



**HAL**  
open science

**Synthèse, réactivité et propriétés physiques  
d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)  
incorporant des hétéroatomes (P, Si, Ge)**

Thomas Delouche

► **To cite this version:**

Thomas Delouche. Synthèse, réactivité et propriétés physiques d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) incorporant des hétéroatomes (P, Si, Ge). Autre. Université Rennes 1, 2020. Français. NNT : 2020REN1S092 . tel-03934555

**HAL Id: tel-03934555**

**<https://theses.hal.science/tel-03934555v1>**

Submitted on 11 Jan 2023

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

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

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

Ecole Doctorale n° 596  
*Matière Molécules et Matériaux*  
Spécialité : Chimie

Par

**Thomas DELOUCHE**

## **Synthèse, réactivité et propriétés physiques d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) incorporant des hétéroatomes (P, Si, Ge)**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 16 Octobre 2020  
Unité de recherche : UMR 6226-CNRS

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Christophe BUCHER Directeur de recherche CNRS  
ENS Lyon  
Fabien DUROLA Chargé de recherche CNRS  
Université de Bordeaux

### **Composition du Jury :**

Christophe BUCHER Directeur de recherche CNRS  
ENS Lyon  
Fabien DUROLA Chargé de recherche CNRS  
Université de Bordeaux  
Clémence ALLAIN Chargé de recherche CNRS  
ENS Cachan  
Joëlle RAULT-BERTHELOT Directeur de recherche CNRS  
Université de Rennes 1  
Muriel HISSLER Professeur  
Université de Rennes 1  
  
Directeur de thèse  
Pierre-Antoine BOUIT Chargé de recherche CNRS  
Université de Rennes 1



# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

Ecole Doctorale n° 596  
*Matière Molécules et Matériaux*  
Spécialité : Chimie

Par

**Thomas Delouche**

## **Synthèse, réactivité et propriétés physiques d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) incorporant des hétéroatomes (P, Si, Ge)**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 16 Octobre 2020  
Unité de recherche : UMR 6226-CNRS

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Christophe BUCHER    Directeur de recherche CNRS  
   ENS Lyon  
Fabien DUROLA        Chargé de recherche CNRS  
   Université de Bordeaux

### **Composition du Jury :**

Christophe BUCHER	Directeur de recherche CNRS ENS Lyon
Fabien DUROLA	Chargé de recherche CNRS Université de Bordeaux
Clémence ALLAIN	Chargé de recherche CNRS ENS Cachan
Joëlle RAULT-BERTHELOT	Directeur de recherche CNRS Université de Rennes 1
Muriel HISSLER	Professeur Université de Rennes 1
Directeur de thèse	
Pierre-Antoine BOUIT	Chargé de recherche CNRS Université de Rennes 1



Je tiens, avant tout, à remercier Pierre-Antoine Bouit de m'avoir choisi comme doctorant, pour tous ses conseils et pour m'avoir soutenu pendant 3 ans. Avec Muriel Hissler, vous avez su, en faisant preuve de grandes qualités pédagogiques, transmettre votre savoir scientifique. Je vous remercie pour la confiance que vous m'avez accordée pour mener à bien différents projets. Ce que vous m'avez appris transcende le travail au laboratoire.

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 Christophe Bucher et Fabien Durola d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse ainsi que Clémence Allain et Joëlle Rault-Berthelot d'avoir accepté d'être examinateurs.

Je tiens également à remercier tous les membres de l'équipe PMM « Phosphore et Matériaux Moléculaires ». Les permanents, Jeanne Crassous, toujours souriante et faisant preuve d'une grande gentillesse ainsi que Ludovic Favereau. Tous mes collègues, les post-doctorants, Thomas Dombay, Raphael Rodriguez, Andrea Ruiu, Natalia Del Rio. Les doctorants, maintenant devenus docteurs, Hortense Lauwick, Kaïs Dhbaibi et les autres doctorants Victor Laureys, Réka Mokrai, Etienne Gauthier, Nicolas Ledos, Sittichok Kasemthaveechok, Patthira Sumsalee, Nicolas Durand, Paola Matozzo.

Je remercie tout particulièrement Ghizlene Taifour que j'ai eu le plaisir d'encadrer lors de son stage de Master 2 ainsi que les autres stagiaires, Jules Jaunasse, Wimonsiri Huadsai, Océane Journaud, Valentin Lejolu.

J'adresse un grand merci aux cristallographes, Thierry Roisnel, Marie Cordier et Vincent Dorcet à qui j'ai donné beaucoup de travail et qui ont réussi à faire des miracles avec ce que je leur apportais. Je veux également remercier Elsa Caytan pour la spectroscopie RMN du  $^{13}\text{C}$  découplé du  $^{31}\text{P}$  et toute l'équipe de ScanMat.

Je tiens aussi à remercier László Nyulászí, Zoltán Benkő, Rózsa Szűcs et Réka Mokrai, de l'Université de Technologie et d'Economie de Budapest qui ont eu la gentillesse de m'accueillir, deux fois dix jours pour m'initier aux calculs théoriques. Ils m'ont également fait découvrir la très belle ville qu'est Budapest ainsi que les délicieuses spécialités culinaires hongroises.

Merci à tous ceux qui m'ont aidé pour la réalisation de mesures, Thierry Guizouarn pour la spectroscopie RPE et Antoine Vacher de l'ISCR ainsi que Jean-françois Audibert et Fabien Miomandre de l'ENS Cachan pour les mesures spectro-électrochimiques.

Je remercie Bernard Geoffroy (LICSEN) et Denis Tondelier (LPICM) qui ont réalisé les dispositifs OLEDs.

Enfin, je remercie famille et amis qui m'ont toujours accompagné, soutenu et encouragé.



## Abbréviations

<b>ABCN</b>	1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitrile)
<b>AIBN</b>	2,2'-Azobis-isobutyronitrile
<b>BINAP</b>	2,2'-Bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthalène
<b><i>n</i>-BuLi</b>	<i>n</i> -Butyllithium
<b><i>sec</i>-BuLi</b>	<i>sec</i> -Butyllithium
<b><i>t</i>-BuLi</b>	<i>tert</i> -Butyllithium
<b><i>tBuOK</i></b>	Potassium <i>tert</i> -butoxide
<b>COD</b>	1,5-cyclooctadiène
<b><i>mCPBA</i></b>	<i>meta</i> -Chloroperoxybenzoic acid
<b>DBU</b>	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène
<b>DCM/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Dichlorométhane
<b>DCE</b>	Dichloroéthane
<b>DDQ</b>	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
<b>DIPEA</b>	N, N-diisopropyléthylamine
<b>DMAC</b>	Diméthylacétamide
<b>DMAD</b>	diméthylacétylènedicarboxylate
<b>DMAP</b>	4-diméthylaminopyridine
<b>DMF</b>	Diméthylformamide
<b>DMSO</b>	Diméthyl sulfoxide
<b>DPPB</b>	1,4-Bis(diphénylphosphino)butane
<b>dppf</b>	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
<b>EBDT</b>	Ethanediyliène-2,2'-bis(1,3-dithiole
<b>Fc</b>	Ferrocène
<b>HAP</b>	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
<b>HBC</b>	Hexabenzocoronène
<b>LDA</b>	Lithium diisopropylamide
<b>MOF</b>	Metal-Organic Framework
<b>MV</b>	Méthyl-viologène
<b>NBS</b>	N-bromoosuccinimide
<b>NIS</b>	N-iodosuccinimide
<b>PPA</b>	Acide polyphosphorique
<b>TBAF</b>	Tetra- <i>n</i> -butylammonium fluoride
<b>TCNQ</b>	7,7,8,8-tétracyano- <i>p</i> -quinodiméthane
<b>TEA</b>	Triéthylamine
<b>TEMPO</b>	(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy
<b>TFA</b>	Acide trifluoroacétique
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>TMEDA</b>	N,N,N',N'-Tétraméthyléthylènediamine
<b>TMS</b>	Triméthylsilyle
<b>TTF</b>	Tétrathiafulvalène
<b>Me</b>	Méthyle
<b>Et</b>	Ethyle
<b>iPr</b>	Isopropyle
<b>Bu</b>	Butyle
<b>Ph</b>	Phényle
<b>Py</b>	Pyridine

