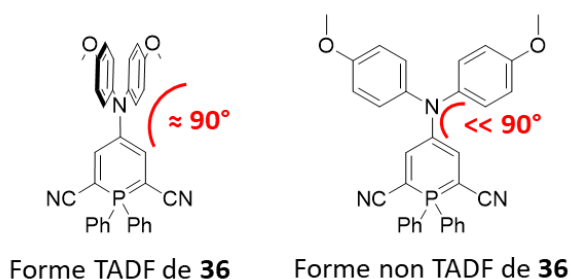


Figure 115 : Orientation du groupement N(PhOMe)_2 de **36** et propriété TADF.

Il semble donc exister deux formes ou géométries de **36** qui ont des propriétés photophysiques différentes (Figure 115) : (i) une forme TADF où l'angle de torsion entre le groupement N(PhOMe)_2 et la phosphinine doit être proche de 90° , car cette configuration réduit le recouvrement entre la HOMO et la LUMO (et le ΔE_{ST}). (ii) une deuxième forme non TADF où l'angle de torsion entre le groupement N(PhOMe)_2 et la phosphinine est inférieur à 90° , suffisamment pour agrandir le recouvrement entre la HOMO et la LUMO et augmenter le ΔE_{ST} .

Pour une raison inexpliquée à ce jour, la forme TADF semble prépondérante dans le PMMA et la forme non TADF est celle retrouvée en solution, dans le CBP et le mCP. Des interactions spécifiques entre **36** et le PMMA en film pourraient être à l'origine de ce comportement. Ces observations expérimentales mettent en lumière le rôle crucial, même si difficilement rationalisable, des interactions entre matrice et dopants.

4.5 Conclusion et perspectives

Une nouvelle série de λ^5 -phosphines a été synthétisée suite à la fonctionnalisation d'une nouvelle molécule luminescente, le DCNP.^[179] Cette série est composée de λ^5 -phosphines substituées, en *para*, par des amines. Pour la moitié de cette série, la connexion est directe sur le cycle phosphinine (**36**, **37**, **38** et **39**) et pour l'autre moitié, le cycle phosphinine et l'amine sont séparés par un pont phényle (**27**, **28**, **29** et **30**). C'est donc, au total, huit nouveaux composés qui ont été obtenus. Ces huit composés possèdent des propriétés de fluorescence dans une gamme allant du vert, λ_{max} (**30**) = 520 nm, au rouge foncé, λ_{max} (**36**) = 694 nm. Par ailleurs, les propriétés optiques des émetteurs **27** à **30** et **36** à **39** ont été étudiées en détail : l'absorption, la fluorescence, les rendements quantiques et les déclins de fluorescences (en conditions atmosphériques et inertes) ont été mesurées. De plus les propriétés rédox (voltamétrie cyclique) des composés **27**, **28**, **29**, **30**, **36**, **38** et **39** ont été enregistrées.

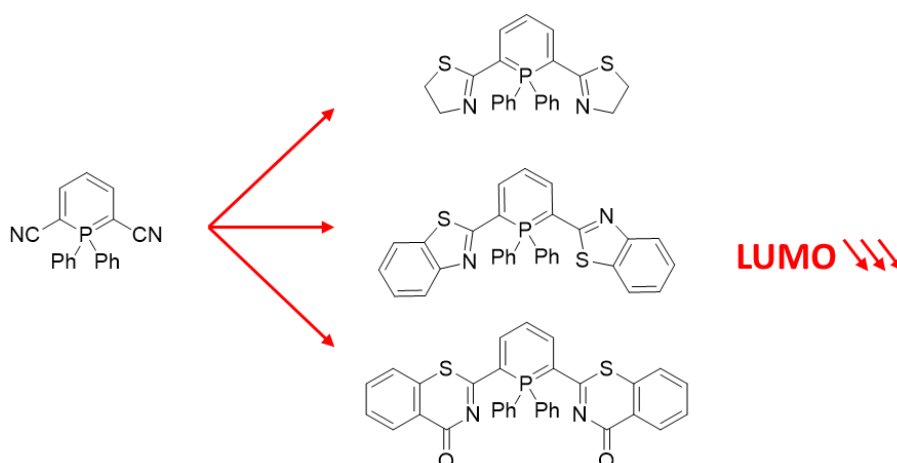


Figure 116 : Post-fonctionnalisation du DCNP développé par l'équipe d'Hayashi.

Grâce à un examen plus poussé des propriétés optiques de **36**, ses propriétés de fluorescence retardée activée par la température (TADF) ont pu être mises au jour. Il s'agit du premier exemple de phosphinine présentant des propriétés de TADF à ce jour. Ces propriétés de fluorescence retardée ont motivé l'utilisation de cet émetteur comme dopant au sein de la couche émissive d'une OLED. Des OLEDs ont donc été conçues avec le composé **36** comme émetteur, par mes soins, avec l'aide de Payal Manzhi et Bernard Geffroy à l'Ecole Polytechnique. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le composé **36** dopé à 12% dans une matrice de CBP, une OLED de couleur rouge foncé a été obtenue. Les performances obtenues sont cependant très faibles : l' EQE_{MAX} est de 0,4% et la brillance maximale atteint seulement 86 cd.m^{-2} . Ainsi un dernier examen approfondi des propriétés d'émission de **36** en film (PMMA et CBP) a permis de montrer que le composé **36** n'est TADF que dilué dans un film de PMMA, empêchant ainsi d'utiliser cette λ^5 -phosphinine à son plein potentiel dans une OLED.

Néanmoins, en 2021 l'équipe d'Hayashi a publié un brevet détaillant la post-fonctionnalisation du DCNP avec des groupements nitriles (Figure 116).^[192] Ces fonctionnalisations offrent un potentiel énorme, car la substitution des groupement nitriles permet de modifier le niveau d'énergie de la LUMO de cette λ^5 -phosphinine. Comme nous l'avons vu dans ce chapitre la C-N arylation directe du DCNP permet de modifier le niveau d'énergie de sa LUMO. En combinant cette approche avec celle d'Hayashi, il est alors possible de finement modifier les niveaux HOMO et LUMO de ces dérivés. De plus, l'enrichissement du caractère électroattracteur du cycle phosphinine permet d'introduire du transfert de charge avec un groupe d'amines beaucoup plus large, ayant des effets donneurs moins fort que le groupement PXZ ou N(PhOMe)₂. Cette plus grande liberté dans le choix des groupements électrodonneurs et électroattracteurs ouvre la voie à la synthèse de nouveaux émetteurs TADF à base λ^5 -phosphinine (Figure 117).

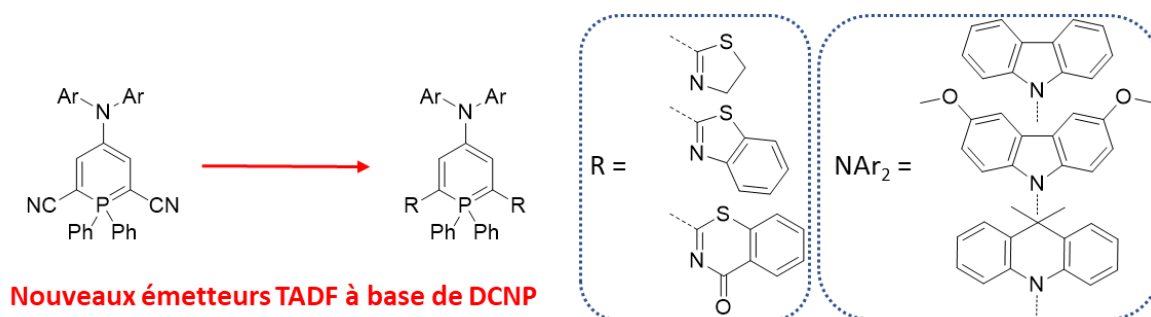


Figure 117 : Design de nouveaux émetteurs TADF à base de DCNP.

Par ailleurs, mon travail sur les λ^5 -phosphinines ne s'est pas uniquement limité aux expérimentations décrites dans ce chapitre. L'encadrement d'un stagiaire de M1, Thitiporn Sangchai, a permis de développer des dimères de λ^5 -phosphinines aux propriétés spectroélectrochimiques remarquables. De plus, une nouvelle collaboration entre notre groupe rennais et celui de Christian Müller à Berlin a été démarrée au cours de ma thèse. Dans ce cadre j'ai été amené à caractériser les propriétés optiques d'une quinzaine de nouvelles λ^5 -phosphinines.

5. Synthèse de ligands fluorescents pour la fabrication de nanoparticules hybrides multifonctionnelles

Ce chapitre résume des projets collaboratifs menés sur les nanoparticules hybrides multifonctionnelles. La majorité des résultats présentés ont été réalisés par différents collaborateurs et discutés régulièrement au cours de réunion de suivi du projet ANR Fluohyb finançant mes travaux de thèse. Les ligands synthétisés ont été développés spécifiquement pour cette application et j'ai participé à certaines caractérisations photophysiques de composés hybrides, notamment l'étude de la fluorescence retardée.

5.1 Les nanoparticules fluorescentes hybrides organiques-inorganiques

Les nanoparticules fluorescentes représentent une classe d'émetteurs aujourd'hui incontournables dans de nombreuses applications parmi lesquelles, la biomédecine,^[193] les capteurs moléculaires^[194] ou les LED.^[195] L'application principale des nanoparticules fluorescentes est certainement la bio-imagerie en fluorescence. L'utilisation de nanoparticules plutôt que de simples molécules ou sondes fluorescentes revêt de nombreux avantages : luminosité plus intense, meilleure photostabilité, cytotoxicité réduite... Ces caractéristiques font des nanoparticules fluorescentes le matériel de choix pour la bio-imagerie en fluorescence.^[193] Jusqu'à présent de nombreux nanomatériaux luminescents ont été utilisés pour toutes ces applications : des *quantum dots* (QDs), des nano-clusters métalliques, des nanomatériaux dopés aux terres rares et des nanoparticules contenant des émetteurs organiques. Ces types de matériaux ont tous leurs avantages mais aussi leurs inconvénients. Les QDs et les nano-clusters métalliques sont très stables chimiquement et peu sujets au photoblanchiment mais ils sont souvent constitués d'éléments toxiques et nécessitent des procédés de fabrication très avancés. A l'inverse, les nanoparticules contenant des molécules organiques sont simples à fabriquer, par nanoprécipitation^[196] notamment, ont des rendements quantiques élevés et présentent des couleurs d'émission extrêmement variées, mais ils possèdent bien souvent une photostabilité réduite.^[197]

L'idée de créer des nanoparticules hybrides organiques-inorganiques, qui associeraient les avantages des deux types de nanoparticules s'est rapidement imposée. Deux approches coexistent pour créer ces nanohybrides (Figure 118) : (i) le dopage d'une nanoparticule inorganique avec un composé organique, les molécules organiques sont incorporées à l'intérieur de la nanoparticule ; (ii) la création

d'un objet ayant une structure cœur-coquille (*core-shell*) avec généralement la partie inorganique au centre greffée par des molécules organiques. Les nanohybrides dopés ont l'avantage de pouvoir être réalisés en une seule étape mais avec un contrôle réduit de la taille ou du taux de dopage des nanoparticules. A l'inverse les nanohybrides cœur-coquille nécessitent souvent plusieurs étapes de synthèse, mais la taille du cœur et de la coquille peut être contrôlée de manière indépendante.

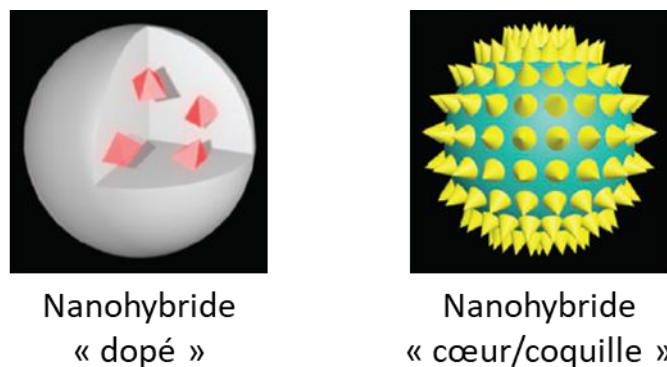


Figure 118 : Nanohybrides dopé (gauche) et cœur/coquille (droite). Illustration inspirée de Chen et al.^[198]

Un exemple de nanohybride dopé a été produit par Wang *et al.* en 2015. Ils ont dopé des nanoparticules de SiO₂ avec un émetteur vert, le CWQ-11, en utilisant la méthode de Stöber (Figure 119). Les nanoparticules ont été obtenues en une seule étape : l'émetteur organique est dissous dans la solution qui sert à préparer les nanoparticules, ainsi l'émetteur se retrouve piégé dans la matrice de SiO₂. Les auteurs ont ensuite comparé les propriétés d'émission du CWQ-11 et du CWQ-11@SiO₂ : les nanoparticules de CWQ-11@SiO₂ se sont révélées être plus émissives que le CWQ-11 dans l'eau. De plus, la fluorescence de CWQ-11@SiO₂ reste stable dans une gamme de pH allant de 1 à 11, reste stable en fonction de la viscosité du milieu et est beaucoup plus résistante au photoblanchiment que CWQ-11 seul. Aussi, les nanoparticules CWQ-11@SiO₂ sont tout à fait biocompatibles. L'hybridation entre une nanoparticule inorganique (SiO₂) et un émetteur organique (CWQ-11) a ainsi permis d'accroître la stabilité de l'émetteur organique en milieu biologique et de le rendre biocompatible.^[199]

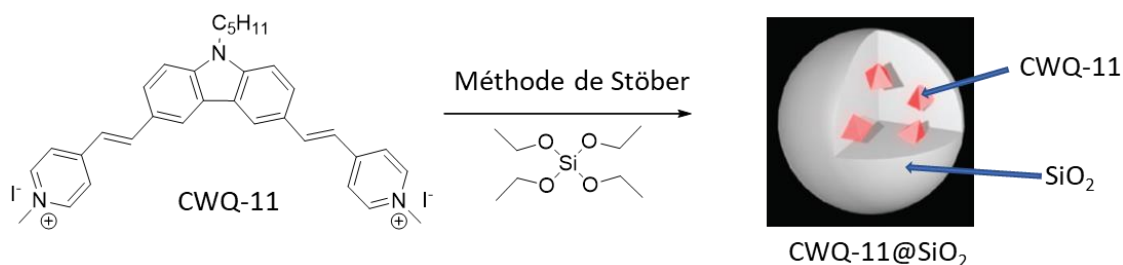


Figure 119 : Synthèse et composition de CWQ-11@SiO₂.

Un exemple très intéressant de nanohybride de type cœur/coquille a été produit par Clark *et al.* en 2000. Ils ont greffé un émetteur ayant de l'activité en optique non linéaire autour d'une

nanoparticule d'or (Figure 120). Pour ce faire ils ont entouré des nanoparticules d'or d'une couche d'un copolymère de styrène et d'acide méthacrylique puis fonctionnalisé la couche de copolymère avec un émetteur organique rouge, le JPW4041. Le JPW4041 a la particularité d'être actif en optique non linéaire du second et du troisième ordre (génération de seconde harmonique et absorption à deux photons), ce qui va entrer en synergie avec la nanoparticule d'or. En effet, ces nanoparticules d'or produisent une diffusion Raman exaltée en surface (*Surface-enhanced Raman scattering*), un phénomène connu pour grandement augmenter la génération de seconde harmonique. Grâce à cette stratégie, la génération de seconde harmonique du JPW4041 est multipliée par vingt ! Les auteurs ont alors pu faire de l'imagerie de fluorescence excitée à deux photons avec les nanohybrides de JPW4041@Au dans des cellules vivantes.^[200]

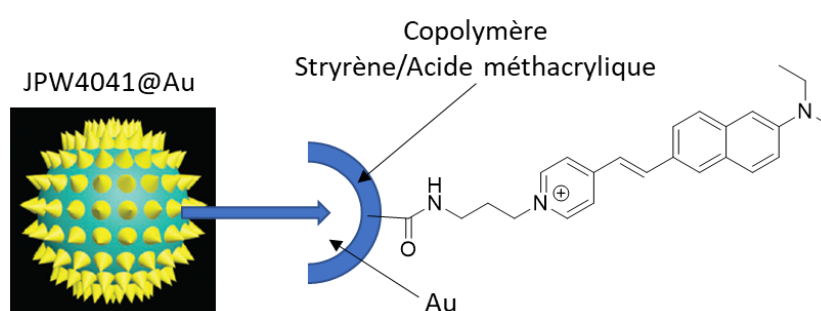


Figure 120 : Composition de JPW4041@Au.

Les nanoparticules hybrides permettent ainsi de repousser les limites des nanoparticules déjà existantes mais aussi d'entrevoir de nouvelles applications. En combinant les propriétés de fluorescence d'un émetteur organique et d'autres propriétés provenant de nanomatériaux inorganiques, il devient possible de créer de nouveaux matériaux multifonctionnels.^[197]

En revanche, l'insertion d'un émetteur organique au sein ou autour d'une nanoparticule inorganique peut donner lieu à une diminution, voire un piégeage de sa luminescence. En effet, l'agrégation de molécules fluorescentes entraîne bien souvent un piégeage de la fluorescence par un phénomène d'extinction causée par agrégation (ACQ) comme nous l'avons vu précédemment (Figure 7). L'utilisation d'émetteur AIE est donc la solution parfaite pour contourner ce problème : en dopant à l'intérieur, ou en greffant autour, d'une nanoparticule un émetteur de type AIE, la fluorescence de l'émetteur va être activée, car le confinement d'un tel luminophore entraîne une diminution drastique du processus de conversion interne. L'utilisation d'émetteur organique AIE est donc la clef pour concevoir des nanoparticules fluorescentes hybrides organiques-inorganiques.^[197,198,201]

C'est dans ce contexte que notre équipe, en collaboration avec des chercheurs du CiNaM (Marseille), du LPICM (Palaiseau) et dans le cadre du projet ANR FluoHyb, a développé une nouvelle approche pour créer des nanoparticules hybrides organiques-inorganiques multifonctionnelles. Ces

hybrides constituent un nouveau type de matériau pour les OLEDs, combinant propriétés d'émission, provenant de la partie organique, et de transport de charges, provenant en partie de la partie inorganique (Figure 121). Etant donné que la taille de la couche émissive d'une OLED est généralement inférieure à la centaine de nm, les nanohybrides devaient avoir la taille la plus petite (< 5 nm) et contrôlée possible. L'utilisation d'une approche cœur-coquille était donc indispensable. La synthèse de ces nanohybrides reste néanmoins simple, elle consiste à combiner un émetteur AIE à base de phosphole comportant une fonction hydroxy-oxophosphole (POOH) avec une nanoparticule d'oxyde de zinc (ZnO). La fonction POOH a la particularité d'agir comme une fonction de greffage sur de nombreux oxydes métalliques, en mélangeant des nanoparticules de ZnO avec des émetteurs ayant une fonction POOH des hybrides organiques-inorganiques se forment spontanément.^[202]

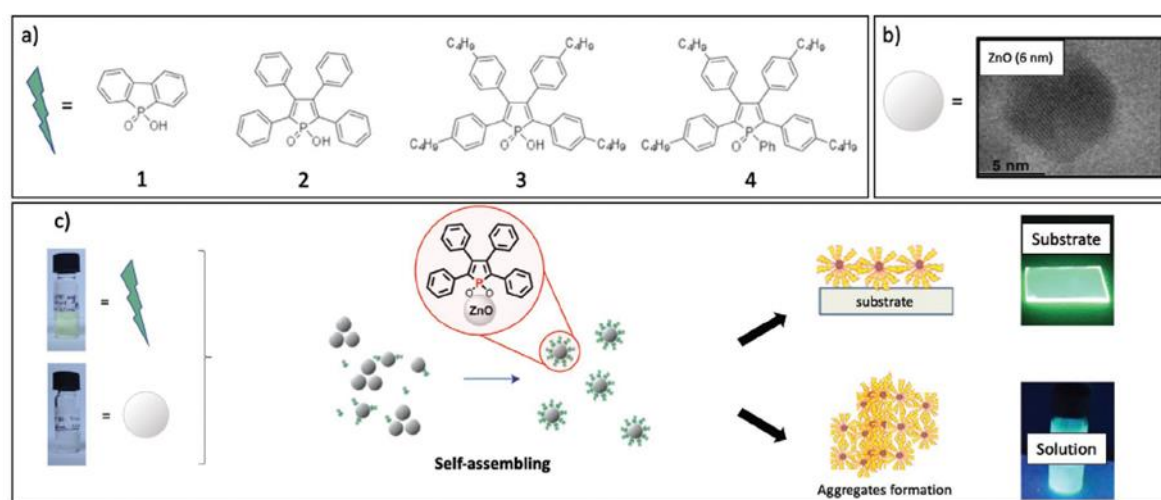


Figure 1. a) Molecular structures of the fluorescent molecules (1, 2, 3) bearing phosphole unit to bind to ZnO surface; molecule 4 is a reference phosphole without grafting unit. b) Zinc oxide nanoparticles used for the study. c) Scheme of the aggregation-induced emission (AIE) effect when molecules are grafted onto ZnO nanoparticles forming highly emissive materials, used as layer on a substrate or aggregates in solution.

Figure 121 : Nanohybrides fluorescents organiques-inorganiques auto-assemblés obtenus par mélange d'émetteurs AIE avec une fonction POOH et de nanoparticules de ZnO.^[143]

Ces nanohybrides ont pu être déposés sur des substrats par *spin coating*. Les films obtenus présentent une fluorescence intense ($\Phi_F = 39\%$) et une émission située dans le vert ($\lambda_{em} = 514$ nm). Ces nanohybrides ont été testés comme émetteurs dans une OLED, permettant d'utiliser un procédé de fabrication par voie liquide. Les performances sont faibles mais le dispositif fonctionne : la tension de seuil est d'environ 4 V et la brillance maximale est de 90 cd.m^{-2} .^[143]

L'objectif principal du projet est d'élargir la gamme d'émission de ces nanohybrides à base de ZnO et d'augmenter les performances des dispositifs. Dans ce cadre, mon travail a été de développer de nouveaux ligands AIE fluorescents pour atteindre ces objectifs. Les nouveaux ligands devront donc émettre à des longueurs d'onde allant du bleu au rouge et posséder une fonction permettant de les greffer sur ZnO. De plus, afin d'améliorer les performances des dispositifs, les ligands devront avoir

5.2 Synthèse des ligands AIE

130

66). Les composés **40**, **41** et **42** peuvent être purifiés de même la manière que les composés **16**, **17** et **18** : par précipitation et par chromatographie sur gel de silice après traitement des composés par la triéthylamine.