<b>eq</b>	Equivalent
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b><math>\delta</math></b>	Déplacement chimique
<b>ppm</b>	Parties par million
<b>s</b>	Singulet
<b>d</b>	Doublet
<b>t</b>	Triplet
<b>m</b>	Multiplet
<b>dd</b>	Doublet de doublets
<b>dt</b>	Doublet de triplets
<b>HRMS</b>	Spectroscopie de Masse Haute résolution (pour High Resolution Mass Spectroscopy)
<b>HPLC</b>	High-performance liquid chromatography
<b>OLED</b>	Diode électroluminescente organique (pour <i>Organic Light-Emitting Diode</i> )
<b>OFET</b>	Transistor organique à effet de champs (pour <i>Organic Field-Effect Transistor</i> )
<b>OPV</b>	Cellules solaires organiques (pour <i>Organic Photovoltaic cell</i> )
<b>HO</b>	Haute occupée
<b>BV</b>	Basse vacante
<b>EQE</b>	Rendement quantique externe (pour <i>External Quantum Efficiency</i> )
<b>CIE</b>	Commission Internationale de l'Eclairage
<b>STM</b>	Microscope à effet tunnel (pour Scanning Tunneling Microscope)
<b>CD</b>	Dichroïsme circulaire
<b>CPL</b>	Luminescence circulairement polarisée (pour Circularly polarized luminescence)
<b>RPE</b>	Résonance Paramagnétique Electronique
<b>t.a.</b>	Température ambiante
<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b><math>\lambda_{abs}</math></b>	Longueur d'onde d'absorption
<b><math>\lambda_{em}</math></b>	Longueur d'onde d'émission
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	Longueur d'onde maximale
<b><math>\lambda_{seuil}</math></b>	Longueur d'onde seuil
<b><math>\epsilon</math></b>	Coefficient d'extinction molaire
<b><math>\Phi</math></b>	Rendement quantique
<b>AIE</b>	Emission induite par aggrégation (pour Aggregation induced emission)
<b>AIEE</b>	Augmentation de l'émission induit par aggrégation (pour Aggregation induced emission enhancement)
<b>TADF</b>	Thermally Activated Delayed Fluorescence
<b>E<sub>ox</sub></b>	Potentiel d'oxydation
<b>E<sub>red</sub></b>	Potentiel de réduction
<b>NICS</b>	Nucleus Independant Chemical Shift
<b>TD-DFT</b>	Théorie de la densité fonctionnelle dépendante du temps (pour Time-dependent density-functional theory)

# Sommaire

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>2</b>
<b>I. Les HAPs et leurs origines .....</b>	<b>2</b>
<b>II. Graphène et nanographène .....</b>	<b>3</b>
<b>III. Synthèse des HAPs.....</b>	<b>5</b>
A. Premiers HAPs synthétisés par cyclodéshydrogénation.....	5
B. HAPs synthétisés par photocyclisation .....	6
C. HAPs obtenus par réaction d'arylation catalysée par un métal .....	7
D. HAPs synthétisés par condensation .....	7
E. HAPs synthétisés par cycloaddition .....	8
F. Synthèse de HAPs sur surface métallique .....	8
<b>IV. Incorporation d'hétéroatomes .....</b>	<b>10</b>
A. Incorporation de Bore .....	10
B. Incorporation d'Azote.....	11
C. Incorporation d'éléments du groupe 16 (O, S, Se) .....	13
D. Incorporation de phosphore.....	15
1. Acènes et hélicènes incorporant des atomes de phosphores.....	16
2. HAPs incorporant un ou plusieurs cycles phosphorés à 5 chaînons .....	17
a. Phosphapentaphènes .....	17
b. Azaphospholes.....	18
c. Phospholes fusionnés à un pyrène .....	19
d. Phosphasumanènes.....	20
3. HAPs incorporant un ou plusieurs cycles phosphorés à 6 chaînons .....	23
a. Phosphaphénalènes et leurs analogues .....	23
b. Phosponiums .....	25
c. Cycle à 6 chaînons incorporant une liaison P-N .....	28
d. Atome de Phosphore interne à la structure .....	29
E. Incorporation de silicium .....	35
1. Acènes et hélicènes incorporant des atomes de siliciums .....	35
2. HAPs incorporant un ou plusieurs cycles silylés à 5 chaînons .....	37
a. Silasumanènes .....	37
b. Silacirculènes .....	39
c. Napthalénosiloles et chrysénosiloles .....	40
d. Silapérylènes.....	41
e. Siloles fusionnés à un pyrène .....	42
3. HAPs incorporant un ou plusieurs cycles silylés à 6 chaînons .....	43
a. Silapyrènes .....	43
b. Silaphénalènes et leurs analogues .....	44
c. Silabisanthènes.....	46
d. Atome de Silicium interne à la structure.....	48
<b>V. Conclusions et ouverture sur la thèse.....</b>	<b>50</b>
<b>VI. Références .....</b>	<b>51</b>

## **Chapitre 1 : Synthèse d'une nouvelle famille d'HAPs incorporant des phosphépines ..... 57**

<b>I.</b>	<b>Introduction sur les phosphépines .....</b>	<b>57</b>
<b>II.</b>	<b>Propriétés des phosphépines .....</b>	<b>58</b>
A.	Synthèse des phosphépines et leur stabilisation.....	58
B.	Systèmes $\pi$ -conjugués incorporant des phosphépines .....	59
<b>III.</b>	<b>Projet .....</b>	<b>63</b>
<b>IV.</b>	<b>Synthèse des phosphépines fusionnées avec des groupements naphtyles .....</b>	<b>64</b>
A.	Synthèse des précurseurs .....	64
B.	Réaction de fermeture de cycle.....	66
C.	Réactivité de l'atome de Phosphore.....	69
D.	Synthèse d'hétéropines incorporant un atome de silicium ou de germanium .....	71
<b>V.</b>	<b>Propriétés optiques et Redox.....</b>	<b>73</b>
A.	Propriétés optiques .....	73
B.	Calculs théoriques .....	76
C.	Propriétés redox .....	77
<b>VI.</b>	<b>Fabrication d'une OLED.....</b>	<b>78</b>
<b>VII.</b>	<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>81</b>
<b>VIII.</b>	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>83</b>
<b>IX.</b>	<b>Références .....</b>	<b>95</b>

## **Chapitre 2 : Synthèse de composés hétérocycliques à 6 et à 9 chaînons incorporant un atome de phosphore ..... 97**

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>97</b>
A.	Synthèses des phosphahénales et de leurs analogues.....	97
B.	Synthèse d'hétérocycliques phosphorés par ortho-activation pallado-catalysée.....	98
C.	Synthèse de composés hétérocycliques phosphorés par ortho-lithiation .....	100
<b>II.</b>	<b>Projet.....</b>	<b>103</b>
<b>III.</b>	<b>Cycle à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore .....</b>	<b>104</b>
A.	Synthèse des cycles à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore .....	104
B.	Elongation du système $\pi$ -conjugué et réactivité de l'atome de phosphore.....	107
C.	Propriétés optiques et redox .....	110
1.	Propriétés optiques.....	110
2.	Propriétés redox.....	112
D.	Calculs théoriques .....	113
E.	Dispositif .....	114
<b>IV.</b>	<b>Phosphonine .....</b>	<b>115</b>
A.	Synthèse des phosphonines .....	115
B.	Réactivité de l'atome de phosphore .....	119
C.	Propriétés optiques et redox .....	123
1.	Propriétés optiques.....	123
2.	Propriétés redox.....	127
<b>V.</b>	<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>129</b>