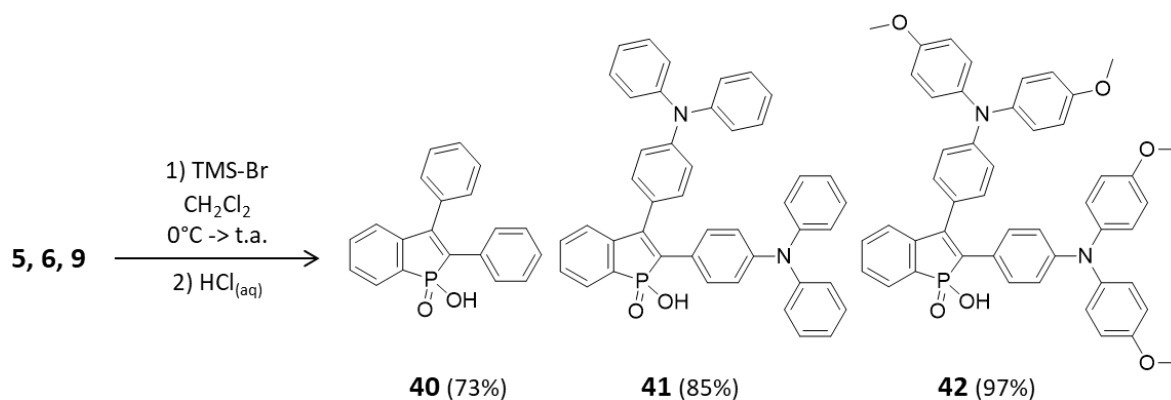


Figure 123 : Synthèse des molécules **40**, **41** et **42**.

Afin d'obtenir un ligand pour nanohybride TADF, une nouvelle stratégie de design moléculaire a été choisie. En effet, comme nous l'avons vu au cours du chapitre 2, l'utilisation de fonctions POOH sur le cœur benzophosphole ne permet pas de générer de TADF. Nous avons vu ensuite que l'utilisation d'acides phosphiniques comme accepteurs permettait d'obtenir du TADF avec un fluorophore greffable (composé **18**), mais leur greffage entraîne une perte des propriétés de TADF car le greffage passe par la formation de POO^- , fonction riche en électrons. Ce changement dans les propriétés électroniques de la molécule fait disparaître le transfert de charge, indispensable à l'obtention du phénomène TADF.

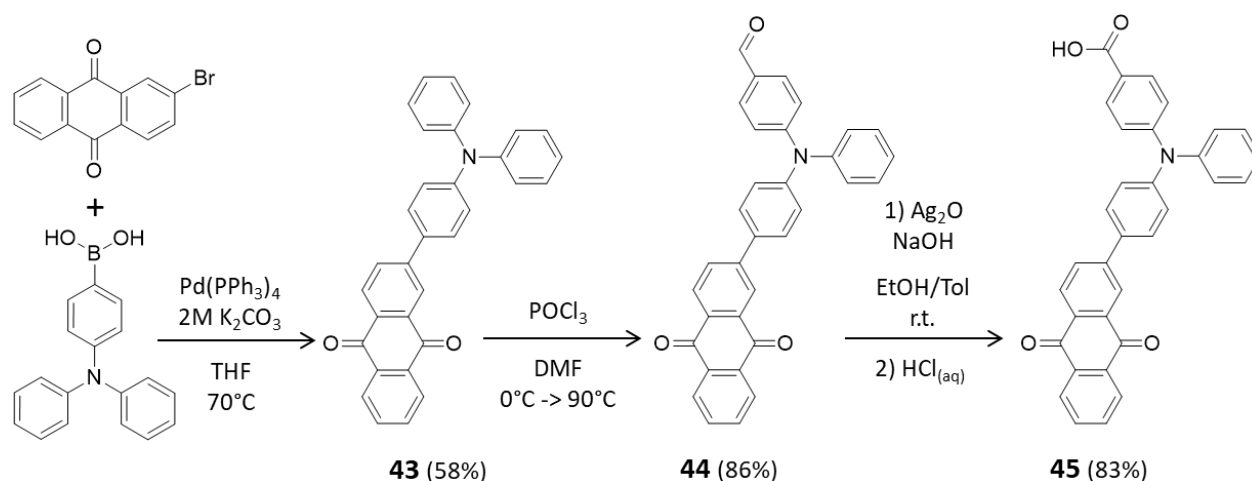


Figure 124 : Synthèse des molécules **43**, **44** et **45**.

Il a donc fallu revoir entièrement le design de nos composés pour combiner le TADF et l'aspect greffable. Nous avons donc décidé d'introduire une fonction de greffage non pas sur la partie acceptrice mais sur la partie donneuse d'électrons : lors du greffage le caractère électrodonneur du

groupement devrait même se renforcer, ce qui pourrait réduire le ΔE_{ST} . Afin de valider ces assertions, nous avons choisi la molécule **43** comme plateforme TADF (Figure 124). Cette molécule a déjà été synthétisée, et testée comme émetteur dans une OLED non dopée fabriquée par voie liquide. Le composé **43** émet dans le rouge ($\lambda_{ém} = 622$ nm) et, il possède des propriétés de TADF et d'AIE.^[203]

La molécule **43** a été synthétisée en suivant la procédure de Bin Huang *et al.* puis, a été ajoutée à cette molécule une fonction permettant le greffage sur le ZnO, le groupement COOH, facilement accessible synthétiquement. Pour ce faire, le composé **43** a tout d'abord été formylé par la réaction de Vilsmeier-Haack. De cette manière, le composé **44** est obtenu avec un rendement de 86% (Figure 124). L'oxydation de l'aldéhyde a ensuite été réalisée par l'action de l'oxyde d'argent en milieu basique. Un traitement ultérieur en milieu acide a permis d'obtenir le composé **45** avec un rendement de 83% (Figure 124).

5.3 Propriétés optiques des ligands AIE

Les spectres d'absorption de **40**, **41** et **42** ont été mesurés en solution dans le dichlorométhane à une concentration de 10^{-5} mol.L⁻¹. Les spectres d'émission des composés **40**, **41** et **42** ont été mesurés à l'état solide (poudre).

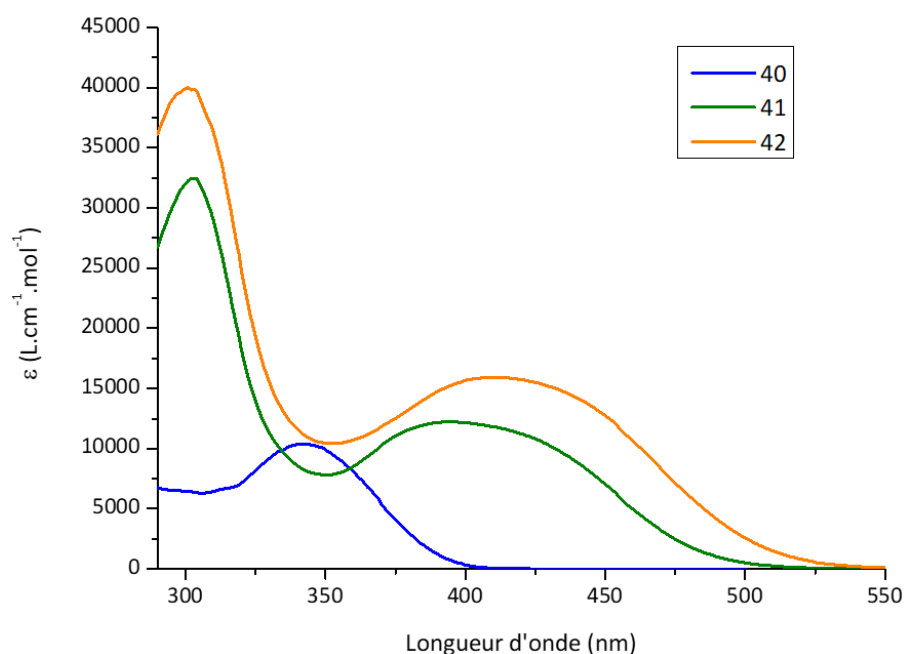


Figure 125 : Spectres d'absorption UV-visible des composés **40**, **41** et **42** dans le DCM

Les propriétés d'absorption des composés **40**, **41** et **42** sont similaires à leurs équivalents avec des fonctions POOEt, les composés **5**, **6** et **9** respectivement (Figure 43). Seul un léger décalage vers le rouge des bandes situées dans le visible est observé pour les composés **41** et **42** : $\lambda_{seuilabs}(6) = 482$

nm, $\lambda_{\text{seuil abs}}(\mathbf{41}) = 484$ nm, $\lambda_{\text{seuil abs}}(\mathbf{9}) = 502$ nm et $\lambda_{\text{seuil abs}}(\mathbf{42}) = 507$ nm (Figures 46 et 125). Ce résultat était attendu, car ces molécules ont des structures similaires entre elles. La fonction POOH est aussi légèrement plus électroacceptrice que le fonction POOEt, cela explique le léger décalage bathochrome observé de la bande issue d'un transfert pour les composés **41** et **42**.

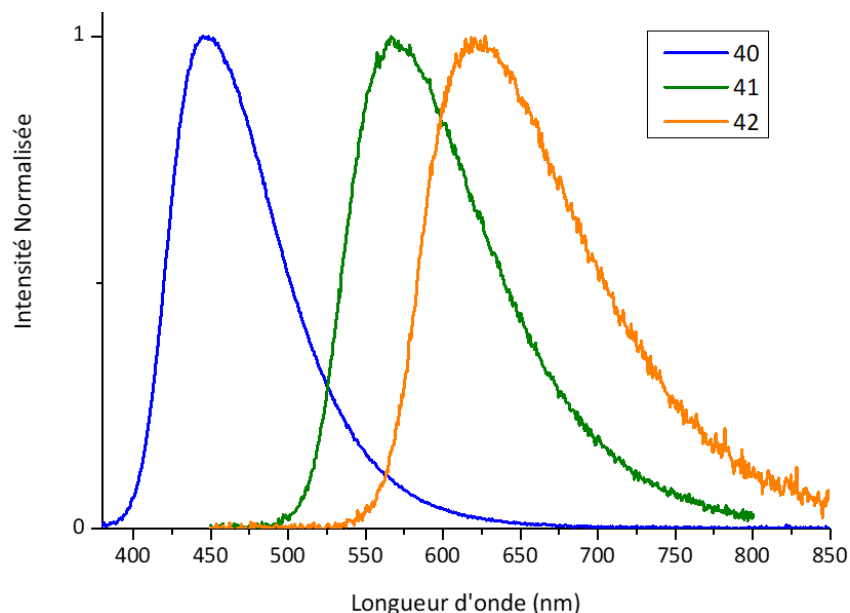


Figure 126 : Spectres d'émission des composés **40**, **41** et **42** à l'état solide

De même, les propriétés d'émission des composés **40**, **41** et **42** à l'état solide sont similaires à leurs équivalents avec des fonctions POOEt. Les maxima de longueurs d'onde d'émission sont décalés vers le rouge : $\lambda_{\text{max ém}}(\mathbf{5}) = 442$ nm, $\lambda_{\text{max ém}}(\mathbf{40}) = 448$ nm, $\lambda_{\text{max ém}}(\mathbf{6}) = 556$ nm, $\lambda_{\text{max ém}}(\mathbf{41}) = 566$ nm, $\lambda_{\text{max ém}}(\mathbf{9}) = 610$ nm et $\lambda_{\text{max ém}}(\mathbf{42}) = 627$ nm (Figures 49 et 126). Le passage de la fonction POOEt à la fonction POOH entraîne une diminution du rendement quantique (Tableau 15).

Tableau 15 : Propriétés optiques des composés **40**, **41** et **42**

	$\lambda_{\text{max abs}} \text{ (nm)}$	$\epsilon \text{ (L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{max ém}} \text{ poudre (nm)}$	$\Phi_{\text{PL}} \text{ absolu poudre (\%)}$
40	341	10 000	448	82
5	340	6 000	442	100
41	302, 394	32 000, 12 000	566	34
6	302, 406	45 000, 18 000	556	100
42	301, 410	40 000, 16 000	627	17
9	301, 415	50 000, 21 000	610	65

Les propriétés optiques ont été mesurées en solution dans le dichlorométhane (DCM) à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹ et à l'état solide sous forme de poudre.

Le spectre d'absorption de **45** a été mesuré en solution dans le toluène à une concentration de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹. Le composé **45** possède 2 bandes d'absorption dans l'UV à 330 et 355 nm d'intensités proches ($\epsilon \approx 21\,000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ et $\epsilon \approx 18\,000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ respectivement). Une troisième bande apparaît dans le visible, de plus faible intensité ($\epsilon \approx 7\,000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹), à 435 nm (Figure 127). Ces caractéristiques sont similaires au composé **43**. Néanmoins, la dernière bande, attribuée à un transfert de charge par Bin Huang *et al.*, est décalée vers le rouge dans le cas de **43** ($\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{43}) = 462$ nm).^[203] En effet la présence du groupement COOH sur le composé **45** réduit le caractère électrodonneur de la triphénylamine, le transfert de charge entre l'antraquinone et l'amine est donc moins intense ce qui explique le décalage vers le bleu de la bande.

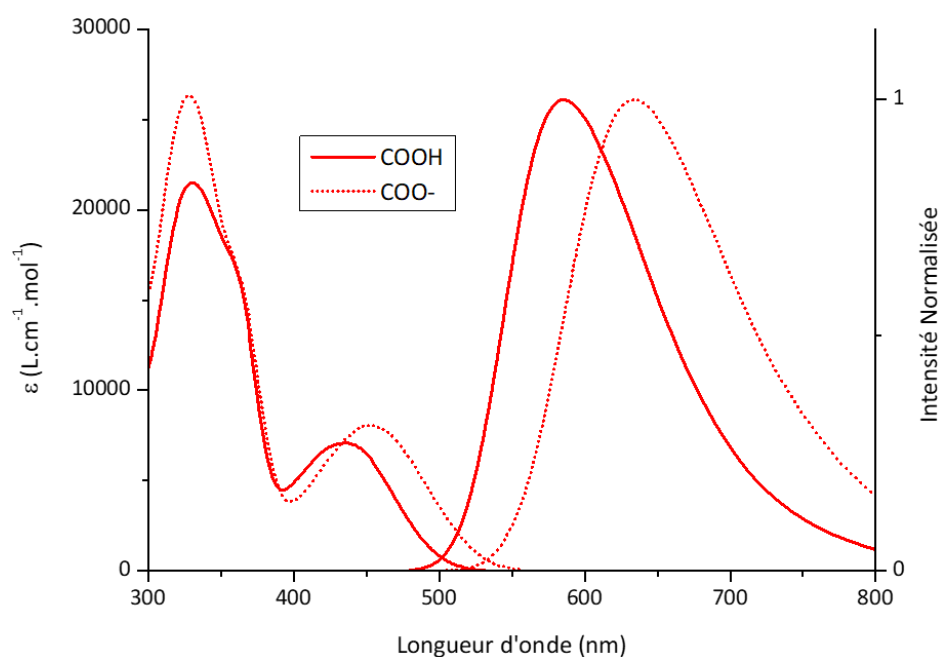


Figure 127 : Spectres d'absorption UV-visible et spectres d'émission du composé **45** dans le toluène (COOH) et dans une solution d'Et₃N à 1% dans le toluène (COO-).

Le spectre d'émission de **45** subit un décalage hypsochrome par rapport au composé **43** : $\lambda_{\text{maxém}}(\mathbf{45}) = 586$ nm, $\lambda_{\text{maxém}}(\mathbf{43}) = 622$ nm. Ce décalage provient aussi de la présence du groupement COOH. A l'état solide, le composé possède un maximum d'émission situé à 609 nm. De manière surprenante la présence du groupement COOH modifie le « type » d'émission du composé **45** : le composé **43** est un émetteur de type AIE, mais à l'inverse l'émetteur **45** possède un comportement d'émetteur de type ACQ. Le rendement quantique d'émission de **45** vaut 44% dans le toluène et seulement 3% en poudre.

Afin de « simuler » les propriétés optiques de l'émetteur **45** après greffage sur nanoparticules, les spectres d'absorption et d'émission de **45** ont été mesurés dans une solution basique de toluène (avec 1% de triéthylamine comme base). En effet, le greffage a lieu de la manière suivante : (i) la

fonction COOH (ou POOH) se déprotone au contact de l'oxyde métallique, basique. (ii) la fonction COO⁻ (ou POO⁻) se greffe à la surface de la nanoparticule grâce à l'interaction électrostatique forte entre l'émetteur et la surface de la nanoparticule.^[143] L'étude des propriétés optiques de la forme basique de **45** permet donc d'avoir une assez bonne idée de ses propriétés sous forme de nanohybride. Ainsi, dans une solution basique de toluène, la bande à transfert de charge de **45** se décale vers le rouge ($\lambda_{\text{abs}}(\text{45_COO}^-) = 453 \text{ nm}$) de même que le maximum d'émission ($\lambda_{\text{maxém}}(\text{45_COO}^-) = 635 \text{ nm}$). En effet, la forme COO⁻ est électrodonneuse et renforce le transfert de charge entre la triphénylamine et l'anthraquinone. Ce décalage de l'émission vers le rouge entraîne naturellement une baisse du rendement quantique ($\Phi_{\text{f}}(\text{45_COO}^-) = 22\%$). La présence du groupement COOH et la réduction de l'intensité du transfert de charge a une seconde conséquence, le composé **45** ne présente pas de TADF en solution dans le toluène. Néanmoins les propriétés de TADF sont restaurées sous forme de nanohybride. L'analyse des propriétés TADF de **45** est présentée dans le sous-chapitre suivant.

5.4 Nanohybrides bleus, verts et rouges utilisés comme émetteurs dans un dispositif OLED

Le travail de greffage a été réalisé par Jonathan Phelipot, doctorant au CiNaM (Marseille) et participant au projet ANR FluoHyb. Les données présentées ont été fournies par cet étudiant, mis à part l'étude des propriétés TADF réalisée par mes soins au laboratoire à Rennes. L'ensemble de ces données ont été discutées régulièrement au cours de réunion du consortium.

Les composés **40**, **41**, **42** et **45** ont été envoyés au CiNaM afin d'être testés comme nouveaux ligands de nanohybrides pour OLED. Pour former des nanohybrides, des nanoparticules de ZnO sont mélangées avec un des ligands en solution dans un mélange de chloroforme et de chlorobenzène. Cette solution est chauffée pour aider à la solubilisation des ligands, et les nanohybrides s'auto-assemblent. Cependant, ces nanohybrides ne sont pas directement utilisables comme couche électroluminescente dans une OLED car ces espèces ont tendances à former des agrégats de taille importante, de plus, le transport de charges de ces matériaux reste insuffisant. La solution développée au sein du laboratoire marseillais consiste à ajouter à cette couche deux nouveaux éléments : (i) de l'acide oléique (OA), qui va permettre de réduire et ralentir la formation des agrégats de nanohybrides (ii) l'incorporation de ces nanohybrides dans une matrice, constituée d'un polymère de PVK et d'oxadiazole, augmentant ainsi les propriétés de transport de la couche émissive. La couche émissive de nanohybrides est donc obtenue en mélangeant le ZnO, le ligand, l'acide oléique, le PVK et l'oxadiazole dans un mélange chloroforme/chlorobenzène. Ce mélange est

porté à 100°C jusqu'à obtenir une solution translucide, des films peuvent être ensuite obtenus par *spin coating*. Le travail de Jonathan Phelipot a consisté à optimiser les quantités et concentrations de solvants, de ZnO, de ligands, d'acide oléique et de matrice, mais aussi à optimiser les protocoles de fabrication des nanohybrides et de dépôt en couche mince afin d'obtenir les meilleures performances de dispositif possible.

A la suite de ces étapes d'optimisation, les films obtenus ont été caractérisés à l'aide de multiples techniques pour rationaliser les résultats obtenus : absorption, émission, rendement quantique, morphologie (par AFM)... Les propriétés d'émission changent drastiquement en passant des ligands seuls aux nanohybrides (NH) (Tableau 16).

Tableau 16 : Propriétés d'émission des composés **40**, **41**, **42** et **45** à l'état solide.

	$\lambda_{\text{maxém}}$ (nm) ligand	Φ_{PL} (%) ligand	$\lambda_{\text{maxém}}$ (nm) NH	Φ_{PL} (%) NH
40	448	82	460	22
41	566	34	540	98
42	627	17	570	n.d.
45	609	3	640	17

Les propriétés optiques ont été mesurées à l'état solide sous forme de poudre pour les ligands et sous forme de film pour les nanohybrides (NH). n.d. = non disponible.

L'émission du composé **40** reste quasi-identique, seul un léger décalage bathochrome est observé : $\lambda_{\text{maxém}}(\mathbf{40}) = 448$ nm et $\lambda_{\text{maxém}}(\mathbf{40_NH}) = 460$ nm. Néanmoins le rendement quantique diminue très fortement après greffage sur la nanoparticule, il passe de 82% à 22%. D'ailleurs, à plusieurs reprises ce composé avait montré une émission moins intense en film qu'en poudre, c'est encore une fois le cas ici. L'émission des composés **41** et **42** est décalée vers le bleu à la suite du greffage sur les nanoparticules ($\Delta\lambda(\mathbf{41}) = 26$ nm et $\Delta\lambda(\mathbf{42}) = 57$ nm) (Tableau 16). Ce décalage était attendu car le changement des propriétés d'émission de la fonction POOH vers POO⁻ a été étudié dans le chapitre 3. Sous forme de nanohybride le transfert de charge de l'arylamine vers le phosphole, maintenant riche en électrons, est fortement réduit, expliquant ainsi le décalage hypsochrome de l'émission. Le rendement quantique de **41** passe de 34% à 98% après greffage, une valeur identique au composé **6**, la même molécule avec une fonction POOEt. L'émission du composé **45** se décale vers le rouge après greffage sur nanoparticules ($\Delta\lambda(\mathbf{45}) = 31$ nm), c'est en accord avec les mesures réalisées dans le toluène et la solution de toluène basique (voir *infra*). Le rendement quantique est plus élevé sous la forme de nanohybrides $\Phi_{\text{F}}(\mathbf{45_NH}) = 17\%$ que lorsque le composé est sous forme de poudre $\Phi_{\text{F}}(\mathbf{45_poudre}) = 3\%$.

Quatre films différents ont été préparés par Payal Manzhi, post-doctorante sur le projet ANR FluoHyb à l'Ecole Polytechnique, et envoyés à Rennes pour l'analyse de leur déclin de fluorescence. Le premier film a été préparé à partir d'un dépôt de nanohybrides pur (NH). Le deuxième film est constitué de nanohybrides dilués à 10% dans une matrice de PMMA (NH_PMMA). Le troisième film est constitué de nanohybrides dilués à 10% dans la matrice utilisée pour réaliser les OLEDs, soit un mélange de PVK et d'oxadiazole (NH_PVK_OXD). Le dernier film est similaire au troisième film, seul de l'acide oléique a été rajouté (NH_PVK_OXD_OA). Le rendement quantique de ces quatre films a été mesuré par Payal Manzhi. Des études de déclin de fluorescences ont été réalisées sur le composé **45**, dilué dans un film de PMMA, et les quatre autres films évoqués précédemment (Tableau 17). Le but est de comprendre l'impact de chaque constituant de la couche émissive sur les propriétés TADF.