VI.	Partie expérimentale .....	131
VII.	Références .....	147
<b>Chapitre 3 : Synthèse d'une nouvelle famille d'HAPs dihéteroatomiques.....</b>		<b>149</b>
I.	Introduction sur les HAPs dihéteroatomiques .....	149
II.	Projet.....	153
III.	<b>Synthèse d'espèces dihéteroatomiques.....</b>	<b>155</b>
A.	Synthèse des bisphosponiums.....	155
B.	Synthèse des disilines .....	159
IV.	<b>Propriétés optiques et redox.....</b>	<b>163</b>
A.	Propriétés optiques .....	163
B.	Propriétés redox .....	171
C.	Calculs théoriques .....	175
1.	Calculs DFT .....	175
2.	Aromaticité.....	176
V.	<b>Spectres RPE .....</b>	<b>177</b>
VI.	<b>Etude spectroélectrochimique .....</b>	<b>179</b>
VII.	<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>182</b>
VIII.	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>184</b>
IX.	<b>Références .....</b>	<b>202</b>
<b>Chapitre 4 : Synthèse d'hétérocycles phosphorés pi-conjugués par cyclisation intramoléculaire catalytique d'ylure de phosphore .....</b>		<b>204</b>
I.	<b>Introduction.....</b>	<b>204</b>
A.	Ylure de phosphore et catalyse au palladium .....	204
B.	Hétérocycles insaturés à 5 chaînons incorporant un ylure de phosphore .....	205
C.	Hétérocycles insaturés à 6 chaînons incorporant un ylure de phosphore .....	208
II.	<b>Projet.....</b>	<b>213</b>
III.	<b>Synthèse d'hétérocycles phosphorés.....</b>	<b>215</b>
A.	Synthèse d'hétérocycles insaturés à 5 chaînons incorporant un ylure de phosphore .....	215
B.	Synthèse d'hétérocycles insaturés à 6 chaînons incorporant un ylure de phosphore .....	219
IV.	<b>Propriétés optiques et redox.....</b>	<b>222</b>
A.	Propriétés optiques .....	222
B.	Propriétés redox .....	225
V.	<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>228</b>
VI.	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>230</b>
VII.	<b>Références .....</b>	<b>238</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>		<b>239</b>



# Introduction générale

---

Ce manuscrit traite de la synthèse et des caractérisations physico-chimiques de nouveaux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) incorporant des atomes de phosphore, de silicium et de germanium. L'introduction décrit les méthodes traditionnellement utilisées pour synthétiser des HAPs ainsi que l'insertion, dans ces structures, de différents hétéroatomes. Les HAPs incorporant des atomes de phosphore et de silicium, et donc, directement en lien avec le sujet de cette thèse, y sont présentés de manière plus exhaustive. Le premier chapitre est axé sur la synthèse d'une nouvelle famille de HAPs incorporant des hétérocycles à 7 chaînons. L'insertion de ce type de cycle dans un HAP, phosphoré ou germylé, n'avait jamais été décrite auparavant. Le second chapitre traite de la synthèse de deux familles d'hétérocycles à 6 et à 9 chaînons à partir des mêmes précurseurs (bromoaryl)diphénylphosphines. Les deux méthodes permettent l'activation de la position en ortho du phosphore. Dans le chapitre 3, la synthèse et la caractérisation de deux familles d'HAPs dihétéroatomiques sont présentées. La première incorpore des cycles à 6 chaînons avec des atomes de phosphore (Bisphosphoniums) et la seconde des atomes de silicium (Disilines). Enfin, le dernier chapitre concerne la synthèse de composés hétérocycliques à 5 ou 6 chaînons incorporant un ylure de phosphore. Ces hétérocycles phosphorés ont été obtenus à l'aide d'une réaction pallado-catalysée faisant intervenir un ylure de phosphore comme nucléophile. Les propriétés optiques et rédox de ces hétérocycles ont été étudiées et corroborées par des calculs DFT (Théorie de la densité fonctionnelle). L'insertion de certains de ces composés, dans des dispositifs type OLED (Diode électroluminescente organique) ou OFET (Transistor organique à effet de champs) a été réalisée. Ce lien, entre synthèse organique, étude expérimentale et théorique des propriétés électroniques en vue de l'insertion dans un dispositif, constitue la démarche globale de mes travaux et sera le fil conducteur de chacun des chapitres.

# Introduction

## I. Les HAPs et leurs origines

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) (en anglais: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (HAPs) sont des composés organiques constitués au minimum de deux cycles aromatiques condensés (IUPAC).<sup>1</sup> Ils possèdent ainsi une structure bidimensionnelle composée de carbones hybridés  $sp^2$ . Cette famille réunit donc les « petits » HAPs, comme le naphthalène ou l'anthracène, constitués de moins de six cycles aromatiques. Mais aussi, les « larges » HAPs, constitués de plus de six cycles aromatiques comme le bisanthène ou encore le coronène (**Figure 1**).

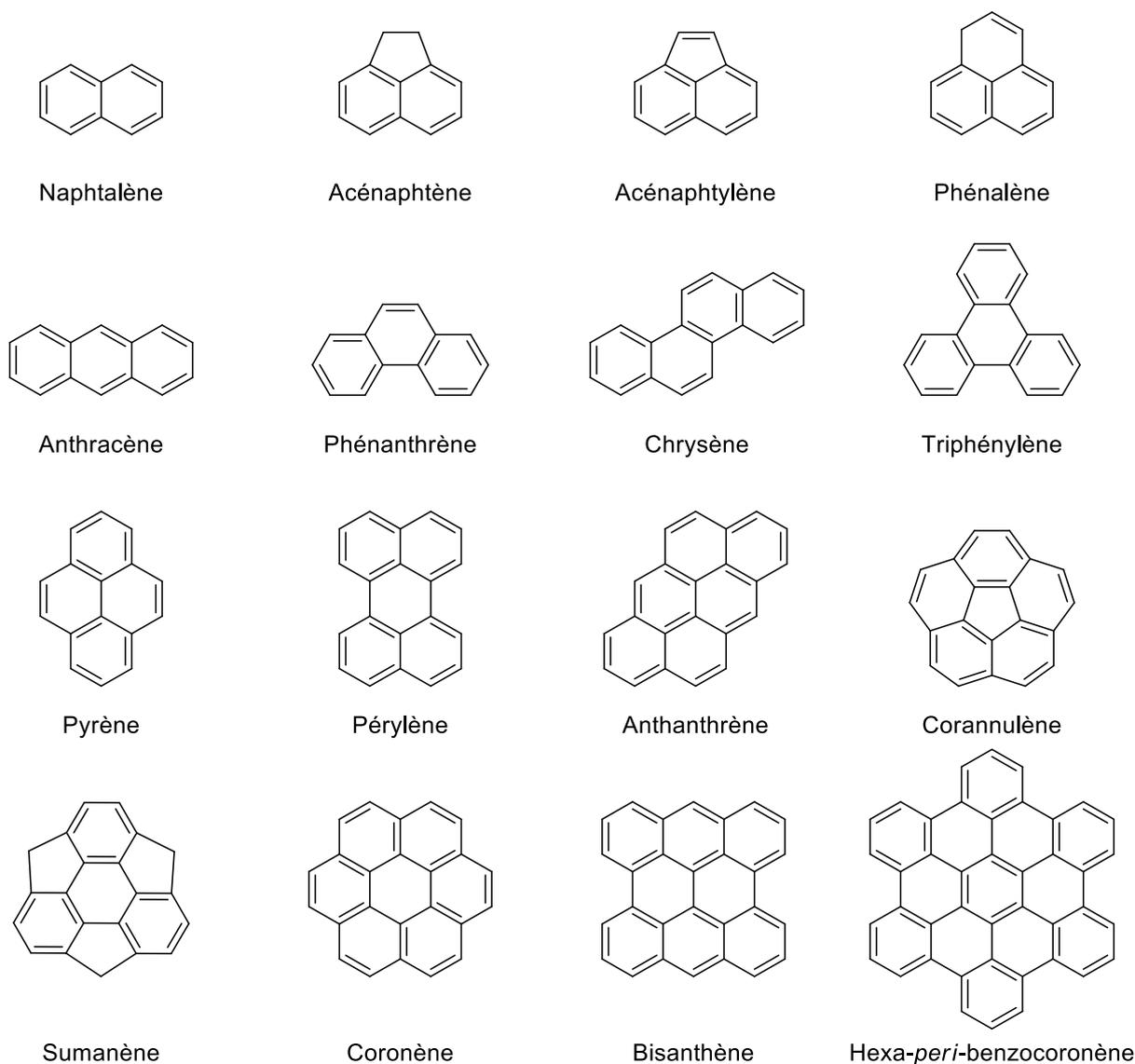


Figure 1: Exemples de HAPs

Il est possible de distinguer 4 sources différentes de HAPs.<sup>2</sup> La première et la plus importante source de HAPs provient de processus dits pyrolytiques produits par des combustions incomplètes réalisées à haute température et dans des milieux ayant peu d'oxygène, on parle alors de HAPs pyrogéniques. Les HAPs sont également présents à l'état naturel dans le pétrole brut. Ces HAPs pétrogéniques sont formés à moins haute température sur plusieurs millions d'années. Les HAPs peuvent également être produit biologiquement. Ils sont synthétisés par certaines plantes et par certaines bactéries ou lors de la dégradation de matières végétales. Enfin, les HAPs sont également présents dans le milieu interstellaire. Leur présence a été mise en évidence par les travaux menés par Puget et Léger en 1984 qui ont pu détecter ces composés à partir de leurs bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge entre 3 et 15  $\mu\text{m}$ .<sup>3</sup> Ainsi, les HAPs sont présents partout et même dans le sol et dans les eaux ce qui a mené à de nombreuses études sur la toxicité de ces composés pour l'homme. Bien évidemment, les HAPs peuvent être synthétisés, ce qui est le sujet de cette thèse.

Les HAPs sont utilisés depuis plusieurs siècles dans l'industrie des colorants.<sup>4</sup> En prenant l'exemple de la houille (qualité spécifique de charbon constitué de 80 à 90% de carbone) et du goudron de houille obtenu par distillation de la houille, ce mélange contient de nombreux HAPs. Plusieurs d'entre eux sont utiles à la création de colorants comme des dérivés anthracéniques, pyréniques et péryléniques.<sup>5a,b</sup> C'est pourquoi la synthèse organique de ces composés a été étudiée au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle. A partir des années 1990, les HAPs sont utilisés afin de former des cristaux liquides permettant ainsi leur insertion dans des dispositifs optoélectroniques.<sup>5c</sup>

## II. Graphène et nanographène

La chimie des HAPs prend un nouvel essor dans les années 2000 après la découverte et l'isolation du graphène par Geim and Novoselov en 2004. Le graphène est une forme allotropique du carbone qui se présente sous la forme de feuillet bidimensionnel de carbones hybridés  $\text{sp}^2$ .<sup>6a</sup> Il est souvent obtenu à partir de l'exfoliation du graphite, composé de plusieurs feuilles de graphène superposées. Le graphène ne possède pas d'écart HO-BV et par conséquent, il est un très bon conducteur thermique (jusqu'à  $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), avec une bonne mobilité électronique ( $200\,000$  à  $250\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Un autre intérêt du graphène par rapport aux conducteurs inorganiques traditionnels est sa flexibilité avec de très bonnes valeurs de module de Young ( $1050 \text{ GPa}$ ), il possède une résistance à la rupture 200 fois supérieure à celle de l'acier.

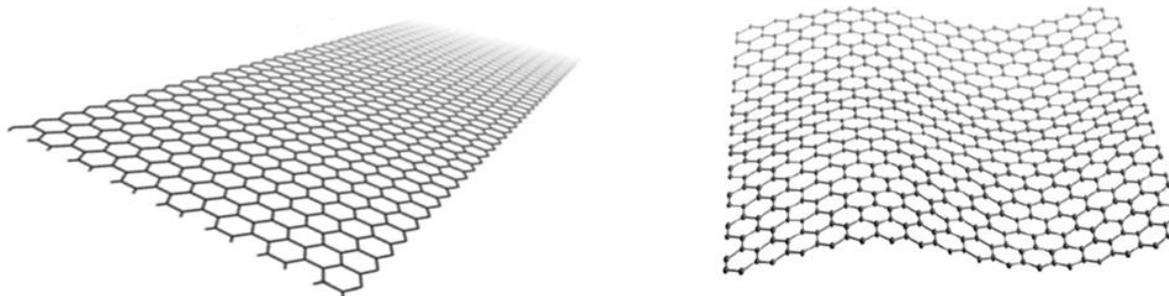
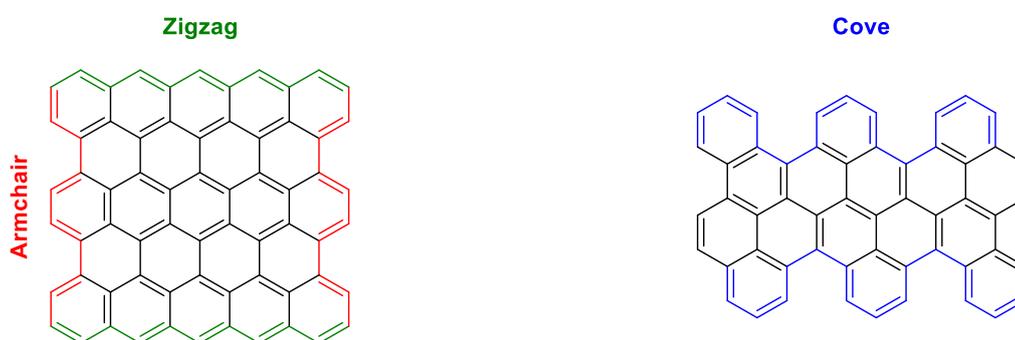


Figure 2 : Illustration du graphène

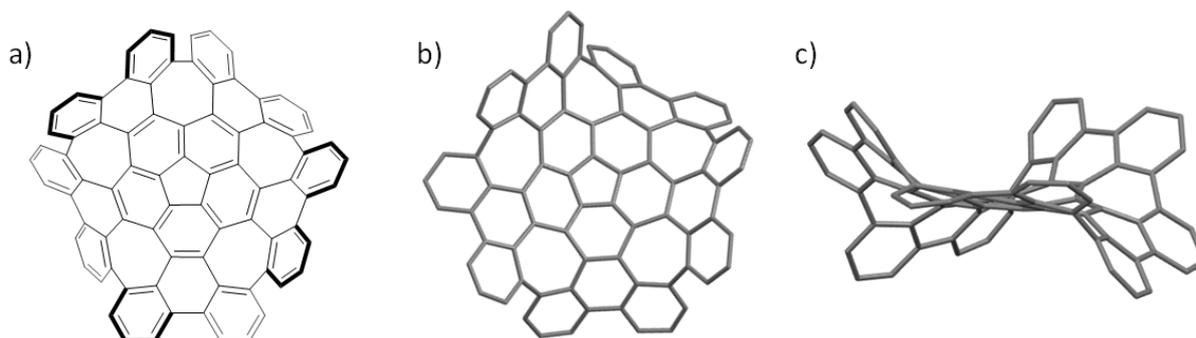
Différentes applications peuvent être envisagées, notamment dans le domaine médical, en aérospatial ou pour le stockage d'énergie. Malgré sa bonne conductivité, l'utilisation du graphène dans des dispositifs optoélectroniques ne donne pas les bons résultats escomptés notamment en ce qui concerne l'insertion dans les OFETs (Organic Field Effect Transistors) pour lesquels l'absence d'écart HO-BV se révèle finalement être une entrave à la création d'un effet de champ dans le dispositif.<sup>6b</sup>

L'utilisation des HAPs, aussi appelés nanographène lorsque leur taille est supérieure à 1 nm, apparaît donc être une alternative à ce problème. Ceux-ci possèdent un écart HO-BV qui peut être facilement modifié en jouant avec leur taille, en ayant des composés plus ou moins étendus. Il est également possible de modifier leur contour de forme qui peuvent adopter différentes configurations dites armchair, zigzag ou cove (**Figure 3**).