Tableau 17 : Propriétés photophysiques des films TADF contenant des nanohybrides (**45** et ZnO).

Film	Φ_{PL} (%)	Φ_d/Φ_p	τ_p (ns)	τ_d (μ s)
45 _PMMA	Pas de fluorescence retardée			
NH_pur	1	6,6	2,3	0,94
NH_PMMA	6	1,7	8,4	1,24
NH_PVK_OXD	6	0,85	15,9	1,60
NH_PVK_OXD_OA	7	0,11	10,4	0,72

Les propriétés optiques ont été mesurées à l'état solide sous forme de film. Φ_{PF} désigne le rendement quantique directe, Φ_{DF} le rendement quantique retardée, τ_p le temps de vie de fluorescence directe et τ_d le temps de vie de fluorescence retardée.

Tout d'abord, le composé **45** ne présente pas de fluorescence retardée lorsqu'il est dilué dans un film de PMMA. La fluorescence retardée apparaît uniquement lorsque le composé **45** est greffé sur la nanoparticule de ZnO. Pour les quatre films contenant des nanohybrides, le temps de vie de fluorescence retardée est de l'ordre de la microseconde avec des valeurs comprises entre 0,72 μ s et 1,60 μ s. Les rendements quantiques sont compris entre 6 et 7% pour les films ayant une matrice polymère et le rendement quantique chute à 1% lorsque les nanohybrides sont déposés pur (NH). Cette différence dans les rendements quantiques donne lieu à une nette différence pour les temps de vie de fluorescence directe : 2,3 ns pour NH et environ 10 ns pour les trois autres films. L'efficacité du TADF, illustrée par le rapport Φ_d/Φ_p est très variable. En effet, le ratio est très bon pour le film de nanohybrides pur ($\Phi_d/\Phi_p(\text{NH}) = 6,6$) et reste bon pour les nanohybrides dans le PMMA ($\Phi_d/\Phi_p(\text{NH_PMMA}) = 6,6$). Le recyclage des états triplets devient faible avec l'utilisation de PVK et d'oxadiazole comme matrice ($\Phi_d/\Phi_p(\text{NH_PVK_OXD}) = 0,85$) et devient quasi-inexistant quand l'acide oléique est utilisé comme additif ($\Phi_d/\Phi_p(\text{NH_PVK_OXD_OA}) = 0,11$). Les déclins ont aussi été mesurés à basse température (77K) pour confirmer le type de fluorescence retardée observée

(Figure 128). La diminution du rapport Φ_d/Φ_p à basse température nous permet d'établir qu'il s'agit de fluorescence retardée activée thermiquement, TADF.

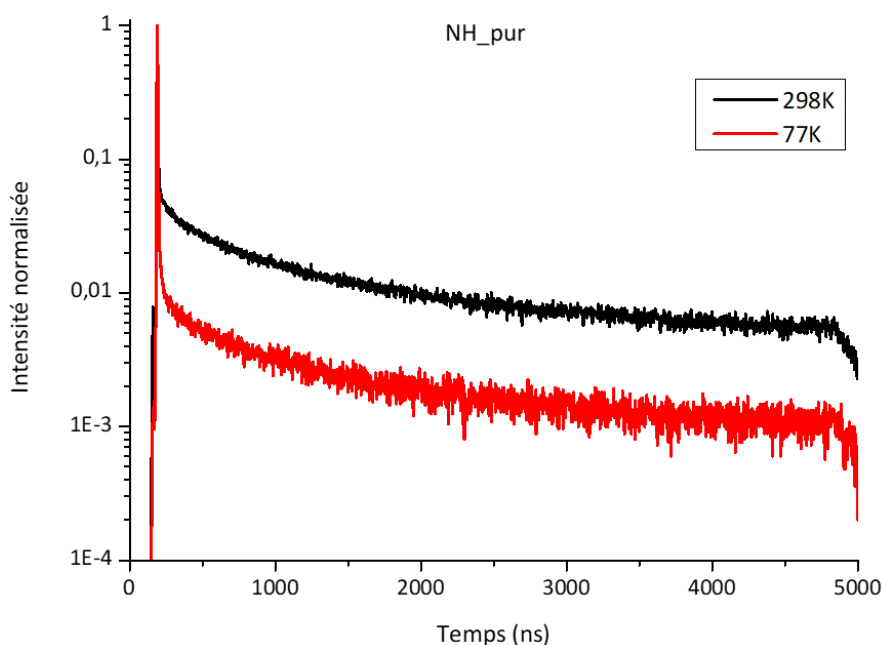


Figure 128 : Déclins de fluorescence retardée du film *NH_pur* à 77K et 298K.

L'utilisation de PVK et d'oxadiazole comme matrice pour les nanohybrides avec **45** est défavorable vis-à-vis du processus de TADF. En effet, en passant du PMMA au PVK et oxadiazole le ratio Φ_d/Φ_p est divisé par deux. De plus, ce ratio est encore divisé par huit lorsque l'acide oléique est ajouté. Cette baisse très importante pourrait provenir de l'existence d'un équilibre entre les formes acide et basique de **45** suite à l'ajout de d'acide oléique. En effet, la forme acide de **45** n'est pas TADF et pourrait donc stopper le recyclage des états triplets en singulets. L'ajout d'acide oléique qui permet de mieux contrôler la morphologie des films et ainsi éviter des problèmes de court-circuit dans l'OLED a malheureusement un impact négatif sur les propriétés de TADF. Néanmoins, malgré l'absence de TADF ce ligand permet la formation de nanohybrides émissifs rouges, de plus, la morphologie des films obtenus avec ces nanohybrides est très bonne (très faible rugosité).

Une fois le processus de fabrication de la couche émissive optimisé et maîtrisé des dispositifs OLED ont été conçus. Ces OLEDs ont été conçues à l'Ecole Polytechnique (LPICM, Palaiseau) par Jonathan Phelipot, Payal Manzhi, Denis Tondelier et Bernard Geffroy. Les OLEDs adoptent la configuration suivante (Figure 129) : ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/Couche électroluminescente (50 nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (20nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm). Le PEDOT:PSS est utilisé comme HIL et HTL, le BCP comme HBL et le Alq₃ comme ETL. Les deux premières couches, le PEDOT:PSS et la couche électroluminescente, sont déposées par voie liquide (*spin coating*) et les suivantes par voie sèche

(évaporation sous vide). Trois OLEDs de couleurs différentes, bleue, verte et rouge, ont été développées et optimisées en utilisant des nanohybrides avec **40**, **41** et **45** comme ligands (Figure 129).



Figure 129 : Architecture OLED et photographie des dispositifs à nanohybrides avec les ligands **40** (gauche), **41** (milieu) et **45** (droite) en fonctionnement. Illustration de Jonathan Phelipot.

Les performances des OLEDs obtenues sont résumées dans le Tableau 18. L'OLED bleue (ligand **40**) possède une efficacité faible, $EQE_{MAX}(\mathbf{40}) = 0,44\%$, et présentait des performances peu reproductibles. Cela est attribué à la mauvaise morphologie des films obtenus avec le ligand **40**, des agrégats se forment rapidement et perturbent le fonctionnement de l'OLED. L'OLED verte (ligand **41**) possède une efficacité honorable, $EQE_{MAX}(\mathbf{41}) = 1,35\%$, celle-ci vient des excellentes propriétés de luminescence des nanohybrides avec **41**, $\Phi_{PL}(\mathbf{41_NH}) = 98\%$, et d'une morphologie correcte de la couche émissive. Avec cette OLED, le processus de recombinaison de charge au sein de la couche émissive est donc peu efficace, avec un tel rendement quantique l' EQE_{MAX} pourrait atteindre les 5%. L'OLED rouge (ligand **45**) possède une efficacité faible, $EQE_{MAX}(\mathbf{45}) = 0,58\%$, ce résultat provient du faible rendement quantique des nanohybrides avec **45** comme ligand et de l'extinction de la fluorescence retardée au sein de la couche émissive.

Tableau 18 : Performances des dispositifs à nanohybrides avec les ligands **40**, **41** et **45**.

Ligand	V_{seuil} (V)	Efficacité lumineuse ($lm.W^{-1}$)	$EQE_{MAX}(\%)$
40	5	0,31	0,44
41	4	1,42	1,35
45	6	0,36	0,58

Pour conclure, quatre nouveaux ligands, **40**, **41**, **42** et **45** ont été associés avec des nanoparticules de ZnO pour créer un nouveau matériau émissif pour les OLEDs. Les propriétés d'émission de ces nanohybrides ont été étudiées et la combinaison du ZnO avec **41** s'est révélée particulièrement émissive ($\Phi_{PL} = 98\%$ à l'état solide). Le ligand **45** possède des propriétés de TADF une fois greffé sur ZnO, mais qui sont cependant très réduites une fois dans la couche émissive. Des OLEDs, de couleur bleue, verte et rouge, ont été fabriqués avec les nanohybrides en utilisant **40**, **41**

et **45** comme ligand. Les performances sont très faibles pour les OLEDs bleue et rouge, $EQE_{MAX} \approx 0,5\%$, et moyennes pour l'OLED verte, $EQE_{MAX} = 1,35\%$.

5.5 Nanohybrides de cinabres chiraux : nouveaux matériaux pour la génération de CPL

L'introduction d'une perturbation chirale sur un chromophore peut donner lieu à deux nouveaux phénomènes : le dichroïsme circulaire (CD) et, si le chromophore est luminescent, de la luminescence circulairement polarisée (CPL). Le CD traduit la propension d'une espèce chirale à absorber préférentiellement une lumière circulairement polarisée droite ou gauche. La CPL traduit la propension d'une espèce chirale à émettre préférentiellement une lumière circulairement polarisée droite ou gauche.^[204] Les matériaux à CPL sont aujourd'hui étudiés en détail au vu de leur potentielle applications pour la technologie OLED ou pour le stockage de données.^[205] Les manières les plus courantes d'obtenir de la CPL est de la générer à partir, de molécules luminescentes ayant une structure chirale (émetteurs organiques^[206], polymères^[207] ou complexes de métaux^[208]) ou bien, à partir d'émetteurs achiraux depuis des environnements chiraux (hôtes^[209] ou autoassemblages chiraux^[210]).

Dans ce contexte, en collaboration avec l'équipe japonaise de T. Nakashima du NAIST (Nara), nous avons développé un nouveau matériau CPL-actif composé d'un émetteur achiral AIE, l'émetteur **42**, greffé autour d'une nanoparticule chirale de cinabre (α -HgS). Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus par Jumpei Kuno, doctorant au sein de l'équipe du Prof. Nakashima.

Par ailleurs, il est bon de mentionner que les benzophospholes synthétisés dans le chapitre 2 présentent tous un centre stéréogénique sur l'atome de phosphore. En effet, celui-ci est tétraédrique et possède quatre substituants différents. Le composé **6** avaient ainsi été séparé sur colonne chirale par N. Vanthuyne à l'iSm2 (Marseille) et les isomères (R)-**6** et (S)-**6** avait été isolés. Finalement, ces deux énantiomères n'avaient quasiment pas montré d'activités chiroptiques (signaux très faibles en CD et pas de signaux en CPL). L'approche des nanohybrides est donc particulièrement intéressante et surtout, indépendante de la chiralité qui pourrait être déjà présente sur le benzophosphole.

Les nanoparticules développées par nos collaborateurs ont en réalité deux sources de chiralité. La première provient du réseau cristallin : le cinabre cristallise dans un groupe d'espace trigonal chirale, $P3_121$, ou $P3_221$ son énantiomorphe et il est possible de synthétiser des nanoparticules de cinabre de manière énantiosélective, c'est-à-dire dans un seul groupe d'espace et de manière contrôlée (réseau (+) et réseau (-)). Une deuxième source de chiralité peut être introduite en structurant les

nanoparticules obtenues précédemment sous forme de coquillage (Figure 130). Ces « coquillages » sont torsadés et le pas de l'hélice décrivant cette torsade est droite (P) ou gauche (M). De plus, ces nanostructures peuvent être obtenues de manière énantiosélective, et ce, de manière indépendante du groupe d'espace des nanoparticules. Les nanoparticules prennent donc jusqu'à six formes différentes : (+), (-), (+)P, (+)M, (-)P et (-)M.

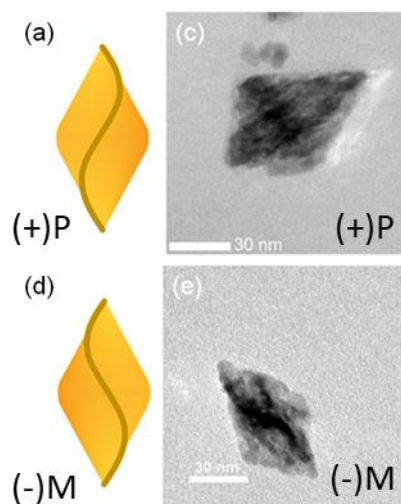


Figure 130 : Représentation schématique d'une nanoparticule de cinabre nanostructurée en « coquillage » (a) (+)P (d) (-)M. Image MET de nanoparticule de cinabre nanostructurée en « coquillage » (c) (+)P (e) (-)M. Illustration de T. Nakashima.

Les nanoparticules listées précédemment ont été synthétisées en suivant une méthode utilisant du D- et L-Pénicillamine, ces espèces servent de ligand et sont présentes après purification des nanoparticules de cinabre. Le greffage de **42** sur la surface des nanoparticules s'opère par un échange de ligands. L'émetteur **42** est co-introduit avec de l'oléylamine (OAm), ligand qui sert à assurer la dispersabilité des nanoparticules après l'échange de ligands. En pratique, un système biphasique est utilisé avec d'un côté, l'OAm et l'émetteur **42** en solution dans le toluène, et de l'autre, les nanoparticules en suspension dans l'eau. Ce mélange est agité vigoureusement pendant deux heures jusqu'à l'observation d'un transfert de phase complet des nanoparticules de la phase aqueuse vers la phase organique. Les nanohybrides obtenus sont ensuite lavés par centrifugations et redispersions successives. De cette manière les nanohybrides (+)-**42**, (-)-**42**, (+)P-**42**, (+)M-**42**, (-)P-**42** et (-)M-**42** sont synthétisés et purifiés, l'échange de ligand a pu être confirmé par spectroscopie infrarouge.

Les nanohybrides obtenus conservent tous leurs propriétés de luminescence, à la fois les nanohybrides en forme d'ellipse ((+) et (-)) et les nanohybrides en forme de coquillage (Figure 131). L'émission des nanohybrides est quasi-identique à celle du composé **42** en mélange avec l'OAm (sous

la forme POO^- donc) en solution dans le DMF : $\lambda_{\text{max}}\text{ém}(\text{42}+\text{OAm}) = 511 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}\text{ém}((-)\text{-42}) = 525 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}}\text{ém}((-)\text{M-42}) = 525 \text{ nm}$.

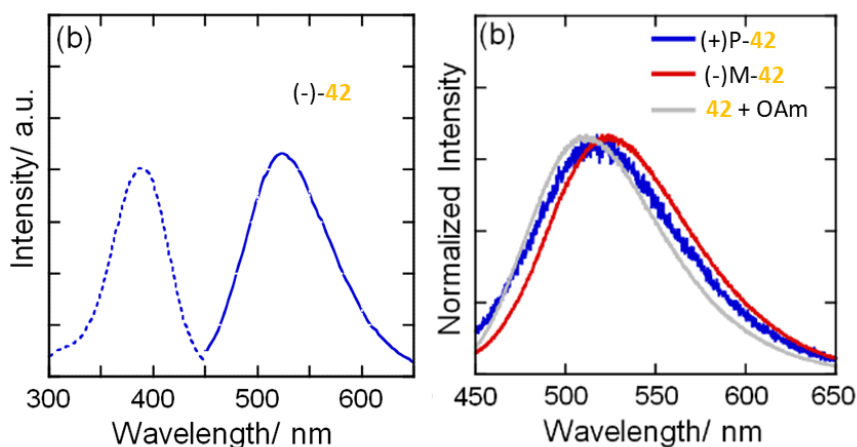


Figure 131 : Spectres d'excitation et d'émission du nanohybride $(-)\text{-42}$ en solution dans le DMF (à gauche) et spectres d'émission de $(+)\text{P-42}$ (bleu), $(-)\text{M-42}$ (rouge) et $42+\text{OAm}$ (gris) en solution dans le DMF (à droite). Illustration de T. Nakashima.

L'étude des propriétés chiroptiques a d'abord été réalisée sur les nanohybrides $(+)\text{-42}$ et $(-)\text{-42}$. L'équipe du NAIST a mesuré et comparé les spectres CD des nanoparticules $(+)$ et $(-)$ et des nanohybrides $(+)\text{-42}$ et $(-)\text{-42}$ (Figure 132). Ces spectres sont identiques deux à deux, aucune transition provenant de 42 n'est observée, seules les bandes caractéristiques du cinabre sont actives en CD. On peut en conclure que le réseau cristallin chiral de cinabre n'induit pas de propriétés chiroptiques à l'émetteur 42 . De plus, des mesures complémentaires ont montrés que les nanohybrides $(+)\text{-42}$ et $(-)\text{-42}$ n'avaient aucune activité CPL.

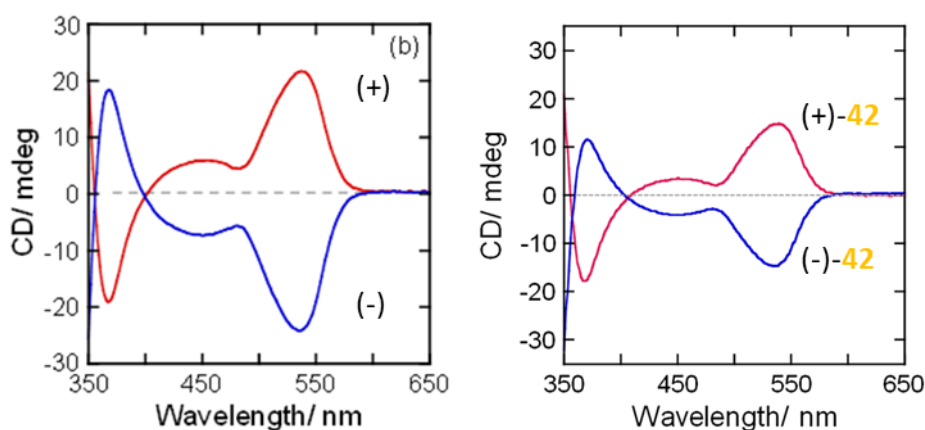


Figure 132 : Spectres CD des nanoparticules $(-)$ (bleu) et $(+)$ (rouge) en solution dans le DMF (à gauche) et Spectres CD des nanohybrides $(-)\text{-42}$ (bleu), $(+)\text{-42}$ (rouge) en solution dans le DMF (à droite). Illustration de T. Nakashima.

L'étude des propriétés chiroptiques a ensuite été réalisée sur les nanohybrides $(+)\text{P-42}$, $(+)\text{M-42}$, $(-)\text{P-42}$ et $(-)\text{M-42}$. Cette fois le signal CD est différent entre les nanoparticules $(+)\text{P}$ et $(-)\text{M}$ et les

nanohybrides (+)P-42 et (-)M-42 : (i) le signe de la bande s'arrêtant à 450 nm s'inverse pour (+)P-42 et (-)M-42 par rapport à (+)P et (-)M (ii) Les bandes situées à 550 nm se déplacent vers le rouge suite au greffage de 42 (Figure 133). La réponse chiroptique des nanohybrides est différente de celle des nanoparticules seules. De plus, les quatre nanohybrides sont actifs (+)P-42, (+)M-42, (-)P-42 et (-)M-42 en CPL (Figure 133). La mesure de CPL est en fait la mesure de la différence d'intensité entre la lumière émise circulairement polarisée gauche et de la lumière circulairement polarisée droite. Cette différence d'intensité peut aussi être exprimée en facteur de dissymétrie de luminescence g_{lum} . Le g_{lum} prend une valeur de 0 lorsque la différence d'intensité est nulle, -2 lorsque 100% de la lumière émise est polarisée gauche et +2 lorsque 100% de la lumière émise est polarisée droite.^[211] Ici, pour les quatre nanohybrides actifs en CPL $|g_{lum}| = 4.10^{-3}$, une valeur du même ordre de grandeur que celui des émetteurs organiques chiraux comme les hélicènes.^[212] Par ailleurs, le signal de CPL dépend du sens de torsion des nanoparticules et est indépendant de la chiralité du réseau cristallin. En effet, l'intensité et le signe de la CPL des nanohybrides (+)P-42 et (-)P-42 sont égaux et d'intensité et de signes opposés à (+)M-42 et (-)M-42 (Figure 133).

En résumé, les nanohybrides avec l'émetteur 42 greffé sur cinabre (α -HgS) possèdent deux sources de chiralité distinctes, une provenant du réseau cristallin et une provenant de la forme des nanoparticules. L'étude des propriétés chiroptiques de ces nanohybrides a montré que seule la chiralité issue de la forme des nanoparticules peut induire des propriétés de chiroptiques à l'émetteur 42, achiral. Cela se traduit concrètement par, une activité en CD et en CPL avec un facteur de dissymétrie modeste $|g_{lum}| = 4.10^{-3}$ (Figure 133).