**Figure 3: Configurations Armchair, Zigzag et Cove**

Il est également possible de jouer sur la taille des cycles afin d'avoir des cycles à quatre, cinq, six, sept ou encore huit chaînons comme illustré par le composé synthétisé par Itami *et al* (**Figure 4, a**).<sup>7</sup> L'insertion de cycles de tailles différentes a aussi un impact sur la géométrie du composé ainsi celui-ci adopte une structure en selle de cheval comme le montre la structure cristallographique (**Figure 4, b et c**).



**Figure 4 : Exemple d'un HAP avec des cycles à cinq, six et sept chaînons synthétisé par Itami *et al*<sup>7</sup> ainsi que la structure cristallographique vue de dessus (b) et vue de profil (c)**

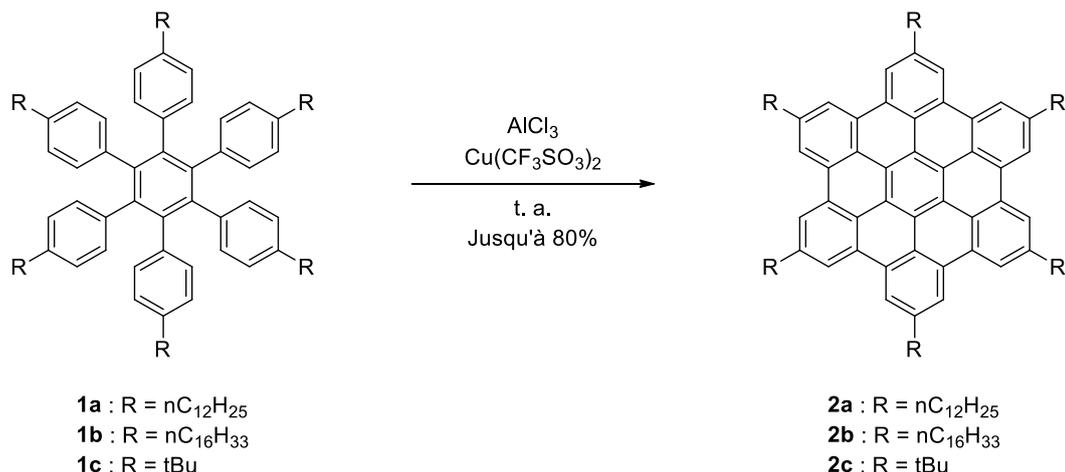
Finalement les HAPs apparaissent intéressants afin d'obtenir des nanographènes par une approche dite « Bottom-up ». Cette méthode consiste à utiliser des briques moléculaires plus petites que le composé afin de le synthétiser. Elle s'oppose à la méthode dite « Top-down » qui consiste à utiliser une brique moléculaire plus étendue que le composé désiré pour le synthétiser.

La méthode « Bottom-up » apparaît comme étant la méthode la plus adaptée à la synthèse de nanographène, car elle permet de contrôler plus facilement la taille et la structure des nanographènes puisque ceux-ci sont synthétisés par synthèse chimique, étape par étape. Ce contrôle de la taille et de la structure est primordial puisqu'il permet également de contrôler les propriétés physiques du nanographène synthétisé. La méthode « Top down » consiste en l'exfoliation de graphite, cette exfoliation peut être mécanique ou électrochimique. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de facilement obtenir des nanographènes en utilisant des blocs moléculaires pré-existants. Néanmoins, elle apparaît moins adaptée, puisqu'elle est peu reproductible et la structure finale est difficilement contrôlable.<sup>8</sup>

### III. Synthèse des HAPs

#### A. Premiers HAPs synthétisés par cyclodéshydrogénation

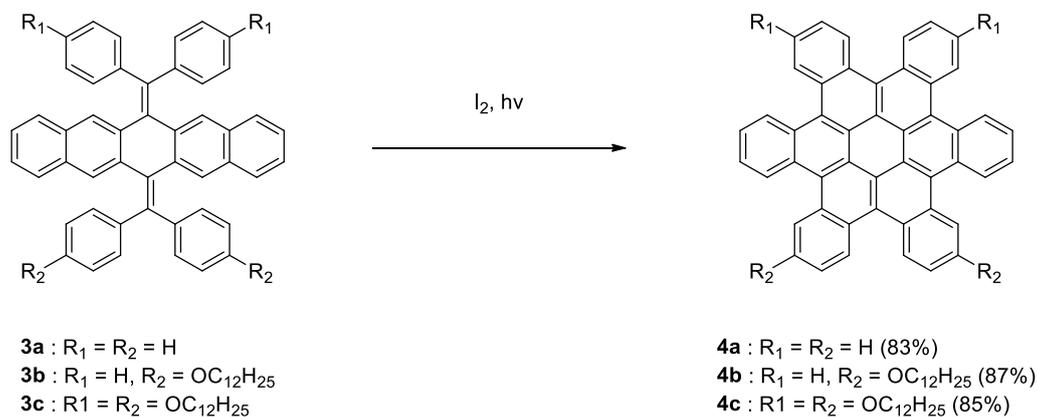
Les premiers HAPs ont été synthétisés grâce aux travaux menés par Scholl *et al*<sup>9</sup> et Clar *et al*.<sup>10</sup> Leurs travaux étaient basés sur une cyclodéshydrogénation intramoléculaire réalisée à l'aide d' $\text{AlCl}_3$  et à de hautes températures permettant d'obtenir des HAPs avec un faible rendement (<10%). De plus, ces composés sont hautement insolubles et difficilement caractérisables. En 1965, Clar *et al* ont synthétisé le premier hexa-*cata*-hexabenzocoronène par une réaction de condensation au Cuivre réalisée à 400°C.<sup>11</sup> Ce composé est soluble dans les solvants organiques mais a été obtenu avec de faibles rendements (autour de 2%). Dans les années 1990, Müllen *et al* ont pallié à ces problèmes en utilisant la même méthode de cyclodéshydrogénation mais cette fois, à partir des oligophénylènes **1a-c** (**Schéma 1**). L'ajout de chaînes aliphatiques en périphérie de ces composés permet leur solubilisation mais aussi d'augmenter le rendement de ces réactions. Ainsi, cette synthèse a permis l'obtention d'hexa-*peri*-HexaBenzoCoronène (*p*-HBC) **2a-c** à température ambiante avec de bons rendements allant jusqu'à plus de 80% et avec la possibilité d'introduire différents groupements périphériques.<sup>12</sup> Dans une revue, Gryko, Butenschön *et al* ont décrit les différentes cyclodéshydrogénations menées avec des acides de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ , PIFA,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).<sup>13</sup> Finalement deux types de mécanismes peuvent avoir lieu. Un premier qui mène à la formation d'un complexe entre un acide de Lewis non-oxidant et le substrat : réaction de Scholl. Un second qui mène à la formation d'une espèce intermédiaire radicale cation avec la présence d'oxydant : couplage aromatique oxydant.



**Schéma 1: Synthèse des p-HBC par cyclodéshydrogénation décrite par Müllen et al <sup>12</sup>**

## B. HAPs synthétisés par photocyclisation

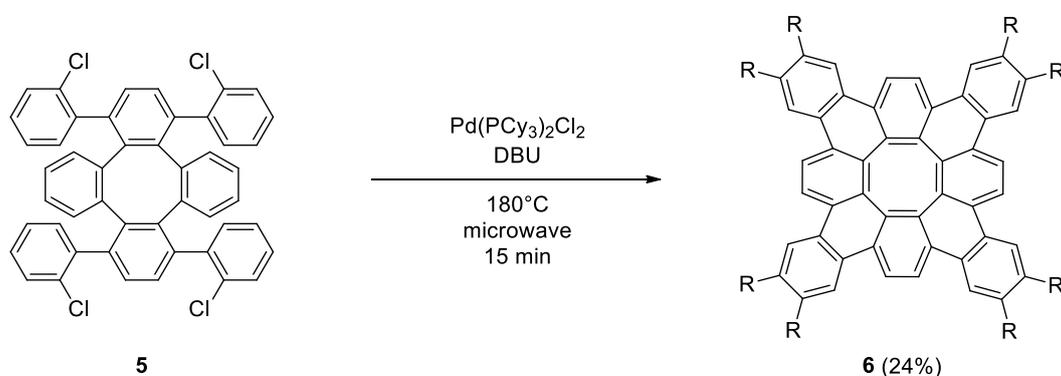
Avec l'intérêt grandissant des HAPs, d'autres méthodes de synthèses ont été développées pour réaliser ce type de composés. Ici, Nuckolls *et al* ont utilisé une photocyclisation afin d'obtenir les hexa-*cata*-hexabenzocoronènes **4a-c** (**Schéma 2**).<sup>14</sup> Cette réaction a été réalisée en suivant la méthode décrite par Mallory *et al* pour la photocyclisation du stilbène.<sup>15</sup> Ce composé n'est pas totalement plan, probablement dû à l'encombrement stérique imposé par le contour de structure de type « cove ». Cette méthode a ses limites puisqu'elle nécessite l'utilisation d'une grande quantité de solvant et permet difficilement de réaliser ces réactions à l'échelle du gramme.



**Schéma 2: Synthèse des composés 4a-c par Nuckolls et al <sup>14</sup>**

### C. HAPs obtenus par réaction d'arylation catalysée par un métal

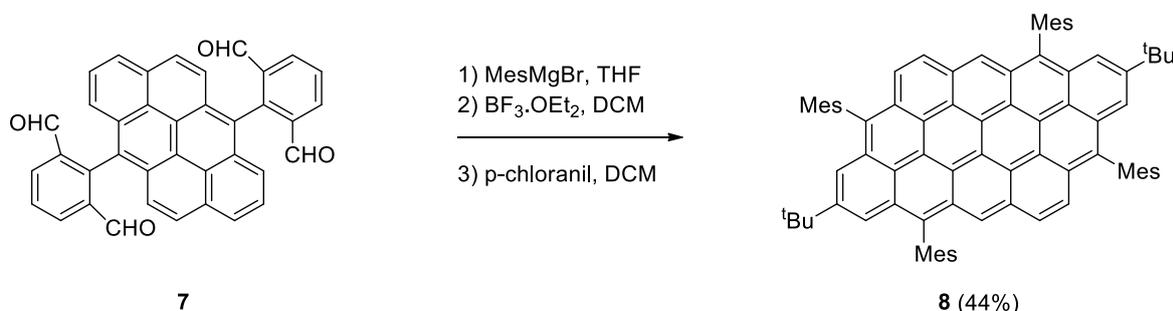
Le développement de l'arylation directe catalysée a permis de révolutionner la rétrosynthèse dans de nombreux domaines. Parmi ces réactions d'arylation catalysées par un métal, Whalley *et al* ont décrit la synthèse du tétrabenzoc[8]circulène **6**.<sup>16</sup> Ce composé a été synthétisé à partir du précurseur **5** portant quatre atomes de chlores qui permettent ainsi de réaliser une réaction d'arylation catalysée au  $[Pd(PCy_3)_2Cl_2]$  assistée par des micro-ondes et avec le DBU pour base. Les auteurs ont finalement obtenu le circulène **6** (**Schéma 3**) avec un cycle à 8 chaînons ayant chacun de ses côtés eux-mêmes incorporés dans des cycles à 6 chaînons. Il est intéressant de noter que la structure cristallographique montre un composé fortement distordu dû à l'empilement à l'état solide mais cela ne correspond pas à la structure du composé isolé qui est plutôt concave comme le montre les optimisations de géométrie. Itami *et al*<sup>17</sup> ont également décrit ce type d'arylation directe permettant de faire de la fonctionnalisation sur des phénanthrènes, des pyrènes et de nombreux autres HAPs.



**Schéma 3 : Synthèse du tétrabenzoc[8]circulène par Whalley *et al*<sup>16</sup>**

### D. HAPs synthétisés par condensation

Cette méthode de synthèse peut être illustrée par les travaux récemment publiés par Wu *et al*.<sup>18</sup> La première étape fait intervenir un magnésien, ici  $MesMgBr$ , qui a opéré une addition nucléophile sur les aldéhydes portés par le précurseur **7**. Ensuite l'ajout de  $BF_3 \cdot OEt_2$  a mené à la fermeture de cycle et enfin le p-chloranil a été utilisé pour récupérer l'aromaticité (**Schéma 4**). Le composé **8** ainsi obtenu possède des contours de forme type zigzag et la structure cristallographique montre que ce composé est totalement plan.



**Schéma 4 : Synthèse du composé 8 par Wu *et al*<sup>18</sup>**

## E. HAPs synthétisés par cycloaddition

La synthèse d'HAPs par cycloaddition peut être illustrée par les travaux de Peña *et al.*<sup>19</sup> Les auteurs ont utilisé une réaction de cycloaddition catalytique au palladium pour synthétiser l'HAP **12** composé de 22 cycles aromatiques. Cette réaction fait intervenir des intermédiaires arynes. Le premier a été réalisé *in situ* avec l'ajout de CsF sur le composé **10** portant un triflate. Cet aryne permet alors de réaliser une première cycloaddition [4+2] sur le pérylène **9** avec la formation de l'espèce **11**. Pour la deuxième étape, l'aryne a été formé de la même manière, avec l'ajout de CsF puis une cycloaddition [2+2+2] pallado-catalysée a finalement menée au composé **12**. Cette synthèse peut être réalisée tout en un, sans nécessairement purifier l'intermédiaire **11**. L'un des points forts de cette méthode est qu'elle permet de réaliser des cycloadditions sur des motifs simples, ici le pérylène mais aussi sur le naphthalène, le phénanthrène et le pyrène.<sup>20</sup>

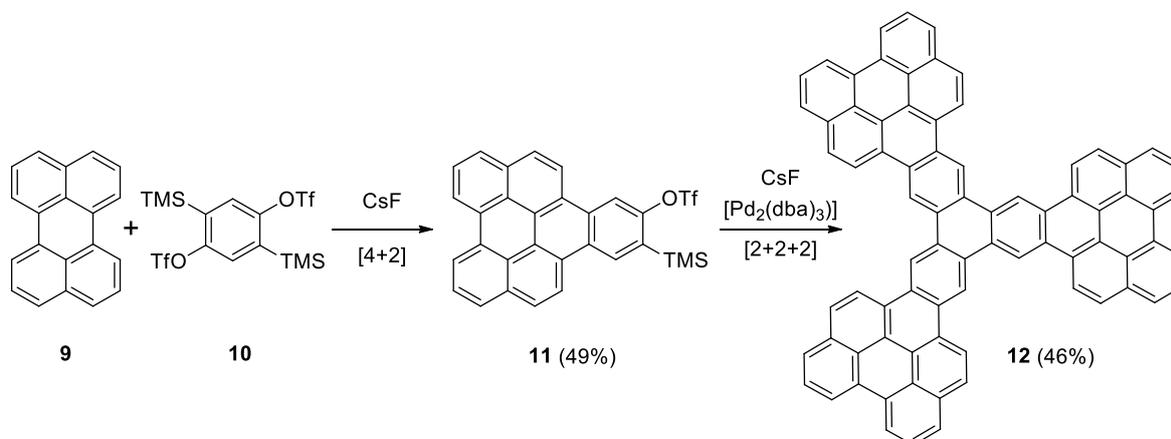


Schéma 5 : Synthèse du composé **12** par Peña *et al*<sup>19</sup>

## F. Synthèse de HAPs sur surface métallique

Cette méthode de synthèse sur surface métallique décrite par Fasel *et al* a conduit à la réalisation de cyclodéshydrogénations thermiquement induites sur surface Cu(111).<sup>21</sup> Avec cette méthode, il est possible d'observer la formation des liaisons par microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STM). Ainsi, les auteurs ont décrit la cyclodéshydrogénation du cyclohexa-o-p-o-p-o-p-phénylène (Composé **13**, Schéma 6). Cette méthode a permis l'observation des différentes étapes de la réaction ainsi que les différents intermédiaires correspondants aux composés de mono- et de di-cyclodéshydrogénation (**14** et **15**) et enfin l'obtention du composé final **16** obtenu par tri-cyclodéshydrogénation.