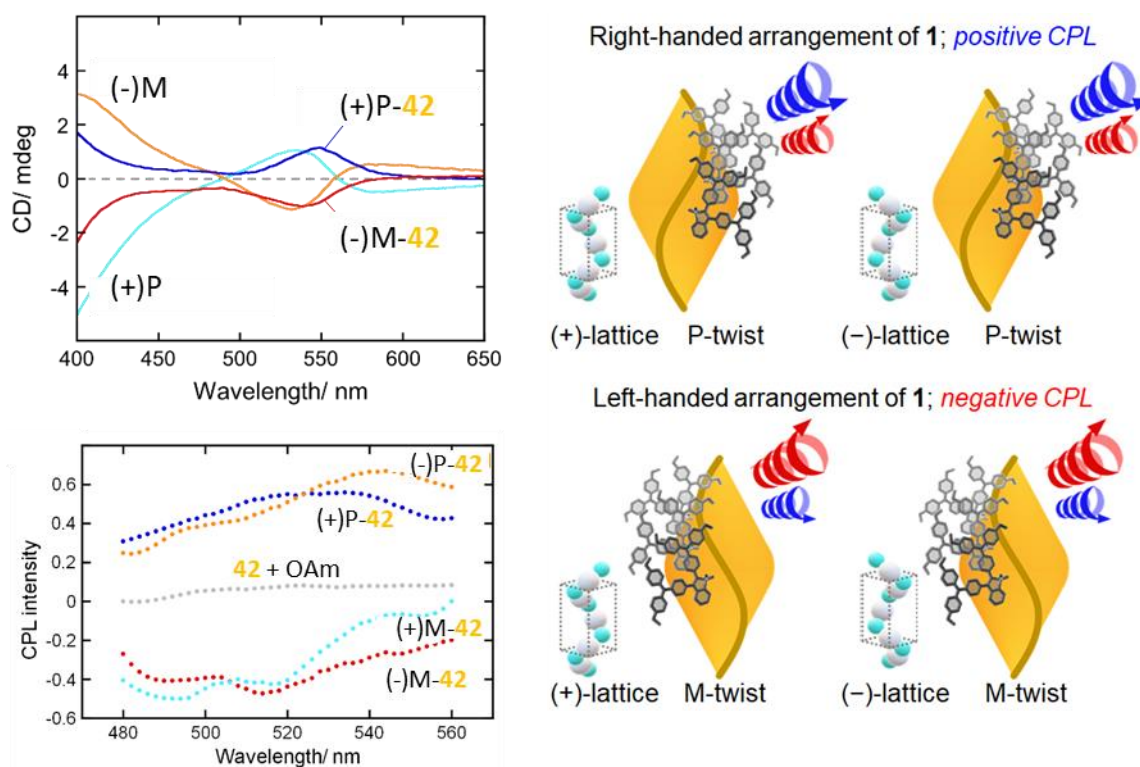


Figure 133 : Spectres CD des nanoparticules (-)M (orange) et (+)P (cyan) et des nanohybrides (+)P-42 (bleu), (-)M-42 (rouge) en solution dans le DMF (en haut à gauche). Spectres CPL en solution dans le DMF des nanohybrides (+)P-42 (bleu), (-)M-42 (rouge), (-)P-42 (orange) et (+)M-42 (cyan) et de 42+OAm (gris) (en bas à gauche). Schéma résumant l'induction de CPL en fonction du type de chiralité des nanohybrides (à droite). Illustration de T. Nakashima.

5.6 Conclusion et perspectives

Une nouvelle série de ligands fluorescents pour nanoparticules inorganiques a été synthétisée. Les émetteurs 40, 41, 42 et 45 possèdent des longueurs d'onde d'émission allant du bleu au rouge. Ces ligands ont permis de créer de nouvelles nanoparticules hybrides organiques-inorganiques multifonctionnelles.

Ces ligands ont été associés avec des nanoparticules de ZnO pour créer un nouveau matériau émissif pour les OLEDs, dans le cadre du projet ANR FluoHyb. Ces nanohybrides sont très émissifs, en particulier, la combinaison du ZnO avec 41 a permis d'obtenir une espèce émettant dans le vert, $\lambda_{\text{max}}\text{ém} = 540 \text{ nm}$, avec un rendement quantique de 98% à l'état solide. Le ligand 45 a la particularité de posséder des propriétés de TADF une fois greffé sur ZnO. Des OLEDs, de couleur bleue, verte et rouge, ont été fabriquées avec les nanohybrides en utilisant 40, 41 et 45 comme ligand. L'OLED bleue a montré de faibles performances, due à la formation rapide d'agrégats dans la couche émissive et un faible rendement quantique d'émission du ligand 40 en film. L'OLED rouge s'est aussi montrée peu efficace. En effet, les nanohybrides avec 45 émettent faiblement ($\Phi_{\text{PL}} = 7\%$) et les propriétés de

TADF sont désactivées dans la couche émissive, probablement due à la présence d'acide oléique. L'OLED verte possède une efficacité honorable ($E_{\text{QE}_{\text{MAX}}} = 1,35\%$) grâce à l'excellent rendement quantique de fluorescence du nanohybride avec **41** ($\Phi_{\text{PL}} = 98\%$).

Un autre type de nanohybride a été mis au point avec la collaboration de l'équipe de T. Nakashima au NAIST. Ces nanohybrides ont été conçus à partir de **42** et de nanoparticules de cinabre ($\alpha\text{-HgS}$) chirales. Cette combinaison a permis de créer un nanohybride CPL-actif grâce à une induction des propriétés chiroptiques de la nanoparticule vers l'émetteur.

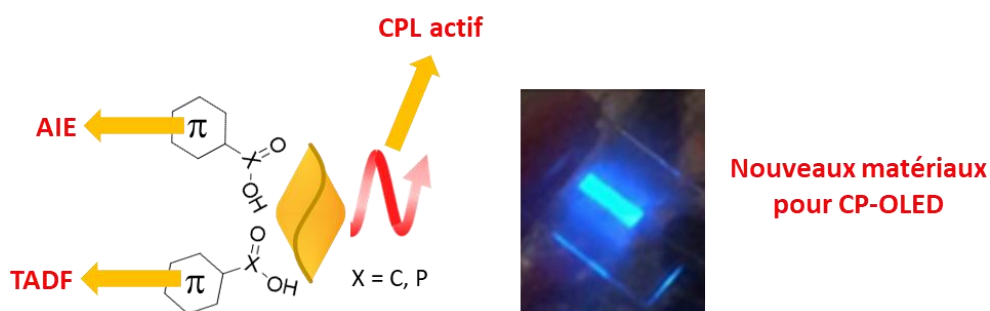


Figure 134 : Perspectives, nano-hybrides TADF et CPL actif pour CP-OLED.

L'aboutissement de ces deux travaux de recherche serait la création de nanohybrides AIE-TADF et CPL-actif (Figure 134). Ce type de nanohybride serait alors parfaitement indiqué pour une application en CP-OLED (OLED émettant une lumière circulairement polarisée), une application faisant l'objet de nombreux développements récents.^[213] Pour atteindre cet objectif de nouveaux ligand plus performants devront être développés avec un TADF efficace et un rendement quantique élevé à l'état solide. Des efforts seront aussi nécessaires pour trouver un matériau inorganique nanostructurable, de manière énantiosélective, et pouvant former des couches fines et homogènes par *spin coating*.

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, différentes familles de molécules fluorescentes organophosphorées ont été synthétisées et caractérisées afin d'être utilisées comme émetteur dans des OLEDs.

Le chapitre 2 décrit la synthèse et les propriétés d'une série de benzophospholes (Figure 135). Cette série de composés émet dans une gamme de couleur qui s'étend du bleu à l'orange foncé. Ces molécules présentent une émission de type AIE et sont donc particulièrement émissives à l'état solide. La spécificité de cette série est la présence d'une fonction POOEt. Ce choix a permis d'augmenter significativement le rendement quantique d'émission de cette série de benzophospholes par rapport à celles possédant une fonction POPh. De plus, un des composés de la série possède un rendement quantique de 100% à l'état solide. Il a d'ailleurs été utilisé comme émetteur dans une OLED et celle-ci a atteint le maximum d'efficacité théorique d'une OLED purement fluorescente avec $EQE_{MAX} = 5,1\%$.

Le chapitre 3 décrit la synthèse et les propriétés d'une série d'oxydes de phosphines, de phosphinates et d'acides phosphiniques (Figure 135). Les deux dernières séries ont par ailleurs été obtenues sans avoir recours à des halogénophosphines, précurseurs incontournables à la chimie du phosphore mais toxiques. Ces séries de composés émettent dans une gamme allant du bleu foncé au vert et trois composés émettent de la fluorescence retardée (TADF). L'étude approfondie de leurs propriétés optiques a permis de comparer l'efficacité du TADF en fonction de l'environnement du phosphore : POPh, POOMe, POOH et $POO^+HNEt_3^+$. Finalement, le groupement POOH permet d'obtenir le TADF le plus efficace. Plusieurs composés de la série ont été testés comme émetteurs dans des OLEDs et malheureusement ils se sont révélés instable lors du processus d'évaporation thermique. Les performances de ces OLEDs sont donc très faibles. Néanmoins, ces dérivés ouvrent des perspectives intéressantes pour des domaines comme la photocatalyse ou le biomédical. En effet, la post-fonctionnalisation du groupement POOH par une molécule organique permet de conserver le TADF.

Le chapitre 4 décrit la synthèse et les propriétés d'une série de λ^5 -phosphinines et plus particulièrement, d'une série de DCNP (Figure 135). Cette série a été obtenue en substituant la position 4 du DCNP par des arylamines. La substitution a été réalisée directement sur le cycle phosphinine, à l'aide d'un couplage de Hartwig-Buchwald, ou bien à travers un pont phényle, à l'aide d'un couplage de Suzuki. Cette série de composés possède des propriétés d'émission remarquables, les rendements quantiques sont élevés et la gamme d'émission s'étend du vert au rouge foncé. C'est

d'ailleurs le composé émettant dans le rouge foncé qui s'est révélé être le premier exemple de phosphinine TADF. Les propriétés rédox de cette série de composés sont aussi remarquables, tous les composés de la série possèdent 2 vagues d'oxydations réversibles avec des potentiels facilement contrôlables. L'ensemble de ces caractéristiques nous a motivé à concevoir une OLED avec le composé rouge foncé. Malheureusement, la fluorescence retardée n'est pas conservée dans les différents systèmes matrice/dopant utilisés. Finalement, ces composés restent extrêmement prometteurs pour la technologie OLED : la modification des groupements cyano du DCNP semble être la clef pour obtenir une nouvelle série de λ^5 -phosphinines TADF.

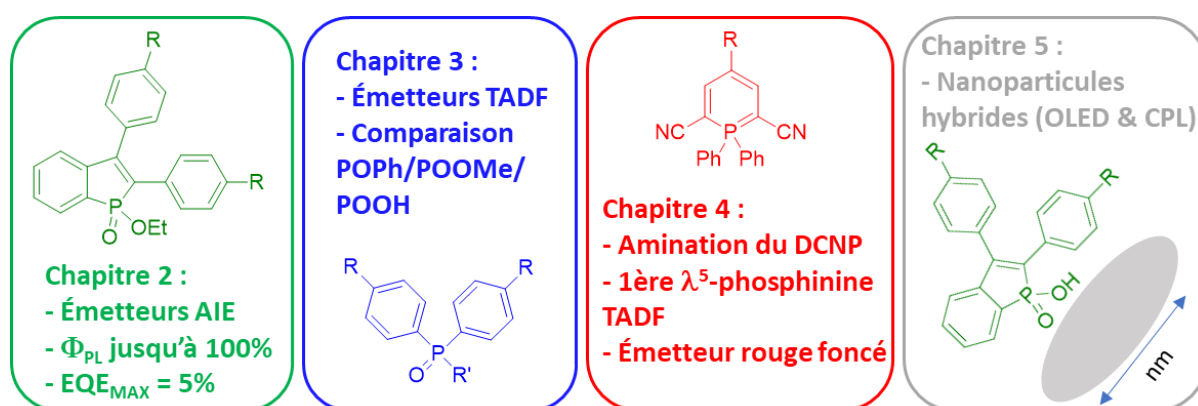


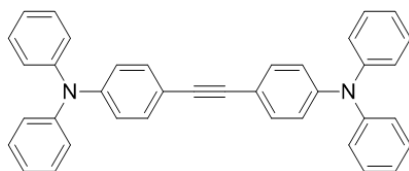
Figure 135 : Schéma récapitulatif de l'objet d'étude des chapitres 2, 3, 4 et 5.

Le chapitre 5 s'intéresse aux propriétés de nouvelles nanoparticules hybrides organiques-inorganiques (Figure 135). Ces nanohybrides ont été réalisés à travers différentes collaborations, et mon travail a été de réaliser la synthèse de nouveaux ligands fluorescents organiques ainsi que certaines caractérisations photophysiques. Plusieurs émetteurs du chapitre 2 ont ainsi été transformés (POOEt en POOH) pour les munir d'une fonction de greffage pour oxyde métallique. Et un ligand comportant un acide carboxylique comme fonction de greffage a été synthétisé, ce ligand présente d'ailleurs des propriétés de TADF. Deux types de nanohybrides différents ont été préparés. Le premier type est formé de ligand fluorescent AIE greffé autour d'une nanoparticule de ZnO et constitue un nouveau matériau pour les OLED, ce travail a été réalisé en collaboration avec une équipe du CiNaM (Marseille) et de l'Ecole Polytechnique (Palaiseau). Le deuxième type est formé d'un ligand fluorescent greffé autour d'une nanoparticule chirale de cinabre (α -HgS), ce nanohybride a ainsi la particularité d'être CPL-actif. Ce nanohybride a été réalisé en collaboration avec une équipe du NAIST (Nara). A long terme, ces matériaux pourraient être intéressants pour des applications en CP-OLED, OLEDs émettant de la lumière circulairement polarisée.

Partie expérimentale

Experimental Part General

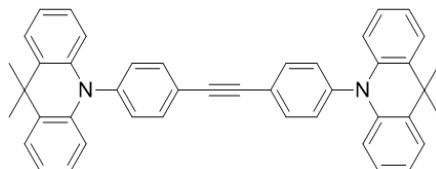
All experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Commercially available reagents were used as received without further purification. Solvents were freshly purified using MBRAUN SPS-800 drying columns. Separations were performed by gravity column chromatography on silica gel (ACROS Organic Silica gel, for column chromatography, 0.035-0.070mm, 60Å). ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra were recorded on Bruker AV 300 and AV III 400 MHz NMR spectrometers equipped with BBO or BBFO probeheads. Assignment of proton and carbon atoms is based on DPET-135 experiments. ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) using residual solvent signal as reference. In the NMR description, Cq corresponds to quaternary carbon. High-resolution mass spectra were obtained on a Varian MAT 311 or ZabSpec TOF Micromass instrument at CRMPO (Scanmat, UMS 2001). UV-Visible spectra were recorded at room temperature on a Specord 205 UV/Vis/NIR spectrophotometer. The UV-Vis emission spectra measurements were recorded on a FL 920 Edinburgh Instrument equipped with a Hamamatsu R5509-73 photomultiplier for the NIR domain (300-1700 nm) and corrected for the response of the photomultiplier. Quantum yields were calculated relative to fluorescein (NaOH, 0.1 M), $\phi_{\text{ref}} = 0.79$, quinine sulfate (H_2SO_4 , 0.05 M), $\phi_{\text{ref}} = 0.54$ or rhodamine 6G (EtOH) $\phi_{\text{ref}} = 0.95$. The absolute quantum yields were measured with a C9920-03 Hamamatsu. Life-times measurements were conducted with 375 nm diode laser excitation (EPL-series) plugged to a TCSPC pulsed source interface using an Edinburgh FS920 Steady State Fluorimeter combined with a FL920 Fluorescence Lifetime Spectrometer. The electrochemical studies were carried out under argon using an Eco Chemie Autolab PGSTAT 30 potentiostat for cyclic voltammetry with the three-electrode configuration: the working electrode was a platinum disk, the reference electrode was a saturated calomel electrode and the counter-electrode a platinum wire. All potentials were internally referenced to the ferrocene/ferrocenium couple or the decamethylferrocene/decamethylferrocenium couple. For the measurements, concentrations of 10^{-3} M of the electroactive species were used in freshly distilled and degassed dichloromethane and 0.2 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate. Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry were performed by using a Mettler-Toledo TGA-DSC-1 apparatus under dry nitrogen flow at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Compound 1:

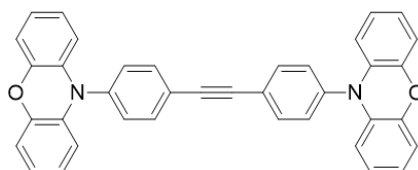
(1,2-Bis(4-bromophenyl)ethyne (500 mg, 1.48 mmol), diphenylamine (550 mg, 3.25 mmol), *t*BuOK (1 g, 8.9mmol), acetic acid palladium (II) (32 mg, 0.14 mmol) and Tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (125 mg, 0.42 mmol) were added into a Schlenk and three Argon-vacuum cycles were performed. Then the Schlenk was filled up with 40 mL of degassed toluene. Subsequently, the mixture was heated to 120°C overnight, and then cooled to rt. After removing the solvent in vacuum, the mixture was partitioned between DCM and water. The combined organic layers were washed

with brine, dried over Mg_2SO_4 and purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/Pentane = 30/70), affording **1** as a yellow solid in 83% yield (625 mg). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.39 – 7.32 (m, 4H), 7.31 – 7.22 (m, 8H), 7.15 – 7.08 (m, 8H), 7.05 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 7.00 (d, J = 8.7 Hz, 4H). NMR data fit with previously reported procedure.^[214]



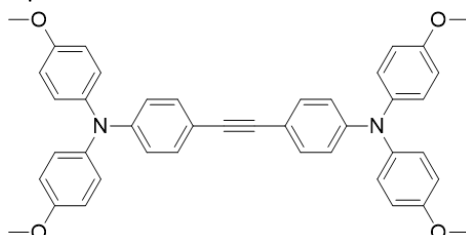
Compound 2:

(1,2-Bis(4-bromophenyl)ethyne (336 mg, 1 mmol), 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine (440 mg, 2.1 mmol), $t\text{BuOK}$ (650 mg, 5.8 mmol), acetic acid palladium (II) (22 mg, 0.1 mmol) and Tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (75 mg, 0.25 mmol) were added into a Schlenk and three Argon-vacuum cycles were performed. Then the Schlenk was filled up with 30 mL of degassed toluene. Subsequently, the mixture was heated to 120°C overnight, and then cooled to rt. After removing the solvent in vacuum, the mixture was partitioned between DCM and water. The combined organic layers were washed with brine, dried over Mg_2SO_4 and purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/Heptane = 1/1), affording **3** as a yellow solid in 74% yield (438 mg). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.84 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.48 (dd, J = 7.4, 1.9 Hz, 4H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.05 – 6.89 (m, 8H), 6.33 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 4H), 1.71 (s, 12H). NMR data fit with previously reported procedure.^[215]



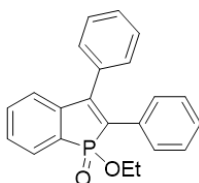
Compound 3:

(1,2-Bis(4-bromophenyl)ethyne (450 mg, 1.34 mmol), 10H-phenoxazine (540mg, 2.96 mmol), $t\text{BuOK}$ (0.9 g, 8mmol), acetic acid palladium (II) (30 mg, 0.13 mmol) and Tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (113 mg, 0.39 mmol) were added into a Schlenk and three Argon-vacuum cycles were performed. Then the Schlenk was filled up with 30 mL of degassed toluene. Subsequently, the mixture was heated to 120°C overnight, and then cooled to rt. After removing the solvent in vacuum, the mixture was partitioned between DCM and water. The combined organic layers were washed with brine, dried over Mg_2SO_4 and purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/Pentane = 1/2), affording **3** as a yellow solid in 73% yield (500 mg). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.78 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.75 – 6.55 (m, 12H), 5.97 (d, J = 7.8 Hz, 4H). NMR data fit with previously reported procedure.^[215]



Compound 4:

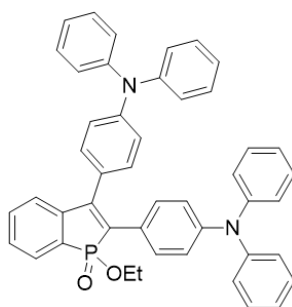
(1,2-Bis(4-bromophenyl)ethyne (600 mg, 1.79 mmol), bis(4-methoxyphenyl)amine (900 mg, 3.93 mmol), *t*BuOK (1.2 g, 10.7 mmol), acetic acid palladium (II) (40 mg, 0.18 mmol) and Tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (150 mg, 0.5 mmol) were added into a Schlenk and three Argon-vacuum cycles were performed. Then the Schlenk was filled up with 40 mL of degassed toluene. Subsequently, the mixture was heated to 120°C overnight, and then cooled to rt. After removing the solvent in vacuum, the mixture was partitioned between DCM and water. The combined organic layers were washed with brine, dried over Mg₂SO₄ and purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/Pentane = 1/1), affording **4** as a yellow solid in 94% yield (1.06 g). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.25 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.11 – 7.02 (m, 8H), 6.89 – 6.82 (m, 8H), 6.80 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 3.78 (s, 12H). NMR data fit with previously reported procedure. ^[216]



Compound 5:

Compound **5** was synthesized following a reported procedure. ^[130]

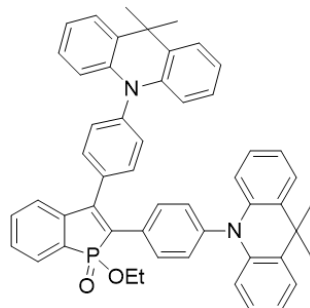
General Procedure for Benzophospholes (**6** to **9**) synthesis: A mixture of the corresponding alkyne (1eq), ethyl phenylphosphinate (2eq), and Ag₂O (2eq,) in DMF was stirred at 120°C under Ar overnight. After cooling to rt, the mixture was diluted with ethyl acetate (30 mL) and the insoluble solids were removed on a Celite plug. The filtrate was transferred in a round bottom flask and 2mL of hydrogen peroxide were added and the solution was stirred for 30 minutes. The solution was washed with water and brine and dried over anhydrous MgSO₄. After filtration, the solvent was evaporated under reduced pressure, and the residue was purified by column chromatography on silica gel by using DCM/ethyl acetate (95/5 v/v) as eluent to afford the product.



Compound 6:

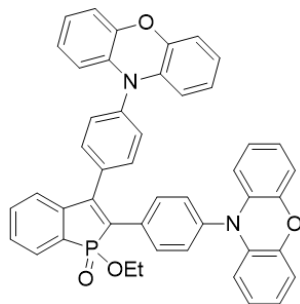
6 was synthesized according to general procedure for Benzophospholes starting from 500 mg of **1**. **6** was obtained as a yellow solid (m = 266 mg Yield = 40%). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.69 (dd, *J* = 10.3, 7.0 Hz, 1H), 7.53 – 7.45 (m, 1H), 7.43 – 7.36 (m, 1H), 7.33 – 7.22 (m, 10H), 7.23 (dd, *J* = 7.7, 3.5 Hz, 1H), 7.19 – 7.03 (m, 16H), 6.90 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.15 – 3.90 (m, 2H), 1.25 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 148.7 (C_q), 148.1 (C_q), 147.9 (C_q), 147.8 (C_q), 147.3 (d, *J*(C-P) = 28 Hz, C_q(β)), 143.0 (d, *J*(C-P) = 34 Hz, C_q(β)), 133.5 (d, *J*(C-P) = 2 Hz, CH), 130.5 (s, CH), 130.4 (d, *J*(C-P) = 7 Hz, CH),

130.0 (s, CH), 129.9 (s, CH), 129.3 (d, $J(C-P)$ = 111 Hz, $C_q(\alpha)$), 129.2 (d, $J(C-P)$ = 11 Hz, CH), 128.0 (d, $J(C-P)$ = 19 Hz, C_q), 127.9 (d, $J(C-P)$ = 9 Hz, CH), 127.6 (d, $J(C-P)$ = 118 Hz, $C_q(\alpha)$), 126.6 (d, $J(C-P)$ = 10 Hz, C_q), 125.6 (s, CH), 125.4 (s, CH), 124.3 (s, CH), 124.1 (s, CH), 124.0 (s, CH), 123.4 (s, CH), 122.4 (s, CH), 62.6 (d, $J(C-P)$ = 6 Hz, OCH_2), 16.8 (d, $J(C-P)$ = 6 Hz, CH_3). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ +45.5 (s). HRMS (ESI, CH_2Cl_2): $[M]^+(C_{46}H_{37}N_2O_2P)$, m/z Calcd for: 680.2593, m/z Found: 680.2585.



Compound 7:

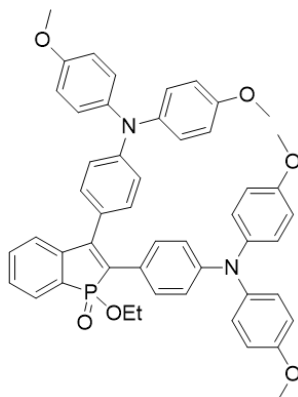
7 was synthesized according to general procedure starting from 400 mg of **2**. **7** was obtained as a yellow solid (m = 263 mg Yield = 51%). 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.88 – 7.79 (m, 1H), 7.71 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.68 – 7.35 (m, 11H), 7.28 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.00 – 6.81 (m, 8H), 6.36 – 6.19 (m, 4H), 4.26 – 4.12 (m, 2H), 1.67 (s, 6H), 1.66 (s, 6H), 1.34 (t, J = 7.0 Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 149.5 (d, $J(C-P)$ = 28 Hz, $C_q(\beta)$), 142.2 (C_q), 141.8 (d, $J(C-P)$ = 34 Hz, $C_q(\beta)$), 141.5 (C_q), 141.2 (C_q), 141.1 (C_q), 134.3 (d, $J(C-P)$ = 18 Hz, C_q), 133.7 (d, $J(C-P)$ = 2 Hz, CH), 133.1 (d, $J(C-P)$ = 9 Hz, C_q), 132.5 (s, CH), 132.2 (s, CH), 131.9 (d, $J(C-P)$ = 6 Hz, CH), 131.7 (s, CH), 130.7 (d, $J(C-P)$ = 125 Hz, $C_q(\alpha)$), 130.7 (C_q), 130.6 (C_q), 129.9 (d, $J(C-P)$ = 11 Hz, CH), 127.8 (d, $J(C-P)$ = 133 Hz, $C_q(\alpha)$), 128.2 (d, $J(C-P)$ = 9 Hz, CH), 126.8 (s, CH), 126.7 (s, CH), 125.6 (s, CH), 125.5 (s, CH), 124.5 (d, J = 13 Hz), 121.1 (s, CH), 121.0 (s, CH), 114.4 (s, CH), 114.3 (s, CH), 62.8 (d, $J(C-P)$ = 6 Hz, OCH_2), 36.4 (C_q), 36.3 (C_q), 31.2 (s, CH_3), 31.1 (s, CH_3), 16.8 (d, $J(C-P)$ = 6 Hz, CH_3). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ +44.2 (s). HRMS (ESI, CH_2Cl_2/CH_3OH 95/5): $[M+H]^+(C_{52}H_{46}N_2O_2P)$, m/z Calcd for: 761.3291, m/z Found: 761.3287.



Compound 8:

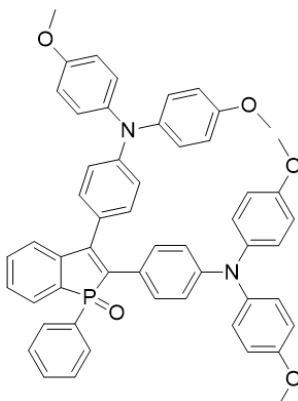
8 was synthesized according to general procedure starting from 500 mg of **3**. **8** was obtained as an orange solid (m = 243 mg Yield = 37%). 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.84 – 7.78 (m, 1H), 7.68 – 7.62 (m, 2H), 7.61 – 7.55 (m, 3H), 7.55 – 7.49 (m, 1H), 7.47 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8.4 Hz, 3H), 6.73 – 6.51 (m, 12H), 5.95 (ddd, J = 21.3, 7.9, 1.3 Hz, 4H), 4.25 – 4.06 (m, 2H), 1.32 (t, J = 7.0 Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 149.6 (d, $J(C-P)$ = 27 Hz, $C_q(\beta)$), 144.5 (C_q), 144.4 (C_q), 141.8 (d, $J(C-P)$ = 33 Hz, $C_q(\beta)$), 140.1 (C_q), 139.3 (C_q), 134.7 (C_q), 134.6 (C_q), 134.5 (d, $J(C-P)$ = 18 Hz, C_q), 133.8 (d, $J(C-P)$ = 2 Hz, CH), 133.5 (d, $J(C-P)$ = 9 Hz, C_q), 132.5 (s, CH), 132.3 (d, $J(C-P)$ = 5 Hz, CH), 132.2 (s, CH), 131.3 (s, CH), 130.9 (d, $J(C-P)$ = 125 Hz, $C_q(\alpha)$), 130.1 (d, $J(C-P)$ = 11 Hz, CH), 127.9 (d, $J(C-P)$ = 133 Hz, $C_q(\alpha)$),

128.4 (d, $J(C-P) = 9$ Hz, CH), 124.6 (d, $J(C-P) = 13$ Hz, CH), 124.0 (s, CH), 123.9 (s, CH), 122.1 (s, CH), 122.0 (s, CH), 116.0 (s, CH), 115.9 (s, CH), 113.8 (s, CH), 113.7 (s, CH), 63.0 (d, $J(C-P) = 7$ Hz, OCH_2), 16.9 (d, $J(C-P) = 6$ Hz, CH_3). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ +44.0 (s). HRMS (ESI, CH_2Cl_2/CH_3OH ; 90/10): $[M+Na]^+(C_{46}H_{33}N_2O_4PNa)$, m/z Calcd for: 731.2070, m/z Found: 731.2071.



Compound 9:

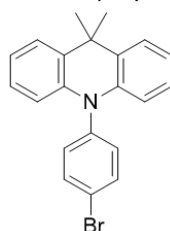
9 was synthesized according to general procedure starting from 500 mg of **4**. **9** was obtained as an orange solid ($m = 196$ mg Yield = 31%). 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.70 (dd, $J = 10.3, 7.1$ Hz, 1H), 7.55 – 7.45 (m, 1H), 7.44 – 7.35 (m, 1H), 7.33 – 7.20 (m, 3H), 7.18 – 7.06 (m, 10H), 7.00 – 6.84 (m, 10H), 6.77 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.15 – 3.94 (m, 2H), 3.83 (s, 12H), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 156.4 (C_q), 156.3 (C_q), 149.0 (C_q), 148.4 (C_q), 146.0 (d, $J(C-P) = 28$ Hz, $C_q(\beta)$), 142.9 (d, $J(C-P) = 34$ Hz, $C_q(\beta)$), 140.3 (C_q), 140.1 (C_q), 132.8 (d, $J(C-P) = 2$ Hz, CH), 129.7 (s, CH), 129.6 (d, $J(C-P) = 7$ Hz, CH), 128.3 (d, $J(C-P) = 105$ Hz, $C_q(\alpha)$), 128.2 (d, $J(C-P) = 11$ Hz, CH), 127.4 (s, CH), 127.2 (s, CH), 127.1 (s, CH), 127.0 (d, $J(C-P) = 115$ Hz, $C_q(\alpha)$), 125.4 (d, $J(C-P) = 18$ Hz, C_q), 124.0 (d, $J(C-P) = 10$ Hz, C_q), 123.4 (d, $J(C-P) = 13$ Hz, CH), 119.3 (s, CH), 118.5 (s, CH), 114.7 (s, CH), 114.6 (s, CH), 61.9 (d, $J(C-P) = 6$ Hz, OCH_2), 55.4 (s, OCH_3), 16.3 (d, $J(C-P) = 6$ Hz, CH_3). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ +46.0 (s). HRMS (ESI, CH_2Cl_2): $[M]^+(C_{50}H_{45}N_2O_6P)$, m/z Calcd for: 800.3015, m/z Found: 800.3004.



Compound 10:

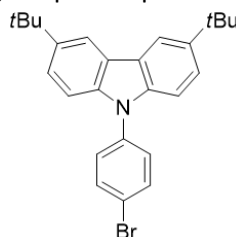
A mixture of **4** (500 mg, 0.79 mmol), diphenylphosphine oxide (323 mg, 1.60 mmol) and silver oxide (370 mg, 1.60 mmol) in 15 mL of *N,N*-dimethylformamide is stirred at 105°C, under argon, overnight. At room temperature, ethyl acetate (30 mL) is added to the reaction mixture and the solution is filtered on Celite. The solution is washed with water three times and dried over anhydrous $MgSO_4$. After filtration, the solvent is evaporated under reduced pressure, and the residue is purified by

column chromatography on silica gel by using dichloromethane/ethyl acetate (95/5 to 90/10 v/v) as eluent. Finally, the compound is recrystallized from a toluene/heptane (1/3 v/v) mixture. The product was obtained as an orange powder (292 mg, yield: 44%). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.75 (ddd, J = 12.3, 8.2, 1.4 Hz, 2H), 7.62 – 7.53 (m, 1H), 7.53 – 7.37 (m, 4H), 7.36 – 7.23 (m, 2H), 7.19 – 7.05 (m, 8H), 7.05 – 6.98 (m, 4H), 6.97 – 6.90 (m, 2H), 6.90 – 6.77 (m, 8H), 6.60 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 3.79 (s, 6H), 3.77 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 156.9 (s, C_q), 156.8 (s, C_q), 149.5 (s, C_q), 148.7 (s, C_q), 147.8 (d, $J(\text{C-P})$ = 22 Hz, C_q), 144.9 (d, $J(\text{C-P})$ = 27 Hz, C_q), 140.7 (s, C_q), 140.4 (s, C_q), 133.1 (s, CH), 133.0 (d, $J(\text{C-P})$ = 96 Hz, C_q), 132.8 (d, $J(\text{C-P})$ = 95 Hz, C_q), 132.7 (d, $J(\text{C-P})$ = 96 Hz, C_q), 132.3 (s, CH), 131.3 (d, $J(\text{C-P})$ = 10 Hz, CH), 130.2 (s, CH), 130.1 (d, $J(\text{C-P})$ = 6 Hz, CH), 129.2 (d, $J(\text{C-P})$ = 12 Hz, CH), 128.8 (d, $J(\text{C-P})$ = 20 Hz, CH), 128.8 (s, CH), 127.70 (s, CH), 127.5 (s, CH), 126.2 (d, $J(\text{C-P})$ = 15 Hz, C_q), 124.7 (d, $J(\text{C-P})$ = 11 Hz, C_q), 124.0 (d, $J(\text{C-P})$ = 11 Hz, CH), 119.8 (s, CH), 118.6 (s, CH), 115.2 (s, CH), 115.1 (s, CH), 55.9 (s, CH_3), 55.8 (s, CH_3). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ +37.76 (s). HRMS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 10/90): $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_5\text{NaP}$), m/z Calcd for: 855.29583, m/z Found: 855.2963.



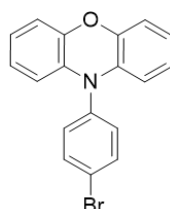
Compound 11:

Compound **11** was synthesized following a reported procedure.^[165]



Compound 12:

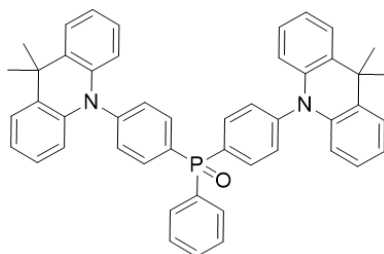
A mixture of 3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole (840 mg, 3.0 mmol), 1-bromo-4-iodobenzene (1.7 g, 6.0 mmol), K_2CO_3 (1.67 g, 12.1 mmol), Cu powder (129 mg, 2.0 mmol), and 18-crown-6 (255 mg, 1.0 mmol) in *o*-dichlorobenzene (15 ml) was degassed with Ar for 30 min while stirring. The reaction mixture was then refluxed under Ar for 12 h. The crude mixture was filtered, and the residue was washed with CH_2Cl_2 (3 x 10 ml). The combined filtrates were evaporated to dryness. The residue was purified by silica gel chromatography Heptane/DCM (7/1 v/v) to give compound **12** (1.24 g, 95 %) as a white solid. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.18 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 7.77 – 7.68 (m, 2H), 7.55 – 7.41 (m, 4H), 7.34 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 1.47 (s, 18H). NMR data fit with previously reported procedure.^[166]



Compound 13:

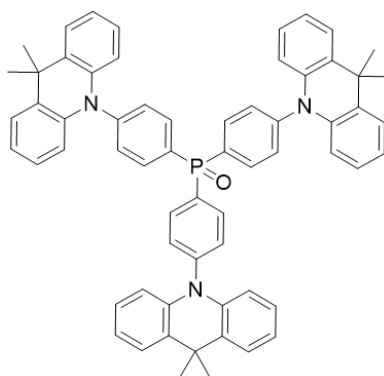
A mixture of 10H-phenoxazine (1.5 g, 8.2 mmol), 1-bromo-4-iodobenzene (4.64 g, 16.4 mmol), K_2CO_3 (4.55 g, 33.0 mmol), Cu powder (355 mg, 5.5 mmol), and 18-crown-6 (700 mg, 2.7 mmol) in DMF (50 ml) was degassed with Ar for 30 min while stirring. The reaction mixture was then heated to 140°C

under Ar for 12 h. The crude mixture was filtered, and the residue was washed with CH₂Cl₂ (3 x 10 ml). The combined filtrates were evaporated to dryness. The residue was purified by silica gel chromatography Heptane/DCM (15/1 v/v) to give compound **13** (1.46 g, 53 %) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.24 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.73 – 6.49 (m, 6H), 5.91 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 2H). NMR data fit with previously reported procedure.^[165]



Compound **14**:

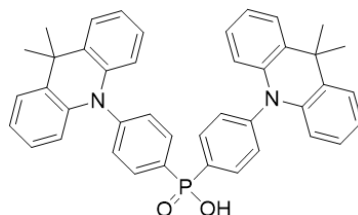
In Ar, **11** (500 mg, 1.37 mmol) was dissolved in anhydrous THF (20 mL). The solution was cooled to –78 °C, and then *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 0.55 mL, 1.37 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred for 1 h, and then phenyldichlorophosphine (111 mg, 0.62 mmol) was added. After addition, the mixture was gradually warmed to room temperature and stirred for 12 h. The reaction was then quenched by water addition and 3mL of 30% H₂O₂. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 30 mL). The organic phases were combined and dried with anhydrous MgSO₄. The solvent was then removed in vacuo. The crude product was purified by silica gel chromatography DCM/EtOAc (4/1 v/v) and was followed by a washing in boiling Heptane/AcOEt to afford **14** as a white powder (306 mg, Yield = 71%). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.02 (dd, *J* = 11.6, 8.3 Hz, 4H), 7.87 (ddd, *J* = 12.0, 8.2, 1.5 Hz, 2H), 7.73 – 7.57 (m, 3H), 7.57 – 7.44 (m, 8H), 7.03 – 6.90 (m, 8H), 6.31 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 4H), 1.68 (s, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 145.5 (d, *J*(C-P) = 3 Hz, C_q), 140.9 (s, C_q), 135.1 (d, *J*(C-P) = 11 Hz, CH), 133.0 (d, *J*(C-P) = 104 Hz, C_q), 132.7 (d, *J*(C-P) = 105 Hz, C_q), 132.6 (d, *J*(C-P) = 3 Hz, CH), 132.5 (d, *J*(C-P) = 10 Hz, CH), 131.8 (d, *J*(C-P) = 13 Hz, CH), 131.0 (s, C_q), 129.2 (d, *J*(C-P) = 12 Hz, CH), 126.8 (s, CH), 125.7 (s, CH), 121.4 (s, CH), 114.7 (s, CH), 36.4 (s, C_q), 31.3 (s, CH₃). ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ +26.65 (s). HRMS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH 95/5): [M+H]⁺ (C₄₈H₄₂N₂OP), *m/z* Calcd for: 693.30293, *m/z* Found: 693.3027.



Compound **15**:

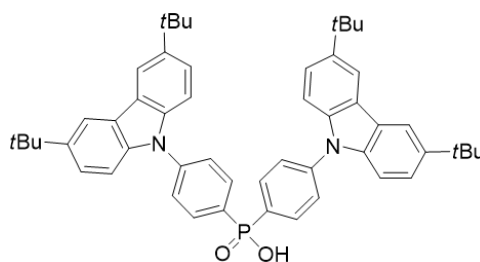
In Ar, **12** (500 mg, 1.37 mmol) was dissolved in anhydrous THF (20 mL). The solution was cooled to –78 °C, and then *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 0.55 mL, 1.37 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred for 1 h, and then phosphorus trichloride (58 mg, 0.42 mmol) was added. After addition, the mixture was gradually warmed to room temperature and stirred for 12 h. The reaction was then quenched by water addition and 3mL of 30% H₂O₂. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 30

mL). The organic phases were combined and dried with anhydrous MgSO_4 . The solvent was then removed in vacuo. The crude product was purified by silica gel chromatography DCM/EtOAc (9/1 v/v) and was followed by a washing in boiling AcOEt to afford **15** as a white powder (300 mg, Yield = 80%). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.11 (dd, J = 11.6, 8.3 Hz, 6H), 7.60 (dd, J = 8.4, 2.4 Hz, 6H), 7.48 (dd, J = 7.6, 1.8 Hz, 6H), 7.10 – 6.87 (m, 12H), 6.36 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 6H), 1.68 (s, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 145.8 (d, $J(\text{C-P})$ = 3 Hz, C_q), 140.9 (s, C_q), 135.2 (d, $J(\text{C-P})$ = 11 Hz, CH), 132.7 (d, $J(\text{C-P})$ = 104 Hz, C_q), 131.8 (d, $J(\text{C-P})$ = 13 Hz, CH), 131.1 (s, C_q), 126.8 (s, CH), 125.7 (s, CH), 121.5 (s, CH), 114.8 (s, CH), 36.4 (s, C_q), 31.3 (s, CH_3). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ +26.39 (s). HRMS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95/5): $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{63}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{OP}$), m/z Calcd for: 900.40773, m/z Found: 900.4068.



Compound **16**:

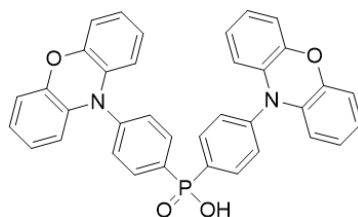
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (10 mg, 0.01 mmol) and Xantphos (20mg, 0.04mmol) were introduced in a flask under Argon. Toluene (10 mL) was added, and the mixture was stirred at room temperature for 5 min. Then $i\text{Pr}_2\text{EtN}$ (228 mg, 1.8 mmol), $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (48 mg, 0.045 mmol) and **11** (400mg, 1.1 mmol) were added. The flask was then heated and stirred at 115°C for 60h. After the reaction, the reaction mixture was allowed to return to room temperature. The solvent was evaporated, and the residue was dissolved in DCM (50 mL) and HCl 10% (50mL) was added. The mixture was extracted with DCM three times. The combined organic phases were dried over anhydrous MgSO_4 . After filtration, the solvent was evaporated, and the residue was washed using AcOEt and was followed by column chromatography on silica gel by using DCM/ Et_3N /MeOH (100/5/5 v/v/v) as eluent to afford the **16** as a white powder (225 mg, Yield = 79%). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.17 (dd, J = 12.2, 8.2 Hz, 4H), 7.60 – 7.34 (m, 8H), 7.07 – 6.79 (m, 8H), 6.37 – 6.20 (m, 4H), 1.64 (s, 12H). Due to solubility issues, no ^{13}C NMR spectra could be recorded. ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ +31.95 (s). HRMS (ESI, CH_2Cl_2): $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$), m/z Calcd for: 631.25199, m/z Found: 631.2518.



Compound **17**:

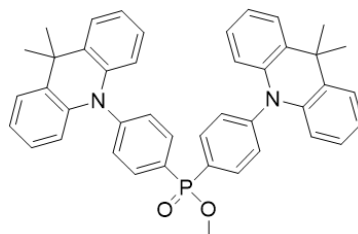
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (5 mg, 0.005 mmol) and Xantphos (10mg, 0.02mmol) were introduced in a flask under Argon. Toluene (10 mL) was added, and the mixture was stirred at room temperature for 5 min. Then $i\text{Pr}_2\text{EtN}$ (228 mg, 1.8 mmol), $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (39 mg, 0.37 mmol) and **12** (400mg, 0.92 mmol) were added. The flask was then heated and stirred at 115°C for 60h. After the reaction, the reaction mixture was allowed to return to room temperature. The solvent was evaporated, and the residue was dissolved in DCM (50 mL) and HCl 10% (50mL) was added. The mixture was extracted with DCM three times. The combined organic phases were dried over anhydrous MgSO_4 . After filtration, the solvent was evaporated, and the residue was washed using cold acetone and was followed by column chromatography on silica gel by using DCM/ Et_3N /MeOH (100/5/5 v/v/v) as eluent to afford

the **17** as a white powder (242 mg, Yield = 85%). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.30 (d, J = 1.9 Hz, 4H), 8.10 (dd, J = 11.5, 8.1 Hz, 4H), 7.85 – 7.77 (m, 4H), 7.51 – 7.38 (m, 8H), 1.41 (s, 36H). Due to solubility issues, no ^{13}C NMR spectra could be recorded. ^{31}P NMR (162 MHz, DMSO) δ +21.98 (s). HRMS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 90/10): $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$), m/z Calcd for: 771.40849, m/z Found: 771.4079.



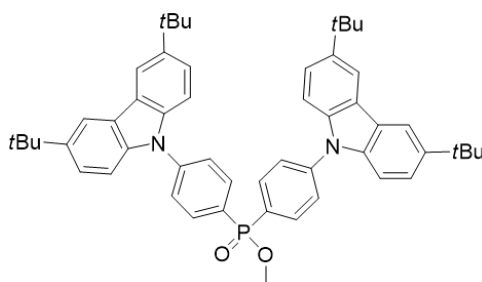
Compound **18**:

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (5 mg, 0.005 mmol) and Xantphos (10mg, 0.02mmol) were introduced in a flask under Argon. Toluene (10 mL) was added, and the mixture was stirred at room temperature for 5 min. Then $i\text{Pr}_2\text{EtN}$ (228 mg, 1.8 mmol), $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (59 mg, 0.56 mmol) and **13** (400mg, 1.18 mmol) were added. The flask was then heated and stirred at 115°C for 60h. After the reaction, the reaction mixture was allowed to return to room temperature. The solvent was evaporated, and the residue was dissolved in DCM (50 mL) and HCl 10% (50mL) was added. The mixture was extracted with DCM three times. The combined organic phases were dried over anhydrous MgSO_4 . After filtration, the solvent was evaporated, and the residue was washed using cold acetone and was followed by column chromatography on silica gel by using $\text{DCM}/\text{Et}_3\text{N}/\text{MeOH}$ (100/5/5 v/v/v) as eluent to afford the **18** as a greenish powder (230 mg, Yield = 71%). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.07 (dd, J = 11.5, 8.0 Hz, 4H), 7.58 (dd, J = 8.3, 2.5 Hz, 4H), 6.87 – 6.54 (m, 12H), 5.88 (dd, J = 7.5, 1.9 Hz, 4H). Due to solubility issues, no ^{13}C NMR spectra could be recorded. ^{31}P NMR (162 MHz, DMSO) δ +21.52 (s). HRMS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 90/10): $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$), m/z Calcd for: 579.14792, m/z Found: 579.1480.