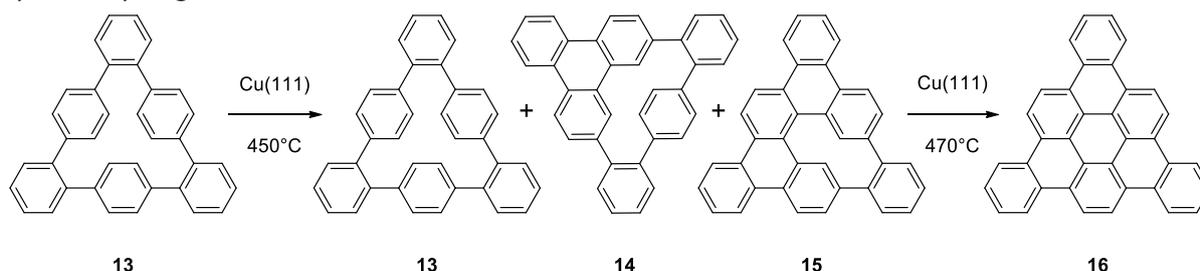
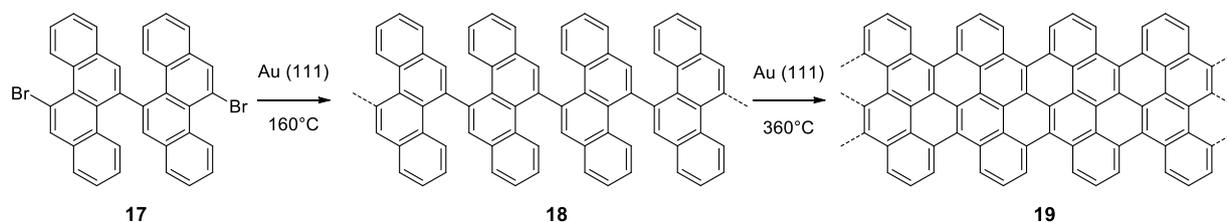


Schéma 6 : Synthèse du composé **16** par Fasel *et al*<sup>21</sup>

Cette méthode a par la suite été diversifiée permettant de synthétiser des nanographènes par une approche « bottom-up ». Müllen, Feng *et al* ont synthétisé des nanorubans en utilisant des précurseurs bromés (**Schéma 7**).<sup>22</sup> Tout d'abord, le monomère dibromé, le 11,11'-dibromo-5,5'-bischrysène **17**, a été déposé sur une surface métallique Au (111). Un premier traitement thermique à 160°C a mené à la synthèse de l'oligomère polyphénylène **18** puis un second traitement à plus forte température (360°C) a permis d'obtenir le nanoruban final **19**. Cette méthode ne permet malheureusement pas de récupérer le produit final.



**Schéma 7 : Synthèse des nanorubans sur surface Au(111) par Müllen, Feng et al**<sup>22</sup>

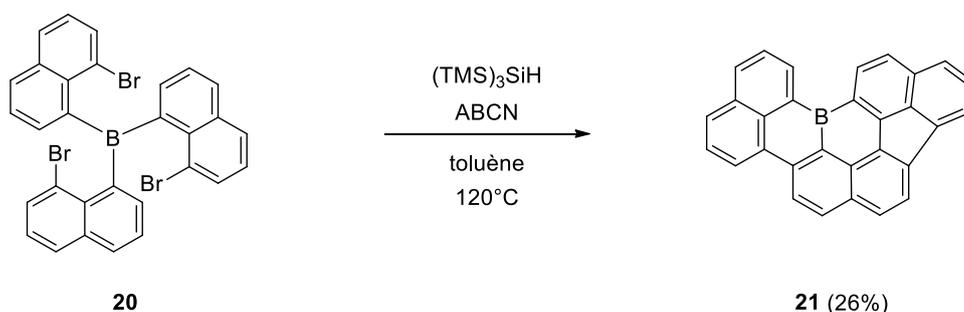
## IV. Incorporation d'hétéroatomes

Afin de limiter le nombre d'exemples dans cette partie, seront considérés comme hydrocarbures hétéroatomiques polycycliques, les composés possédant 14 carbones  $sp^2$  inclus dans des cycles aromatiques et dont l'hétérocycle possède des points d'ortho- et péri-fusion.<sup>23</sup> L'insertion d'hétéroatomes permet de modifier les propriétés physico-chimiques notamment la structure, la solubilité ainsi que les propriétés optiques et électrochimiques. Les HAPs incorporant des hétéroatomes de B, N, O, S, Se seront présentés brièvement avec un exemple représentatif, des revues ont déjà décrit ces composés.<sup>24</sup> Les hétéroatomes en lien avec les travaux de cette thèse, ici P et Si, seront en revanche présentés de la manière la plus exhaustive possible.

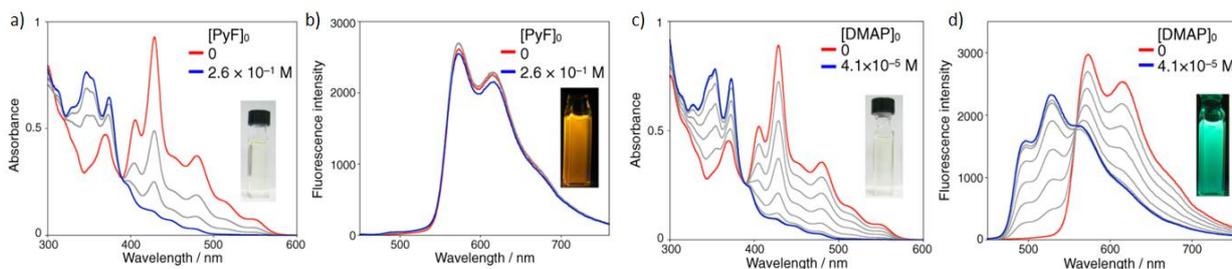
### A. Incorporation de Bore

Généralement, le bore tricoordiné étant déficient en électrons, les composés constitués d'un atome de bore sont sensibles à l'humidité et à l'oxygène. Cependant, l'insertion dans une structure carbonée  $sp^2$  permet de stabiliser l'atome de Bore par la présence de contrainte structurelle. De plus, cette insertion permet de conserver la planarité de la structure carbonée.<sup>25</sup>

Yamaguchi, Saito *et al* ont décrit en 2012 la synthèse d'un trinaphtylborane fusionné à partir d'une réaction radicalaire.<sup>26</sup> Pour cela, le tris(8-bromonaphtyl)borane a été ajouté en solution dans le toluène avec  $(TMS)_3SiH$  en présence d'ABCN (1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitrile)) comme amorceur radicalaire puis la réaction a été chauffée à  $120^\circ C$  permettant d'obtenir le composé final **21** avec un rendement de 26% (**Schéma 8**). Le composé ainsi obtenu est plan et la structure cristallographique montre la présence d'un packing colonnaire. Ce composé possède une longueur d'onde maximum en absorption autour de 546 nm et il est émissif, en solution dans le toluène, dans l'orange entre 560 et 660 nm. L'atome de bore au sein de cette structure garde sa réactivité spécifique liée à la présence d'une case vacante sur l'hétéroatome. Ainsi, les auteurs ont pu réaliser un titrage avec différentes bases de Lewis azotées. L'ajout progressif de pyridine permet d'obtenir une diminution progressive du pic maximum d'absorption à 546 nm au profit de la formation d'une nouvelle bande entre 346 nm et 374 nm (**Figure 5, a et b**). En émission, aucun changement n'est observé ce qui s'explique par le fait qu'il y ait une dissociation entre le composé **21** et la base de Lewis dans l'état excité. L'utilisation de base de Lewis plus forte, ici le DMAP (4-diméthylaminopyridine), permet d'obtenir un déplacement hypsochrome similaire en absorption et en émission (entre 470 nm et 510 nm) (**Figure 8, c et d**). En utilisant une base de Lewis plus forte, il n'y a plus de photo-dissociation ce qui se traduit par un déplacement vers le bleu en émission par rapport à l'acide de Lewis seul.