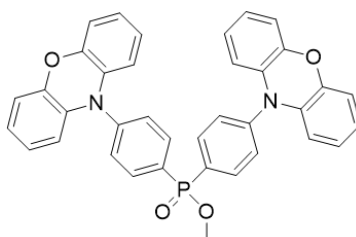
Compound **19**:

A mixture of **16** (90 mg, 0.14 mmol), methanol (6 mg, 0.21 mmol), and DCC (44 mg, 0.21 mmol) was dissolved in 5 mL of toluene, stirred at room temperature overnight. The solution was cooled to 0°C to precipitate the resulting DCU and the solution was filtered. Pure product was obtained after chromatography on a silica gel column using DCM/EtOAc (6/1 v/v) as eluent. **19** was obtained as a white powder (52 mg, Yield = 57%). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.16 (dd, J = 11.8, 8.3 Hz, 4H), 7.59 – 7.40 (m, 8H), 7.01 – 6.91 (m, 8H), 6.32 – 6.24 (m, 4H), 3.90 (d, J = 11.2 Hz, 3H), 1.68 (s, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 145.8 (d, J = 3 Hz, C_q), 140.9 (s, C_q), 134.9 (d, J = 11 Hz, CH), 131.4 (d, J = 138 Hz, C_q), 131.8 (d, J = 14 Hz, CH), 131.0 (s, C_q), 126.8 (s, CH), 125.7 (s, CH), 121.4 (s, CH), 114.7 (s, CH), 52.2 (d, J = 6 Hz, OCH_3), 36.4 (s, C_q), 31.3 (s, CH_3). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ +31.07 (s). HRMS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95/5): $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$), m/z Calcd for: 647.28219, m/z Found: 647.2817.



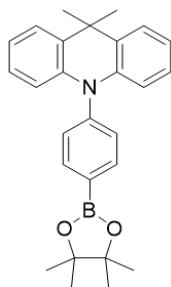
Compound **20**:

A mixture of **17** (80 mg, 0.1 mmol), methanol (4.1 mg, 0.15 mmol), and DCC (31 mg, 0.15 mmol) was dissolved in 5 mL of toluene, stirred at room temperature overnight. The solution was cooled to 0°C to precipitate the resulting DCU and the solution was filtered. Pure product was obtained after chromatography on a silica gel column using DCM/EtOAc (6/1 v/v) as eluent. **20** was obtained as a white powder (75 mg, Yield = 92%). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.16 (dd, *J* = 1.8, 0.8 Hz, 4H), 8.11 (dd, *J* = 11.8, 8.4 Hz, 4H), 7.78 (dd, *J* = 8.4, 2.9 Hz, 4H), 7.55 – 7.42 (m, 8H), 3.90 (d, *J* = 11.2 Hz, 3H), 1.46 (s, 36H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 144.1 (s, *C_q*), 142.4 (d, *J*(*C-P*) = 3 Hz, *C_q*), 139.0 (s, *C_q*), 133.8 (d, *J*(*C-P*) = 11 Hz, *CH*), 129.7 (d, *J*(*C-P*) = 139 Hz, *C_q*), 126.6 (d, *J*(*C-P*) = 13 Hz, *CH*), 124.3 (s, *CH*), 124.2 (s, *C_q*), 116.8 (s, *CH*), 109.6 (s, *CH*), 52.1 (d, *J*(*C-P*) = 6 Hz, *OCH₃*), 35.1 (s, *C_q*), 32.1 (s, *tBu*). ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ +30.95 (s). HRMS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH 10/90): [*M*+Na]⁺ (C₅₃H₅₉N₂O₂PNa), *m/z* Calcd for: 809.42064, *m/z* Found: 809.4209.



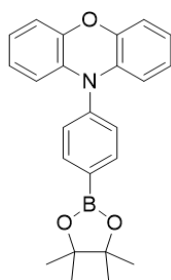
Compound **21**:

A mixture of **18** (80 mg, 0.14 mmol), methanol (6 mg, 0.21 mmol), and DCC (44 mg, 0.21 mmol) was dissolved in 5 mL of toluene, stirred at room temperature overnight. The solution was cooled to 0°C to precipitate the resulting DCU and the solution was filtered. Pure product was obtained after chromatography on a silica gel column using DCM/EtOAc (6/1 v/v) as eluent. **21** was obtained as a green powder (69 mg, Yield = 83%). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.15 – 8.04 (m, 4H), 7.53 (dd, *J* = 8.4, 2.9 Hz, 4H), 6.74 – 6.56 (m, 12H), 5.96 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 4H), 3.86 (d, *J* = 11.2 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 144.0 (s, *C_q*), 143.1 (d, *J*(*C-P*) = 3 Hz, *C_q*), 134.6 (d, *J*(*C-P*) = 11 Hz, *CH*), 133.8 (s, *C_q*), 131.4 (d, *J*(*C-P*) = 138 Hz, *C_q*), 131.2 (d, *J*(*C-P*) = 14 Hz, *CH*), 123.3 (s, *CH*), 121.8 (s, *CH*), 115.5 (s, *CH*), 113.4 (s, *CH*), 51.7 (d, *J*(*C-P*) = 6 Hz, *CH₃*). ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ +30.51 (s). HRMS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH 10/90): [*M*]⁺ (C₃₇H₂₇N₂O₄P), *m/z* Calcd for: 594.1703, *m/z* Found: 594.1707.



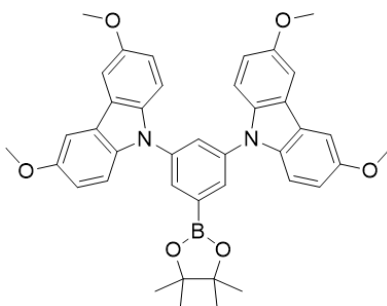
Compound 23:

Compound **23** was synthesized following a reported procedure.^[165]



Compound 24:

Compound **24** was synthesized following a reported procedure.^[165]

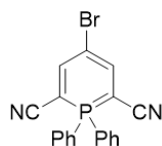


Compound 25:

Potassium *tert*-butoxide (250 mg, 2.23 mmol) and 3,6-dimethoxy-9H-carbazole (500 mg, 2.20 mmol) were dissolved in DMSO (5 mL). The mixture was purged by Argon bubbling for 10 minutes and then heated to 120°C for 20 minutes. 1-bromo-3,5-difluorobenzene (212 mg, 1.10 mmol) was added and the mixture was heated to 140 °C over weekend. After the mixture was cooled to 0°C and was quenched with water. The mixture was extracted three times with EtOAc. The combined organic layer was washed by brine and dried over MgSO₄, and the solvent was removed in vacuo. The residue was purified by a column chromatography on silica gel (eluent: DCM/Heptane 8/2) to afford 9,9'-(5-bromo-1,3-phenylene)bis(3,6-dimethoxy-9H-carbazole) as a white solid (475 mg, 71%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.77 (s, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.54 (d, *J* = 2.3 Hz, 4H), 7.44 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 7.07 (dd, *J* = 8.9, 2.2 Hz, 4H), 3.95 (s, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 154.7 (s, C_q), 141.1 (s, C_q), 135.8 (s, C_q), 127.7 (s, CH), 124.4 (s, C_q), 124.1 (s, C_q), 122.9 (s, CH), 115.5 (s, CH), 110.7 (s, CH), 103.4 (s, CH), 56.3 (s, OCH₃). HRMS (ASAP): [M]⁺ (C₃₄H₂₇N₂O₄Br), *m/z* Calcd for: 606.11542, *m/z* Found: 606.1152.

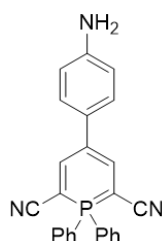
To a solution of 9,9'-(5-bromo-1,3-phenylene)bis(3,6-dimethoxy-9H-carbazole) (200 mg, 0.33 mmol) in dry THF (10 mL) was added dropwise *n*-butyllithium (2.5 M, 0.14 mL, 0.36 mmol) at -78 °C. The

mixture was stirred for 1 h at that temperature. Then, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (74 mg, 0.4 mmol) was added dropwise to the mixture at -78°C . The reaction mixture was further stirred for 3 h at room temperature. The resulting mixture was added into water, and then extracted with chloroform. The combined organic layers were washed with water, and dried over anhydrous magnesium sulfate. After filtration and evaporation, the crude product **25** was used for the next step without any further purification (160 mg).



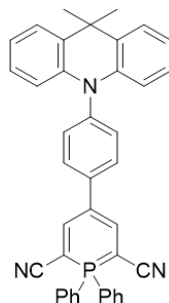
Compound **26**:

Compound **26** was synthesized following a reported procedure.^[179]



Compound **27**:

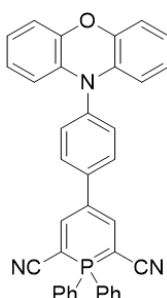
26 (100 mg, 0.27 mmol), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline (100 mg, 0.46 mmol) and $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (10 mg, 5 mol%) were dissolved in Toluene (2.4 mL) and EtOH (0.45 mL). 2M Na_2CO_3 aq. (1.2 mL, 2.4 mmol) was added and the mixture was refluxed (85°C) for 16 h. After the mixture was cooled to rt, water was added and the mixture was extracted three times with CHCl_3 . The combined organic layer was washed by brine and dried over MgSO_4 , and the solvent was removed in vacuo. The residue was purified by a column chromatography on silica gel (eluent: DCM/Acetone = 98/2) to afford **27** as a red solid (71 mg, 69%). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.86 – 7.58 (m, 12H), 7.08 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.66 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.70 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 145.8 (d, J = 2 Hz, CH), 145.7 (s, C_q), 134.1 (d, J = 3 Hz, CH), 132.9 (d, J = 12 Hz, CH), 130.6 (s, C_q), 130.0 (d, J = 13 Hz, CH), 126.3 (s, CH), 126.2 (d, J = 93 Hz, C_q), 119.4 (d, J = 12 Hz, C_q), 117.5 (d, J = 10 Hz, C_q), 115.6 (s, CH), 58.5 (d, J = 110 Hz, C_q). ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ +9.65 (s). HRMS (MALDI, matrix: DCTB): $[\text{M}]^+(\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P})$, m/z Calcd for: 391.12329, m/z Found: 391.123



Compound **28**:

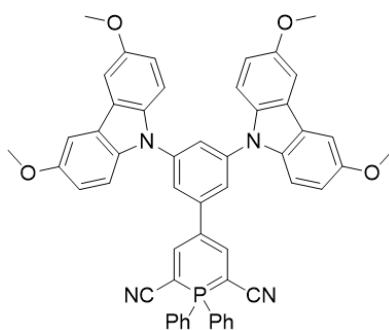
26 (138 mg, 0.36 mmol), **23** (225 mg, 0.55 mmol) and $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (14 mg, 5 mol%) were dissolved in Toluene (3.4 mL) and EtOH (0.6 mL). 2M Na_2CO_3 aq. (1.7 mL, 3.4 mmol) was added and the mixture

was refluxed (85 °C) for 16 h. After the mixture was cooled to rt, water was added and the mixture was extracted three times with CHCl₃. The combined organic layer was washed by brine and dried over MgSO₄, and the solvent was removed in vacuo. The residue was purified by a column chromatography on silica gel (eluent: Heptane/DCM = 1/4) to afford **28** as a yellow solid (97 mg, 46%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (d, *J* = 27.4 Hz, 2H), 7.81 – 7.64 (m, 10H), 7.54 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.45 (dd, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.06 – 6.88 (m, 4H), 6.29 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 2H), 1.69 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 146.2 (d, *J* = 2 Hz, CH), 141.0 (s, C_q), 139.7 (s, C_q), 139.4 (s, C_q), 134.0 (d, *J* = 3 Hz, CH), 132.7 (d, *J* = 12 Hz, CH), 132.0 (s, CH), 130.2 (s, C_q), 130.0 (d, *J* = 14 Hz, CH), 127.3 (s, CH), 126.5 (s, CH), 125.4 (d, *J* = 93 Hz, C_q), 125.3 (s, CH), 120.7 (s, CH), 118.9 (d, *J* = 12 Hz, C_q), 116.0 (d, *J* = 10 Hz, C_q), 114.1 (s, CH), 59.6 (d, *J* = 109 Hz, C_q), 36.1 (s, C_q), 31.4 (s, CH₃). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ +9.55 (s). HRMS (MALDI, matrix: DCTB): [M]⁺·(C₄₀H₃₀N₃P), *m/z* Calcd for: 583.21719, *m/z* Found: 583.218



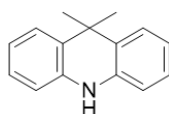
Compound **29**:

26 (83 mg, 0.22 mmol), **24** (145 mg, 0.37 mmol) and PdCl₂(PPh₃)₂ (10 mg, 6 mol%) were dissolved in Toluene (2.4 mL) and EtOH (0.45 mL). 2M Na₂CO₃ aq. (1.2 mL, 2.4 mmol) was added and the mixture was refluxed (85 °C) for 16 h. After the mixture was cooled to rt, water was added and the mixture was extracted three times with CHCl₃. The combined organic layer was washed by brine and dried over MgSO₄, and the solvent was removed in vacuo. The residue was purified by a column chromatography on silica gel (eluent: Heptane/AcOEt = 3/1) to afford **29** as a yellow solid (45 mg, 37%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.87 (s, 1H), 7.83 – 7.64 (m, 11H), 7.50 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.78 – 6.50 (m, 6H), 5.93 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 146.1 (d, *J* = 2 Hz, CH), 144.1 (s, C_q), 140.0 (s, C_q), 137.1 (s, C_q), 134.5 (s, C_q), 134.1 (d, *J* = 3 Hz, CH), 132.7 (d, *J* = 12 Hz, CH), 131.5 (s, CH), 130.0 (d, *J* = 13 Hz, CH), 127.5 (s, CH), 125.4 (d, *J* = 93 Hz, C_q), 123.4 (s, CH), 121.5 (s, CH), 118.9 (d, *J* = 12 Hz, C_q), 115.8 (d, *J* = 10 Hz, C_q), 115.6 (s, CH), 113.4 (s, CH), 59.7 (d, *J* = 109 Hz, C_q). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ +9.51 (s). HRMS (MALDI, matrix: DCTB): [M]⁺·(C₃₇H₂₄N₃OP), *m/z* Calcd for: 557.16515, *m/z* Found: 557.166



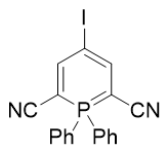
Compound **30**:

26 (76 mg, 0.20 mmol) and **25** (160 mg, 0.24 mmol) were dissolved in DMF (3 mL). 2M Na₂CO₃ aq. (0.75 mL, 1.5 mmol) was added and the mixture purge by Argon bubbling for 10 minutes. Pd(PPh₃)₄ (8 mg, 3 mol%) was added and the mixture was heated to (70 °C) for 5 h. After the mixture was cooled to rt, water was added and the mixture was extracted three times with EtOAc. The combined organic layer was washed by brine and dried over MgSO₄, and the solvent was removed in vacuo. The residue was purified by a column chromatography on silica gel (eluent: DCM/AcOEt 100/5 v/v) to afford **30** as a yellow solid (156 mg, 94%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (d, *J* = 27.2 Hz, 2H), 7.79 – 7.63 (m, 10H), 7.61 – 7.50 (m, 7H), 7.44 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 7.08 (dd, *J* = 8.9, 2.5 Hz, 4H), 3.95 (s, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 154.5 (s, C_q), 146.0 (d, *J* = 2 Hz, CH), 143.2 (s, C_q), 140.5 (s, C_q), 136.1 (s, C_q), 134.1 (d, *J* = 3 Hz, CH), 132.7 (d, *J* = 12 Hz, CH), 130.0 (d, *J* = 14 Hz, CH), 125.1 (d, *J* = 93 Hz, C_q), 124.1 (s, C_q), 122.0 (s, CH), 121.3 (s, CH), 118.6 (d, *J* = 12 Hz, C_q), 115.5 (s, CH), 115.1 (d, *J* = 10 Hz, C_q), 110.8 (s, CH), 103.4 (s, CH), 60.2 (d, *J* = 109 Hz, C_q), 56.3 (s, CH₃). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ +9.61 (s). HRMS (MALDI, matrix: DCTB): [M]⁺(C₅₃H₃₉N₄O₄P), *m/z* Calcd for: 826.27034, *m/z* Found: 826.271



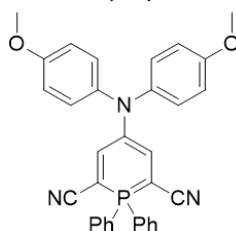
Compound **32**:

Compound **32** was synthesized following a reported procedure.^[135]



Compound **35**:

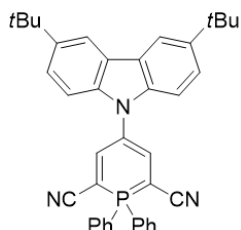
2,6-dicyano-1,1-diphenyl-λ⁵σ⁴-phosphinine (DCNP) (1 g, 3.33 mmol) was dissolved in CHCl₃ (20 mL), and AcOH (20 mL) and *N*-Iodosuccinimide (787 mg, 3.5 mmol) was added at 0°C by portion. The solution was allowed to warm up to rt after 15 minutes of stirring at 0°C. After stirring at rt overnight, water was added to the mixture and the mixture was extracted 3 times with CHCl₃. The organic layer was dried over MgSO₄, and concentrated in vacuo. The crude product was purified by silica gel column (eluent: CH₂Cl₂) to give **35** as an orange solid (1.41 g, 99%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.80 – 7.59 (m, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 153.2 (d, *J* = 2 Hz, CH), 134.2 (d, *J* = 3 Hz, CH), 132.7 (d, *J* = 12 Hz, CH), 130.0 (d, *J* = 14 Hz, CH), 125.1 (d, *J* = 94 Hz, C_q), 117.6 (d, *J* = 12 Hz, C_q), 61.7 (d, *J* = 109 Hz, C_q), 55.3 (d, *J* = 11 Hz, C_q). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ +8.69 (s). HRMS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH 10/90): [M+Na]⁺ (C₁₉H₁₂N₂INaP), *m/z* Calcd for: 448.96751, *m/z* Found: 448.9674.



Compound **36**:

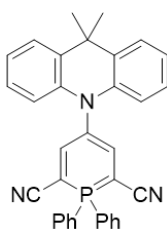
35 (100 mg, 0.23 mmol), bis(4-methoxyphenyl)amine (64 mg, 0.28 mmol), Pd(OAc)₂ (7 mg, 10 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (18 mg, 20 mol%) and NaOtBu (56 mg, 0.58 mmol) were

dissolved in Toluene (5 mL) under Ar atmosphere. The mixture was heated to 100 °C for 16 h. The mixture was cooled to rt and was filtered through a small Celite pad with toluene. The solvent was removed in vacuo. The residue was purified by a column chromatography on silica gel (eluent: CHCl₃) to afford **36** as a black solid (38 mg, 31%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.77 – 7.62 (m, 10H), 7.39 (d, *J* = 27.5 Hz, 2H), 6.95 – 6.70 (m, 8H), 3.78 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 154.7 (s, C_q), 148.1 (d, *J* = 2 Hz, CH), 141.8 (s, C_q), 133.9 (d, *J* = 3 Hz, CH), 132.6 (d, *J* = 12 Hz, CH), 129.9 (d, *J* = 13 Hz, CH), 125.6 (d, *J* = 93 Hz, C_q), 124.5 (d, *J* = 10 Hz, C_q), 122.5 (s, CH), 118.6 (d, *J* = 12 Hz, C_q), 114.9 (s, CH), 58.2 (d, *J* = 110 Hz, C_q), 55.8 (s, CH₃). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ +9.98 (s). HRMS (MALDI, matrix: DCTB): [M]⁺·(C₃₃H₂₆N₃O₂P), *m/z* Calcd for: 527.17572, *m/z* Found: 527.177



Compound **37**:

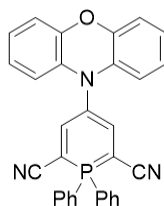
35 (100 mg, 0.23 mmol), 3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole (77 mg, 0.28 mmol), Pd(OAc)₂ (7 mg, 10 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (18 mg, 20 mol%) and NaOtBu (50 mg, 0.51 mmol) were dissolved in Toluene (5 mL) under Ar atmosphere. The mixture was heated to 90 °C for 16 h. The mixture was cooled to rt and was filtered through a small Celite pad with toluene. The solvent was removed in vacuo. The residue was purified by a column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to afford **37** as an orange solid (8 mg, 6%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.12 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.90 – 7.70 (m, 10H), 7.57 (d, *J* = 27.1 Hz, 2H), 7.50 (dd, *J* = 8.6, 1.9 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 1.47 (s, 18H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 147.3 (d, *J* = 2 Hz, CH), 143.0 (s, C_q), 140.2 (s, C_q), 134.3 (d, *J* = 3 Hz, CH), 132.7 (d, *J* = 12 Hz, CH), 130.1 (d, *J* = 14 Hz, CH), 125.1 (d, *J* = 93 Hz, C_q), 123.8 (s, CH), 123.1 (s, C_q), 118.0 (d, *J* = 12 Hz, C_q), 116.5 (s, CH), 113.5 (d, *J* = 11 Hz, C_q), 108.8 (s, CH), 59.1 (d, *J* = 109 Hz, C_q), 34.9 (s, C_q), 32.2 (s, CH₃). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ +10.94 (s). HRMS (MALDI, matrix: DCTB): [M]⁺·(C₃₉H₃₆N₃P), *m/z* Calcd for: 577.26414, *m/z* Found: 577.265



Compound **38**:

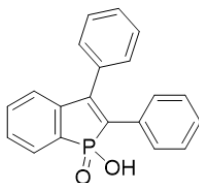
35 (200 mg, 0.46 mmol), 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine (116 mg, 0.56 mmol), Pd(OAc)₂ (14 mg, 10 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (36 mg, 20 mol%) and NaOtBu (95 mg, 0.97 mmol) were dissolved in Toluene (10 mL) under Ar atmosphere. The mixture was heated to 100 °C for 16 h. The mixture was cooled to rt and was filtered through a small Celite pad with toluene. The solvent was removed in vacuo. The residue was purified by a column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to afford **38** as an orange solid (55 mg, 23%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.06 – 7.65 (m, 10H), 7.54 – 7.35 (m, 4H), 7.16 – 6.88 (m, 4H), 6.52 (dd, *J* = 8.1, 1.3 Hz, 2H), 1.63 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 150.8 (d, *J* = 2 Hz, CH), 141.1 (s, C_q), 134.2 (d, *J* = 3 Hz, CH), 132.8 (d, *J* = 12 Hz, CH),

130.7 (s, C_q), 130.1 (d, $J = 13$ Hz, CH), 126.8 (s, CH), 125.6 (s, CH), 125.4 (d, $J = 93$ Hz, C_q), 121.2 (s, CH), 118.0 (d, $J = 12$ Hz, C_q), 116.4 (d, $J = 11$ Hz, C_q), 113.5 (s, CH), 60.3 (d, $J = 109$ Hz, C_q), 36.0 (s, C_q), 31.2 (s, CH_3). ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ +10.60 (s). HRMS (MALDI, matrix: DCTB): $[\text{M}]^+(\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{P})$, m/z Calcd for: 507.1859, m/z Found: 507.189



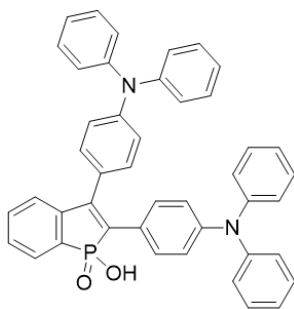
Compound **39**:

35 (100 mg, 0.23 mmol), 10H-phenoxazine (51 mg, 0.28 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (7 mg, 10 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (18 mg, 20 mol%) and NaOtBu (48 mg, 0.48 mmol) were dissolved in Toluene (5 mL) under Ar atmosphere. The mixture was heated to 100 °C for 16 h. The mixture was cooled to rt and was filtered through a small Celite pad with toluene. The solvent was removed in vacuo. The residue was purified by a column chromatography on silica gel (eluent: CHCl_3) to afford **39** as an orange solid (59 mg, 52%). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.85 – 7.70 (m, 10H), 7.46 (d, $J = 27.2$ Hz, 2H), 6.77 – 6.59 (m, 6H), 6.21 – 6.12 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 150.9 (d, $J = 2$ Hz, CH), 144.5 (s, C_q), 134.8 (s, C_q), 134.6 (d, $J = 3$ Hz, CH), 133.0 (d, $J = 12$ Hz, CH), 130.3 (d, $J = 14$ Hz, CH), 125.5 (d, $J = 93$ Hz, C_q), 123.9 (s, CH), 122.0 (s, CH), 118.0 (d, $J = 12$ Hz, C_q), 115.9 (s, CH), 114.0 (d, $J = 11$ Hz, C_q), 113.3 (s, CH), 61.2 (d, $J = 109$ Hz, C_q). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ +10.64 (s). HRMS (MALDI, matrix: DCTB): $[\text{M}]^+(\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{OP})$, m/z Calcd for: 481.13385, m/z Found: 481.135



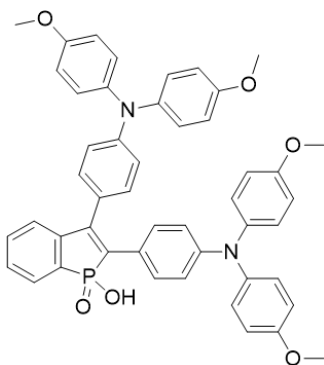
Compound **40**:

5 (300 mg, 0.87 mmol) was dissolved in 10mL of DCM under Argon. Then bromotrimethylsilane (146 mg, 0.95 mmol) was added. The solution was stirred at room temperature (rt) overnight. Then 10% HCl was added (25mL) and the mixture was stirred 15 minutes. The solution was extracted with DCM and dried over anhydrous MgSO_4 . After filtration, the solvent was evaporated, and the residue was washed using cold ether to afford **40** as a white solid ($m = 200$ mg, Yield = 73%). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.72 – 7.58 (m, 1H), 7.55 – 7.38 (m, 5H), 7.35 – 7.14 (m, 7H), 7.03 – 6.94 (m, 1H). Due to solubility issues, no ^{13}C NMR spectra could be recorded. ^{31}P NMR (162 MHz, DMSO) δ +38.58 (s). HRMS (ESI, MeOH): $[\text{M}-\text{H}]^-(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{P})$, m/z Calcd for: 317.07369, m/z Found: 317.0735.



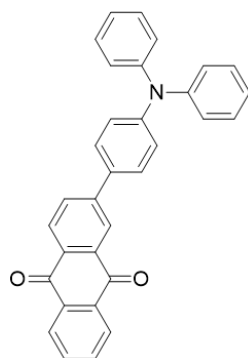
Compound 41:

6 (60 mg, 0.09 mmol) was dissolved in 8mL of DCM under Argon. Then bromotrimethylsilane (20 mg, 0.13 mmol) was added and the solution turned deep red. The solution was stirred at room temperature (rt) overnight. Then 10% HCl was added (20mL) and the mixture was stirred 15 minutes. The solution was extracted with DCM and dried over anhydrous MgSO_4 . After filtration, the solvent was evaporated, and the residue was purified by recrystallization in toluene/heptane to afford **41** as a yellow solid (m = 49 mg, Yield = 85%). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.65 – 7.57 (m, 1H), 7.50 – 7.36 (m, 2H), 7.35 – 7.20 (m, 10H), 7.19 – 6.96 (m, 17H), 6.82 (d, J = 8.6 Hz, 2H). Due to solubility issues, no ^{13}C NMR spectra could be recorded. ^{31}P NMR (162 MHz, DMSO) δ +38.67 (s). HRMS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95/5): $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$), m/z Calcd for: 651.22069, m/z Found: 651.2209.



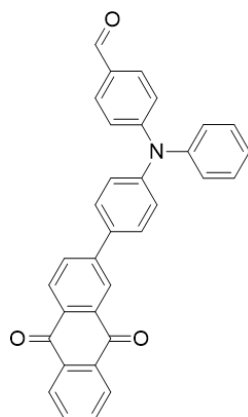
Compound 42:

9 (80 mg, 0.1 mmol) was dissolved in 10mL of DCM under Argon. Then bromotrimethylsilane (151 mg, 0.98 mmol) was added and the solution turned deep red. The solution was stirred at room temperature (rt) overnight. Then 10% HCl was added (20mL) and the mixture was stirred 15 minutes. The solution was extracted with DCM and dried over anhydrous MgSO_4 . After filtration, the solvent was evaporated, and the residue was purified by recrystallization in toluene/heptane to afford **42** as a red solid (m = 75 mg, Yield = 97%). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.61 – 7.53 (m, 1H), 7.46 – 7.38 (m, 1H), 7.38 – 7.31 (m, 1H), 7.19 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 7.05 – 6.97 (m, 7H), 6.91 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 6.80 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.59 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.74 (s, 12H). Due to solubility issues, no ^{13}C NMR spectra could be recorded. ^{31}P NMR (162 MHz, DMSO) δ +39.10 (s). HRMS (ESI, CH_2Cl_2): $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$), m/z Calcd for: 771.26240, m/z Found: 771.2632.



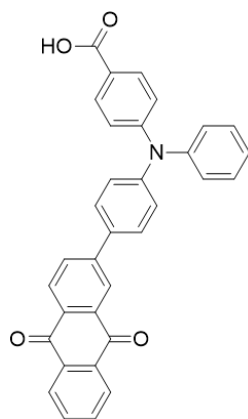
Compound 43:

Compound **43** was synthesized following a reported procedure.^[203]



Compound 44:

43 (2.00 g, 4.4 mmol) was dissolved in DMF (30 mL) and phosphoryl chloride (4.1 mL, 44 mmol) was added dropwise at 0°C. After stirring at 90 °C overnight, the mixture was cooled to rt and water was added and stirred for 10 min to quench the reaction. The solution was extracted 3 times by AcOEt. The combined organic layer was washed with brine, dried over MgSO₄, and then concentrated in vacuo. The residue was purified by a column chromatography on silica gel (eluent: AcOEt/DCM = 1/9) to give **44** as a red solid (1.82 g, 86%). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.84 (s, 1H), 8.53 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.42 – 8.26 (m, 3H), 8.05 (dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, 1H), 7.89 – 7.78 (m, 2H), 7.78 – 7.67 (m, 4H), 7.45 – 7.36 (m, 2H), 7.36 – 7.19 (m, 5H), 7.17 – 7.09 (m, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 190.6, 183.5, 183.04, 153.3, 147.6, 146.5, 146.3, 135.2, 134.6, 134.5, 134.2, 134.1, 132.5, 132.3, 131.5, 130.4, 130.3, 128.9, 128.4, 127.5, 127.4, 127.1, 126.2, 125.9, 125.3, 120.9. HRMS (MALDI, matrix: DCTB): [M]⁺(C₃₃H₂₁NO₃), *m/z* Calcd for: 479.15159, *m/z* Found: 479.152



Compound 45:

Silver oxide (463 mg, 2.0 mmol) was suspended in ethanol (12 mL) containing sodium hydroxide (880 mg, 11.0 mmol) and to it was added **44** (98 mg, 0.2 mmol) dissolved in toluene (8 mL). The reaction was stirred at room temperature for 20h. The solution was then decanted and precooled HCl (10%, 50 mL) was added slowly. The mixture was extracted with ethyl acetate (3 × 100 mL). The combined organic layer was washed with brine, dried over MgSO₄, and then concentrated in vacuo. The residue was purified by column chromatography over silica gel using DCM/AcOEt/MeOH mixture (5:5:1) as the eluent to give **45** (84 mg, 83%) as red solid. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 12.64 (s, 1H), 8.40 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.30 – 8.18 (m, 4H), 7.99 – 7.90 (m, 2H), 7.89 – 7.81 (m, 4H), 7.47 – 7.38 (m, 2H), 7.27 – 7.15 (m, 5H), 7.06 – 6.98 (m, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 182.5, 182.0, 166.9, 150.7, 147.2, 145.9, 144.9, 134.6, 134.5, 133.6, 133.2, 133.1, 133.0, 131.8, 131.4, 130.9, 130.0, 128.4, 127.8, 126.8, 126.7, 126.1, 125.2, 124.7, 123.8, 120.7. HRMS (MALDI, matrix: DCTB): [M]⁺(C₃₃H₂₁NO₄), *m/z* Calcd for: 495.14651, *m/z* Found: 495.146

Compound	27	29	30
Formula	C55 H48 N6 P2	C37 H24 N3 P	C55 H43 C14 O4 P
MW	854.93	557.56	996.70
a (Å)	8.3677(8)	9.1141(9)	11.0759(9)
b (Å)	11.2287(10)	9.2710(8)	12.9514(12)
c (Å)	12.2105(11)	33.349(3)	17.0379(13)
α (°)	79.275(3)	90	84.978(3)
β (°)	88.144(4)	93.048(3)	84.536(3)
γ (°)	80.372(4)	90	84.299(3)
V (Å ³)	1111.36(18)	2813.9(4)	2413.4(4)
Z	1	4	2
D _c (g.cm ⁻³)	1.277	1.316	1.372
Crystal system	triclinic	Monoclinic	triclinic
Space group	P -1	P 21/n	P -1
T (K)	150	150	150
Wavelength Mo-K α (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm ⁻¹)	0.144	0.134	0.331
F (000)	450	1160	1032
θ limit (°)	2.285 to 27.508	2.280 to 27.556	2.065 to 27.540
Index ranges <i>hkl</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-41 ≤ <i>l</i> ≤ 43	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	14928	19477	47790
Independent reflections	5035	6427	11006
Reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4053	5289	9222
Data / restraints / parameters	5035 / 30 / 309	6427 / 0 / 379	11006 / 139 / 711
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.031	1.071	1.053
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.1010	<i>R</i> 1 = 0.0613	<i>R</i> 1 = 0.0890
	<i>wR</i> 2 = 0.2543	<i>wR</i> 2 = 0.1362	<i>wR</i> 2 = 0.2265
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1176	<i>R</i> 1 = 0.0782	<i>R</i> 1 = 0.1027
	<i>wR</i> 2 = 0.2742	<i>wR</i> 2 = 0.1446	<i>wR</i> 2 = 0.2411
Largest diff peak and hole (e Å ⁻³)	1.458 and -1.091	0.423 and -0.462	1.587 and -1.147

Compound	35	38
Formula	C19 H12 I N2 P	C34 H26 N3 P
MW	426.18	507.55
a (Å)	24.386(3)	12.8995(12)
b (Å)	8.9795(11)	14.4086(11)
c (Å)	15.608(2)	14.7253(13)
α (°)	90	90
β (°)	95.741(5)	107.427(3)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	3400.6(7)	2611.3(4)
Z	8	4
Dc (g.cm ⁻³)	1.665	1.291
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 21/c	P 21/c
T (K)	150	150
Wavelength Mo-K α (Å)	0.71073	0.71073
μ (mm ⁻¹)	1.977	0.134
<i>F</i> (000)	1664	1064
θ limit (°)	2.419 to 27.531	2.176 to 27.534
Index ranges <i>hkl</i>	-31 $\leq$ h $\leq$ 31 -11 $\leq$ k $\leq$ 11 -20 $\leq$ l $\leq$ 18	-16 $\leq$ h $\leq$ 16 -18 $\leq$ k $\leq$ 18 -19 $\leq$ l $\leq$ 19
Reflections collected	26143	74162
Independent reflections	7799	6012
Reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6680	5166
Data / restraints / parameters	7799 / 0 / 415	6012 / 0 / 345
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.027	1.407
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0466 <i>wR</i> 2 = 0.1168	<i>R</i> 1 = 0.0532 <i>wR</i> 2 = 0.1652
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0563 <i>wR</i> 2 = 0.1244	<i>R</i> 1 = 0.0620 <i>wR</i> 2 = 0.1742
Largest diff peak and hole (e Å ⁻³)	1.891 and -1.734	0.713 and -0.549

Références bibliographiques

- [1] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229–231.
- [2] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, G. G. Roberts, *Thin Solid Films* **1982**, *94*, 171–183.
- [3] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [4] K. Hong, J.-L. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **2011**, *7*, 77–91.
- [5] Z. Chen, C. Ho, L. Wang, W. Wong, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1903269.
- [6] C. Duan, C. Han, R. Du, Y. Wei, H. Xu, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1800437.
- [7] P. Wei, D. Zhang, M. Cai, X. Song, Z. Wang, L. Duan, *Organic Electronics* **2017**, *49*, 242–248.
- [8] L. Xing, *Chemical Engineering Journal* **2021**, *10*.
- [9] N. A. Kukhta, T. Matulaitis, D. Volyniuk, K. Ivaniuk, P. Turyk, P. Stakhira, J. V. Grazulevicius, A. P. Monkman, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 6199–6205.
- [10] D. Y. Kondakov, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2015**, *373*, 20140321.
- [11] X. Ai, E. W. Evans, S. Dong, A. J. Gillett, H. Guo, Y. Chen, T. J. H. Hele, R. H. Friend, F. Li, *Nature* **2018**, *563*, 536–540.
- [12] Z. Cui, A. Abdurahman, X. Ai, F. Li, *CCS Chem.* **2020**, *2*, 1129–1145.
- [13] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005630.
- [14] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *Journal of Applied Physics* **1989**, *65*, 3610–3616.
- [15] Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, T. Usuki, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1682–1684.
- [16] J. Huang, J.-H. Su, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10977.
- [17] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799–801.
- [18] B. Balaganesan, W.-J. Shen, C. H. Chen, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 5747–5750.
- [19] C.-J. Zheng, W.-M. Zhao, Z.-Q. Wang, D. Huang, J. Ye, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, C.-S. Lee, S.-T. Lee, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1560.
- [20] M.-X. Yu, J.-P. Duan, C.-H. Lin, C.-H. Cheng, Y.-T. Tao, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3958–3963.
- [21] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
- [22] F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14192–14196.
- [23] C.-W. Lin, C.-T. Chen, in *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals* (Eds.: A. Qin, B.Z. Tang), John Wiley And Sons Ltd, Chichester, United Kingdom, **2013**, pp. 1–41.
- [24] W. Qin, J. W. Y. Lam, Z. Yang, S. Chen, G. Liang, W. Zhao, H. S. Kwok, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7321–7324.
- [25] Q. Sun, X. Qiu, Y. Lu, X. Xu, H. Wang, S. Xue, W. Yang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 9157–9164.
- [26] S. Ho, S. Liu, Y. Chen, F. So, *J. Photon. Energy* **2015**, *5*, 057611.
- [27] C. Li, J. Wei, J. Han, Z. Li, X. Song, Z. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10120–10129.
- [28] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4–6.
- [29] J.-L. Liao, P. Rajakannu, P. Gnanasekaran, S.-R. Tsai, C.-H. Lin, S.-H. Liu, C.-H. Chang, G.-H. Lee, P.-T. Chou, Z.-N. Chen, Y. Chi, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1800083.
- [30] K. Tuong Ly, R.-W. Chen-Cheng, H.-W. Lin, Y.-J. Shiau, S.-H. Liu, P.-T. Chou, C.-S. Tsao, Y.-C. Huang, Y. Chi, *Nature Photon* **2017**, *11*, 63–68.
- [31] H. Shin, Y. H. Ha, H.-G. Kim, R. Kim, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim, J.-J. Kim, *Adv. Mater.* **2019**, *6*.
- [32] K. S. Yook, *Organic Electronics* **2011**, *5*.
- [33] A. K. Pal, S. Krotkus, M. Fontani, C. F. R. Mackenzie, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1804231.
- [34] J. Wang, J. Liang, Y. Xu, B. Liang, J. Wei, C. Li, X. Mu, K. Ye, Y. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 5983–5988.

- [35] G. Zhan, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 305.
- [36] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894.
- [37] M. J. Leitl, D. M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. Volz, H. Yersin, *Top Curr Chem (Z)* **2016**, *374*, 25.
- [38] Y. Sakai, Y. Sagara, H. Nomura, N. Nakamura, Y. Suzuki, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3181–3184.
- [39] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 083302.
- [40] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- [41] H. Wang, L. Xie, Q. Peng, L. Meng, Y. Wang, Y. Yi, P. Wang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5198–5204.
- [42] T.-L. Wu, *Nature Photonics* **2018**, *12*, 7.
- [43] Y. Kitamoto, T. Namikawa, D. Ikemizu, Y. Miyata, T. Suzuki, H. Kita, T. Sato, S. Oi, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9122–9130.
- [44] K. Suzuki, S. Kubo, K. Shizu, T. Fukushima, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, H. Kaji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15231–15235.
- [45] P. Rajamalli, N. Senthilkumar, P. Gandeepan, P.-Y. Huang, M.-J. Huang, C.-Z. Ren-Wu, C.-Y. Yang, M.-J. Chiu, L.-K. Chu, H.-W. Lin, C.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 628–634.
- [46] K. Wu, T. Zhang, L. Zhan, C. Zhong, S. Gong, N. Jiang, Z.-H. Lu, C. Yang, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10860–10866.
- [47] R. Englman, J. Jortner, *Molecular Physics* **1970**, *18*, 145–164.
- [48] S. D. Cummings, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949–1960.
- [49] J. Li, T. Nakagawa, J. MacDonald, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki, C. Adachi, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3319–3323.
- [50] W. Zeng, H.-Y. Lai, W.-K. Lee, M. Jiao, Y.-J. Shiu, C. Zhong, S. Gong, T. Zhou, G. Xie, M. Sarma, K.-T. Wong, C.-C. Wu, C. Yang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704961.
- [51] C.-M. Hsieh, T.-L. Wu, J. Jayakumar, Y.-C. Wang, C.-L. Ko, W.-Y. Hung, T.-C. Lin, H.-H. Wu, K.-H. Lin, C.-H. Lin, S. Hsieh, C.-H. Cheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 23199–23206.
- [52] W. Zeng, T. Zhou, W. Ning, C. Zhong, J. He, S. Gong, G. Xie, C. Yang, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901404.
- [53] J. Jayakumar, T.-L. Wu, M.-J. Huang, P.-Y. Huang, T.-Y. Chou, H.-W. Lin, C.-H. Cheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 21042–21048.
- [54] Z. Zhang, E. Crovini, P. L. dos Santos, B. A. Naqvi, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, P. Sahay, W. Brütting, I. D. W. Samuel, S. Bräse, E. Zysman-Colman, *Adv. Optical Mater.* **2020**, *8*, 2001354.
- [55] F.-M. Xie, Z.-D. An, M. Xie, Y.-Q. Li, G.-H. Zhang, S.-J. Zou, L. Chen, J.-D. Chen, T. Cheng, J.-X. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 5769–5776.
- [56] D. Hall, S. M. Suresh, P. L. dos Santos, E. Duda, S. Bagnich, A. Pershin, P. Rajamalli, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, D. Beljonne, A. Köhler, I. D. W. Samuel, Y. Olivier, E. Zysman-Colman, *Adv. Optical Mater.* **2020**, *8*, 1901627.
- [57] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nature Photon* **2014**, *8*, 326–332.
- [58] J.-H. Lee, C.-H. Chen, P.-H. Lee, H.-Y. Lin, M. Leung, T.-L. Chiu, C.-F. Lin, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 5874–5888.
- [59] Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706–14709.
- [60] C. Chan, L. Cui, J. U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1706023.
- [61] R. Czerwieniec, M. J. Leitl, H. H. H. Homeier, H. Yersin, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *325*, 2–28.
- [62] H. Yersin, R. Czerwieniec, M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3508–3535.
- [63] G. K.-M. So, G. Cheng, J. Wang, X. Chang, C.-C. Kwok, H. Zhang, C.-M. Che, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1490–1498.
- [64] X.-L. Chen, R. Yu, Q.-K. Zhang, L.-J. Zhou, X.-Y. Wu, Q. Zhang, C.-Z. Lu, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3910–3920.

- [65] D. Di, A. S. Romanov, L. Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. Abdi Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann, D. Credgington, *Science* **2017**, 356, 159–163.
- [66] J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. M. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9499–9508.
- [67] D. Zhou, W. To, Y. Kwak, Y. Cho, G. Cheng, G. S. M. Tong, C. Che, *Adv. Sci.* **2019**, 6, 1802297.
- [68] A. S. Romanov, S. T. E. Jones, L. Yang, P. J. Conaghan, D. Di, M. Linnolahti, D. Credgington, M. Bochmann, *Advanced Optical Materials* **2018**, 6, 1801347.
- [69] Z.-Q. Zhu, T. Fleetham, E. Turner, J. Li, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2533–2537.
- [70] K. Chan, T. Lam, D. Yu, L. Du, D. L. Phillips, C. Kwong, G. S. M. Tong, G. Cheng, C. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 14896–14900.
- [71] W.-P. To, G. Cheng, G. S. M. Tong, D. Zhou, C.-M. Che, *Front. Chem.* **2020**, 8, 653.
- [72] M. Sarma, K.-T. Wong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 19279–19304.
- [73] M. Cai, D. Zhang, L. Duan, *Chem. Rec.* **2019**, 19, 1611–1623.
- [74] Z. Wang, C. Wang, H. Zhang, Z. Liu, B. Zhao, W. Li, *Organic Electronics* **2019**, 66, 227–241.
- [75] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, C. Adachi, *Nat Commun* **2014**, 5, 4016.
- [76] D. H. Ahn, J. H. Jeong, J. Song, J. Y. Lee, J. H. Kwon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 10246–10253.
- [77] C.-J. Shih, C.-C. Lee, T.-H. Yeh, S. Biring, K. K. Kesavan, N. R. A. Amin, M.-H. Chen, W.-C. Tang, S.-W. Liu, K.-T. Wong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 24090–24098.
- [78] S. K. Jeon, H.-J. Park, J. Y. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 5700–5705.
- [79] J. Hu, S. Hu, C. Lu, Y. Huang, K. Xu, X. Wang, *Journal of Luminescence* **2018**, 197, 187–192.
- [80] Y. Li, D. Zhang, L. Duan, *Organic Electronics* **2018**, 57, 53–59.
- [81] D. Zhang, L. Duan, Y. Zhang, M. Cai, D. Zhang, Y. Qiu, *Light Sci Appl* **2015**, 4, e232–e232.
- [82] N. C. Giebink, B. W. D'Andrade, M. S. Weaver, P. B. Mackenzie, J. J. Brown, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **2008**, 103, 044509.
- [83] D. Zhang, L. Duan, D. Zhang, Y. Qiu, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 8983–8989.
- [84] H. Yersin, L. Mataranga-Popa, R. Czerwieniec, Y. Dovbii, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 6110–6116.
- [85] H. Yersin, L. Mataranga-Popa, S.-W. Li, R. Czerwieniec, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2018**, 49, 48–51.
- [86] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6891–6936.
- [87] R. Nagata, H. Nakanotani, W. J. Potscavage, C. Adachi, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1801484.
- [88] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605444.
- [89] Y. Im, M. Kim, Y. J. Cho, J.-A. Seo, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1946–1963.
- [90] X. Liang, Z. Tu, Y. Zheng, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 5623–5642.
- [91] Y. Zhang, D. Zhang, M. Cai, Y. Li, D. Zhang, Y. Qiu, L. Duan, *Nanotechnology* **2016**, 27, 094001.
- [92] T.-Y. Hwang, Y. Choi, Y. Song, N. S. A. Eom, S. Kim, H.-B. Cho, N. V. Myung, Y.-H. Choa, *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 972–979.
- [93] N. R. Paisley, C. M. Tonge, Z. M. Hudson, *Front. Chem.* **2020**, 8, 229.
- [94] C. Duan, J. Li, C. Han, D. Ding, H. Yang, Y. Wei, H. Xu, *Chemistry of Materials* **2016**, 28, 5667–5679.
- [95] D. R. Lee, S. H. Han, C. W. Lee, J. Y. Lee, *Dyes and Pigments* **2018**, 151, 75–80.
- [96] S. Youn Lee, T. Yasuda, H. Nomura, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 093306.
- [97] M. Taneda, K. Shizu, H. Tanaka, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5028–5031.
- [98] Q. Zhang, H. Kuwabara, W. J. Potscavage, S. Huang, Y. Hatae, T. Shibata, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 18070–18081.
- [99] Q. Xue, G. Xie, *Adv. Optical Mater.* **2021**, 2002204.
- [100] E. Spuling, N. Sharma, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, S. Bräse, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 9278–9281.
- [101] H. Tsujimoto, D.-G. Ha, G. Markopoulos, H. S. Chae, M. A. Baldo, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4894–4900.
- [102] H. Ohkuma, T. Nakagawa, K. Shizu, T. Yasuda, C. Adachi, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1017–1019.

- [103] K. Nasu, T. Nakagawa, H. Nomura, C.-J. Lin, C.-H. Cheng, M.-R. Tseng, T. Yasuda, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10385–10387.
- [104] Y. Gao, T. Su, Y. Wu, Y. Geng, M. Zhang, Z.-M. Su, *Chemical Physics Letters* **2016**, 666, 7–12.
- [105] K. Kawasumi, T. Wu, T. Zhu, H. S. Chae, T. Van Voorhis, M. A. Baldo, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 11908–11911.
- [106] X.-K. Liu, Z. Chen, C.-J. Zheng, C.-L. Liu, C.-S. Lee, F. Li, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2378–2383.
- [107] T.-C. Lin, M. Sarma, Y.-T. Chen, S.-H. Liu, K.-T. Lin, P.-Y. Chiang, W.-T. Chuang, Y.-C. Liu, H.-F. Hsu, W.-Y. Hung, W.-C. Tang, K.-T. Wong, P.-T. Chou, *Nat Commun* **2018**, 9, 3111.
- [108] D. Zhang, M. Cai, Y. Zhang, Z. Bin, D. Zhang, L. Duan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 3825–3832.
- [109] S. Madayanad Suresh, D. Hall, D. Beljonne, Y. Olivier, E. Zysman-Colman, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 1908677.
- [110] T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777–2781.
- [111] Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai, T. Hatakeyama, *Nat. Photonics* **2019**, 13, 678–682.
- [112] Y. Zhang, D. Zhang, T. Huang, A. J. Gillett, Y. Liu, D. Hu, L. Cui, Z. Bin, G. Li, J. Wei, L. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, anie.202107848.
- [113] H. Hirai, K. Nakajima, S. Nakatsuka, K. Shiren, J. Ni, S. Nomura, T. Ikuta, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13581–13585.
- [114] G. Meng, X. Chen, X. Wang, N. Wang, T. Peng, S. Wang, *Advanced Optical Materials* **2019**, 7, 1900130.
- [115] H. Tanaka, S. Oda, G. Ricci, H. Gotoh, K. Tabata, R. Kawasumi, D. Beljonne, Y. Olivier, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 17910–17914.
- [116] M. P. Duffy, W. Delaunay, P.-A. Bouit, M. Hissler, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5296–5310.
- [117] C. Fave, T.-Y. Cho, M. Hissler, C.-W. Chen, T.-Y. Luh, C.-C. Wu, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9254–9255.
- [118] H.-C. Su, O. Fadhel, C.-J. Yang, T.-Y. Cho, C. Fave, M. Hissler, C.-C. Wu, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 983–995.
- [119] D. Joly, D. Tondelier, V. Deborde, B. Geffroy, M. Hissler, R. Réau, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1603.
- [120] H. Chen, W. Delaunay, L. Yu, D. Joly, Z. Wang, J. Li, Z. Wang, C. Lescop, D. Tondelier, B. Geffroy, Z. Duan, M. Hissler, F. Mathey, R. Réau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 214–217.
- [121] F. Riobé, R. Szűcs, P.-A. Bouit, D. Tondelier, B. Geffroy, F. Aparicio, J. Buendía, L. Sánchez, R. Réau, L. Nyulászi, M. Hissler, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 6547–6556.
- [122] O. Fadhel, M. Gras, N. Lemaitre, V. Deborde, M. Hissler, B. Geffroy, R. Réau, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1261–1265.
- [123] D. Joly, D. Tondelier, V. Deborde, W. Delaunay, A. Thomas, K. Bhanuprakash, B. Geffroy, M. Hissler, R. Réau, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 567–576.
- [124] M. P. Duffy, P.-A. Bouit, B. Geffroy, D. Tondelier, M. Hissler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2015**, 190, 845–853.
- [125] H. Chen, W. Delaunay, J. Li, Z. Wang, P.-A. Bouit, D. Tondelier, B. Geffroy, F. Mathey, Z. Duan, R. Réau, M. Hissler, *Org. Lett.* **2013**, 15, 330–333.
- [126] Y. Zhou, S. Yang, J. Li, G. He, Z. Duan, F. Mathey, *Dalton Transactions* **2016**, 45, 18308–18312.
- [127] D. Wu, L. Chen, S. Ma, H. Luo, J. Cao, R. Chen, Z. Duan, F. Mathey, *Org. Lett.* **2018**, 20, 4103–4106.
- [128] B. Wu, M. Santra, N. Yoshikai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7543–7546.
- [129] P. Zhang, Y. Gao, L. Zhang, Z. Li, Y. Liu, G. Tang, Y. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 138–142.
- [130] Y.-R. Chen, W.-L. Duan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16754–16757.
- [131] Z. Zhuang, F. Bu, W. Luo, H. Peng, S. Chen, R. Hu, A. Qin, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, 5, 1836–1842.
- [132] J. Li, Z. Zhuang, X. Zhu, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Journal of Information Display* **2020**, 21, 139–147.

- [133] J. Nishida, Y. Kawakami, S. Yamamoto, Y. Matsui, H. Ikeda, Y. Hirao, T. Kawase, *European Journal of Organic Chemistry* **2019**, 2019, 3735–3743.
- [134] D. Zhong, Y. Yu, D. Song, X. Yang, Y. Zhang, X. Chen, G. Zhou, Z. Wu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, 11, 27112–27124.
- [135] S. S. Reddy, V. G. Sree, K. Gunasekar, W. Cho, Y.-S. Gal, M. Song, J.-W. Kang, S.-H. Jin, *Advanced Optical Materials* **2016**, 4, 1236–1246.
- [136] L. Y. Kuo, S. K. Glazier, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 328–335.
- [137] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, **2016**.
- [138] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor Chem Account* **2008**, 120, 215–241.
- [139] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999–3094.
- [140] C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 98–110.
- [141] J. R. Aranzaes, M.-C. Daniel, D. Astruc, *Canadian Journal of Chemistry* **2006**, 84, 288–299.
- [142] F. Bu, E. Wang, Q. Peng, R. Hu, A. Qin, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 4440–4449.
- [143] J. Phelipot, N. Ledos, T. Dombray, M. P. Duffy, M. Denis, T. Wang, Y. Didane, M. Gaceur, Q. Bao, X. Liu, M. Fahlman, P. Delugas, A. Mattoni, D. Tondelier, B. Geffroy, P. Bouit, O. Margeat, J. Ackermann, M. Hissler, *Adv. Mater. Technol.* **2021**, 2100876.
- [144] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339–1374.
- [145] X. Song, H. Xu, *Journal of Information Display* **2020**, 21, 149–172.
- [146] S. O. Jeon, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4233–4243.
- [147] T. Chatterjee, K.-T. Wong, **2019**, 34.
- [148] S. Huang, Q. Zhang, Y. Shiota, T. Nakagawa, K. Kuwabara, K. Yoshizawa, C. Adachi, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 3872–3877.
- [149] X. Kong, L. Cai, J. Fan, L. Lin, *Organic Electronics* **2018**, 59, 7–14.
- [150] Q. Liang, C. Han, C. Duan, H. Xu, *Advanced Optical Materials* **2018**, 6, 1800020.
- [151] F. Gao, R. Du, C. Han, J. Zhang, Y. Wei, G. Lu, H. Xu, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 5556–5567.
- [152] Y.-K. Wang, Q. Sun, S.-F. Wu, Y. Yuan, Q. Li, Z.-Q. Jiang, M.-K. Fung, L.-S. Liao, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 7929–7936.
- [153] J. Wang, J. Peng, W. Yao, C. Jiang, C. Liu, C. Zhang, M. He, R. Liu, X. Xia, C. Yao, *Organic Electronics* **2017**, 48, 262–270.
- [154] D. Zhong, Y. Yu, L. Yue, X. Yang, L. Ma, G. Zhou, Z. Wu, *Chemical Engineering Journal* **2021**, 413, 127445.
- [155] C. Li, C. Duan, C. Han, H. Xu, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1804228.
- [156] J. Wang, C. Liu, C. Jiang, C. Yao, M. Gu, W. Wang, *Organic Electronics* **2019**, 65, 170–178.
- [157] X. Fan, C. Li, Z. Wang, Y. Wei, C. Duan, C. Han, H. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 4185–4192.
- [158] C. Li, Y. Wang, D. Sun, H. Li, X. Sun, D. Ma, Z. Ren, S. Yan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 5731–5739.
- [159] S. K. Jeon, J. Y. Lee, *Organic Electronics* **2020**, 76, 105477.
- [160] J. Zhao, C. Zheng, Y. Zhou, C. Li, J. Ye, X. Du, W. Li, Z. He, M. Zhang, H. Lin, S. Tao, X. Zhang, *Mater. Horiz.* **2019**, 6, 1425–1432.
- [161] X.-K. Liu, Z. Chen, J. Qing, W.-J. Zhang, B. Wu, H. L. Tam, F. Zhu, X.-H. Zhang, C.-S. Lee, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 7079–7085.

- [162] X.-K. Liu, W. Chen, H. Thachoth Chandran, J. Qing, Z. Chen, X.-H. Zhang, C.-S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 26135–26142.
- [163] L. Botez, G. B. de Jong, J. C. Slootweg, B.-J. Deelman, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 434–437.
- [164] B. Xiong, G. Wang, C. Zhou, Y. Liu, J. Li, P. Zhang, K. Tang, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2018**, *193*, 239–244.
- [165] I. S. Park, S. Y. Lee, C. Adachi, T. Yasuda, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 1813–1821.
- [166] Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592–5593.
- [167] F. M. Cabrerizo, J. Arnbjerg, M. P. Denofrio, R. Erra-Balsells, P. R. Ogilby, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 796–798.
- [168] K. Kikuchi, C. Sato, M. Watabe, H. Ikeda, Y. Takahashi, T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5180–5184.
- [169] T. Nakagawa, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9580.
- [170] F. B. Dias, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2015**, *373*, 20140447.
- [171] Y. Geng, A. D'Aleo, K. Inada, L. Cui, J. U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16536–16540.
- [172] T.-A. Lin, T. Chatterjee, W.-L. Tsai, W.-K. Lee, M.-J. Wu, M. Jiao, K.-C. Pan, C.-L. Yi, C.-L. Chung, K.-T. Wong, C.-C. Wu, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6976–6983.
- [173] W. Li, X. Cai, B. Li, L. Gan, Y. He, K. Liu, D. Chen, Y. Wu, S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 582–586.
- [174] M. A. Bryden, E. Zysman-Colman, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7587–7680.
- [175] V.-N. Nguyen, A. Kumar, M. H. Lee, J. Yoon, *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *425*, 213545.
- [176] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [177] G. Frison, A. Sevin, N. Avarvari, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5524–5529.
- [178] C. Müller, D. Vogt, *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 1127–1143.
- [179] N. Hashimoto, R. Umano, Y. Ochi, K. Shimahara, J. Nakamura, S. Mori, H. Ohta, Y. Watanabe, M. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2046–2049.
- [180] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907–908.
- [181] A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293–3295.
- [182] C. Müller, D. Wasserberg, J. J. M. Weemers, E. A. Pidko, S. Hoffmann, M. Lutz, A. L. Spek, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, R. A. van Santen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4548–4559.
- [183] N. Nagahora, S. Goto, T. Inatomi, H. Tokumaru, K. Matsubara, K. Shioji, K. Okuma, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 6373–6381.
- [184] G. Pfeifer, F. Chahdoura, M. Papke, M. Weber, R. Szücs, B. Geffroy, D. Tondelier, L. Nyulászi, M. Hissler, C. Müller, *Chemistry – A European Journal* **2020**, DOI 10.1002/chem.202000932.
- [185] B. S. B. Karunathilaka, U. Balijapalli, C. A. M. Senevirathne, Y. Esaki, K. Goushi, T. Matsushima, A. S. D. Sandanayaka, C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2001078.
- [186] X. Tang, U. Balijapalli, D. Okada, B. S. B. Karunathilaka, C. A. M. Senevirathne, Y. Lee, Z. Feng, A. S. D. Sandanayaka, T. Matsushima, C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2104529.
- [187] U. Balijapalli, X. Tang, D. Okada, Y. Lee, B. S. B. Karunathilaka, M. Auffray, G. Tumen-Ulzii, Y. Tsuchiya, A. S. D. Sandanayaka, T. Matsushima, H. Nakanotani, C. Adachi, *Adv. Optical Mater.* **2021**, 2101122.
- [188] A. K. Brisdon, C. J. Herbert, *Chem. Commun.* **2009**, 6658.
- [189] C. Wu, Z. Wu, B. Wang, X. Li, N. Zhao, J. Hu, D. Ma, Q. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 32946–32956.
- [190] S. Sasaki, G. P. C. Drummen, G. Konishi, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2731–2743.
- [191] A. Yoshimura, H. Kimura, A. Handa, N. Hashimoto, M. Yano, S. Mori, T. Shirahata, M. Hayashi, Y. Misaki, *Tetrahedron Letters* **2020**, *61*, 151724.
- [192] Preparation of phosphinine derivatives and their uses; M. Hayashi, H. Ohta, K. Yoneda; *World Intellectual Property Organization, WO2021152868 A1; 2021-08-05*
- [193] O. S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4743–4768.

- [194] A. Chandra, S. Prasad, G. Gigli, L. L. del Mercato, in *Frontiers of Nanoscience*, Elsevier, **2020**, 117–149.
- [195] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, V. Bulović, *Nature Photon* **2013**, 7, 13–23.
- [196] X. Yan, J. Bernard, F. Ganachaud, *Advances in Colloid and Interface Science* **2021**, 294, 102474.
- [197] D. Li, J. Yu, *Small* **2016**, 12, 6478–6494.
- [198] S. Chen, H. Wang, Y. Hong, B. Z. Tang, *Mater. Horiz.* **2016**, 3, 283–293.
- [199] Y.-F. Wang, J. Che, Y.-C. Zheng, Y.-Y. Zhao, F. Chen, S.-B. Jin, N.-Q. Gong, J. Xu, Z.-B. Hu, X.-J. Liang, *J. Mater. Chem. B* **2015**, 3, 8775–8781.
- [200] H. A. Clark, P. J. Campagnola, J. P. Wuskell, A. Lewis, L. M. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10234–10235.
- [201] L. Yan, Y. Zhang, B. Xu, W. Tian, *Nanoscale* **2016**, 8, 2471–2487.
- [202] A. Kira, Y. Shibano, S. Kang, H. Hayashi, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 448–450.
- [203] Bin Huang, Y. Ji, Z. Li, N. Zhou, W. Jiang, Y. Feng, B. Lin, Y. Sun, *Journal of Luminescence* **2017**, 187, 414–420.
- [204] J. Roose, B. Z. Tang, K. S. Wong, *Small* **2016**, 12, 6495–6512.
- [205] F. Zinna, U. Giovanella, L. D. Bari, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1791–1795.
- [206] K. Dhbaibi, P. Matozzo, L. Abella, M. Jean, N. Vanthuyne, J. Autschbach, L. Favereau, J. Crassous, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 10743–10746.
- [207] E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9909–9910.
- [208] E. S. Gauthier, L. Abella, N. Hellou, B. Darquié, E. Caytan, T. Roisnel, N. Vanthuyne, L. Favereau, M. Srebro-Hooper, J. A. G. Williams, J. Autschbach, J. Crassous, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 8394–8400.
- [209] H. G. Brittain, *Chemical Physics Letters* **1981**, 83, 161–164.
- [210] S. Haraguchi, M. Numata, C. Li, Y. Nakano, M. Fujiki, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 254–255.
- [211] D. Han, C. Li, C. Jiang, X. Jin, X. Wang, R. Chen, J. Cheng, P. Duan, *Aggregate* **2022**, 3, e148.
- [212] L. Arrico, L. Di Bari, F. Zinna, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 2920–2934.
- [213] D.-W. Zhang, M. Li, C.-F. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1331–1343.
- [214] Q. Li, Y. Li, T. Min, J. Gong, L. Du, D. L. Phillips, J. Liu, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, R. T. K. Kwok, C. L. Ho, K. Li, J. Wang, B. Z. Tang, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 9557–9564.
- [215] Z. He, X. Cai, Z. Wang, Y. Li, Z. Xu, K. Liu, D. Chen, S.-J. Su, *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 36–42.
- [216] C. Kou, S. Feng, H. Li, W. Li, D. Li, Q. Meng, Z. Bo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 43855–43860.

Titre : Systèmes π -conjugués organophosphorés pour les diodes électroluminescentes

Mots clés : système π -conjugué, hétérocycles phosphorés, propriétés optiques, émetteurs, OLED, matériaux hybrides

Résumé : Dans le cadre de ma thèse, différentes familles de molécules fluorescentes organophosphorées ont été synthétisées et caractérisées afin d'être utilisées comme émetteur dans des diodes électroluminescentes (OLEDs). Le premier chapitre est focalisé sur la synthèse et les propriétés d'une série de benzophospholes. Ces émetteurs se sont montrés particulièrement émissifs à l'état solide. Ils ont été utilisés comme émetteurs au sein d'OLEDs qui atteignent des efficacités proche de la limite théorique des émetteurs fluorescents (5%). Le chapitre suivant décrit la synthèse et les propriétés d'une série d'oxydes de phosphines, de phosphinates et d'acides phosphiniques émettant de la fluorescence retardée (TADF). En particulier, l'influence de l'environnement chimique de l'atome de phosphore sur les propriétés de fluorescence retardée a été étudiées. Ces composés ont été testés dans des OLEDs bleues.

Ensuite, un chapitre est dédié à la synthèse et les propriétés d'une série de λ^5 -phosphinines. Ces molécules, peu communes en électronique organique se révèlent être particulièrement luminescentes. Une des molécules de cette série a par ailleurs présentée de propriétés de TADF et ont été insérées dans une OLED rouge. Le dernier chapitre s'intéresse aux propriétés de nouvelles nanoparticules hybrides organiques-inorganiques émissives utilisant comme ligands certains des composés présentés au cours des chapitres précédents. A travers ce travail collaboratif, nous avons montré que les propriétés de luminescence du ligand peuvent être combinées à celles de la nanoparticule dans le but de préparer de nouveaux matériaux hybrides émettant différentes couleurs ou encore de la lumière circulairement polarisée.

Title: Organophosphorus π -conjugated systems for light-emitting diodes

Keywords: p-conjugated system, phosphorus containing heterocycles, optical properties, emitters, OLED, hybrid materials

Abstract: My PhD work has been dedicated to the synthesis and the characterization of different families of fluorescent molecules for applications in the field of organic light emitting diode (OLED). The first chapter is focused on the synthesis and the properties of benzophospholes. Those emitters display very strong luminescence at the solid state. They have been used as emitters in OLED devices reaching the efficiency limit of fluorescent OLEDs (5%). The next chapter describes the synthesis and the properties of phosphines oxides, phosphinates and phosphinic acids series displaying thermally activated delayed fluorescence (TADF). In particular, the effect of P-environment on the photophysical properties was studied. These compounds have been tested as emitters in blue OLED.

The following chapter is dedicated to the synthesis and the properties of λ^5 -phosphinines. Those unusual molecules, display intense luminescence. One fluorophore presents TADF behavior and have been inserted in a red emitting OLED. The last chapter focus on the properties of new hybrids emissive nanoparticles, using as ligands some of the fluorophores prepared in the previous chapters. In this collaborative work, we have shown that the luminescence of the ligand can be combined with the properties of the inorganic nanoparticles to prepare multi-color emitter for hybrid LED or circularly polarized luminescent emitters..