**Schéma 8: Synthèse du trinaphtylborane fusionné 21 par Yamaguchi, Saito et al**<sup>26</sup>



**Figure 5 : Suivi en absorption (a,c) et en émission (b,d) de la titration du composé 21 dans le toluène ( $C = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) par ajout d'espèces azotées (PyF (a,b) et DMAP (c,d))**

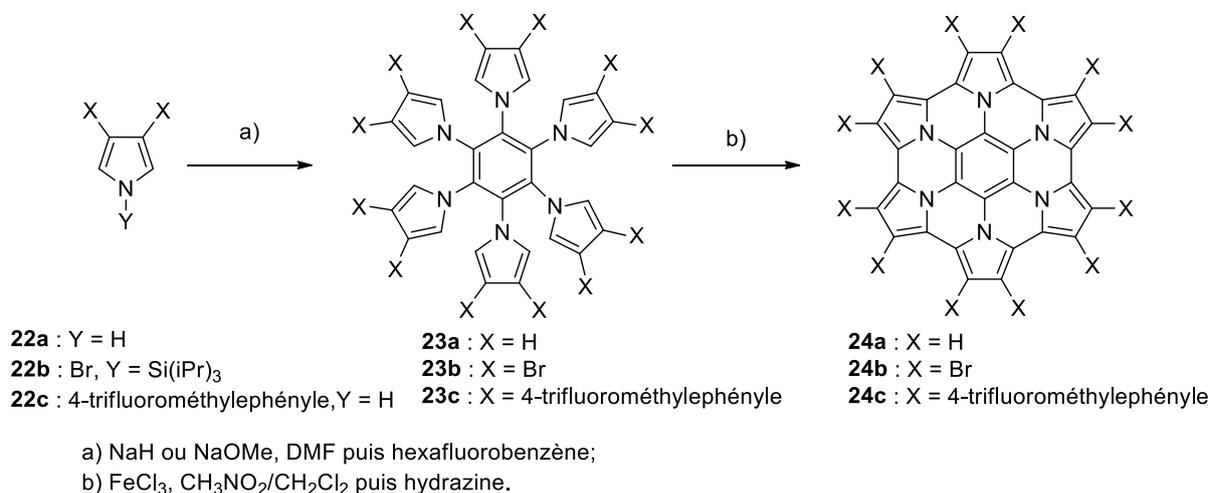
L'insertion d'un atome de bore mène donc à la formation de structures stables avec un hétérocycle boré plan. La case vacante portée par le bore permet de moduler les propriétés par réactions avec des bases de Lewis mais permet également de réduire les potentiels de réductions de ces structures. Finalement, différents HAPs incorporant un atome de bore ont été synthétisés<sup>27</sup> et incorporés dans des dispositifs OLEDs<sup>28</sup> et OFETs<sup>29</sup>.

## B. Incorporation d'Azote

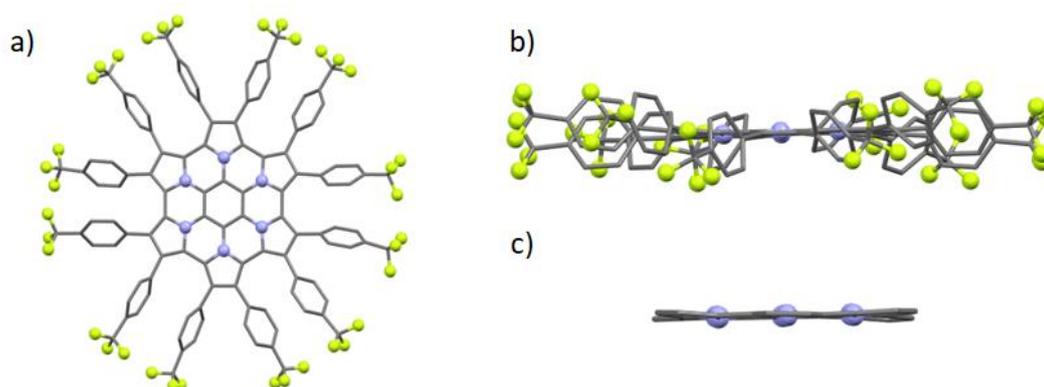
Les HAPs incorporant des atomes d'azotes sont probablement ceux ayant le plus été décrits. Comme pour les atomes de bore, l'incorporation d'atomes d'azotes permet de garder des structures d'hétérocycles peu déformés puisque ces atomes possèdent des tailles et un nombre d'électrons de valence proches à ceux des carbones.<sup>30</sup>

Parmi les familles de HAPs incorporant des atomes d'azotes, l'une des plus emblématiques est la famille des hexapyrrolohexaazacoronènes. Ces composés ont été décrits par K. Müllen *et al.*<sup>31</sup> Ils sont facilement accessibles en deux étapes à partir des pyrroles **22a-c** (Schéma 9). La première réaction a permis de réaliser des substitutions nucléophiles aromatiques avec l'insertion des pyrroles sur l'hexafluorobenzène menant aux composés **23a-c**. Enfin, une réaction de cyclodéshydrogénation a été réalisée avec  $\text{FeCl}_3$  afin d'obtenir les composés **24a-c**. Des modifications périphériques peuvent facilement être réalisées en modifiant les groupements portés par le pyrrole initial avec par exemple des groupements bromes (**24b**) ou 4-trifluorométhylephényle (**24c**). La structure cristallographique de l'azacoronène **24c** montre que ce type de composé adopte une structure plane (Figure 6). Les propriétés optiques de **24c** ont été mesurées, celui-ci possède une longueur d'onde d'absorption maximum autour de 520 nm et une longueur d'onde maximum en émission autour de 617 nm dans le dichlorométhane. L'insertion des atomes d'azote permet d'enrichir électroniquement ces structures et donc d'en abaisser les potentiels d'oxydations. Ce composé possède ici 4 vagues d'oxydations réversibles, deux à plus faibles potentiels ( $E_{\text{ox}1} = 0,36 \text{ V}$  et  $E_{\text{ox}2} = 0,52 \text{ V}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) et deux plus élevées ( $E_{\text{ox}3} = 1,52 \text{ V}$  et  $E_{\text{ox}4} = 1,88 \text{ V}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). Les auteurs ont également caractérisé les espèces formées lors des deux premières oxydations successives de ce composé. Pour cela, **24c** a été oxydé avec un premier équivalent de  $\text{SbCl}_5$  permettant d'obtenir l'espèce **24c<sup>+</sup>** puis avec un second équivalent de  $\text{SbCl}_5$  menant à l'espèce dicationique **24c<sup>2+</sup>**. En RPE, la première espèce permet d'obtenir un signal avec un facteur g de 2,0023 ce qui est une valeur caractéristique pour un radical purement organique et la seconde est silencieuse en RPE, ce qui tend à prouver la présence de l'espèce dicationique. En absorption, La formation de **24c<sup>+</sup>** entraîne un fort effet bathochrome en

absorption ( $\lambda_{\text{abs}} = 1450 \text{ nm}$ ). La formation de l'espèce dicationique  $24c^{2+}$  entraîne quant à elle un effet bathochrome moins prononcé. ( $\lambda_{\text{abs}} = 739 \text{ nm}$ ). Müllen, Nishinaga, Takase *et al* ont par la suite décrit la synthèse de systèmes similaires en remplaçant un ou deux pyroles par des groupements benzènes et en ajoutant d'autres groupements périphériques permettant de modifier les propriétés optiques de ces composés.<sup>32</sup>



**Schéma 9: Synthèse des hexapyrrolohexaazacoronènes 24a-c par Klaus Müllen et al**<sup>31</sup>



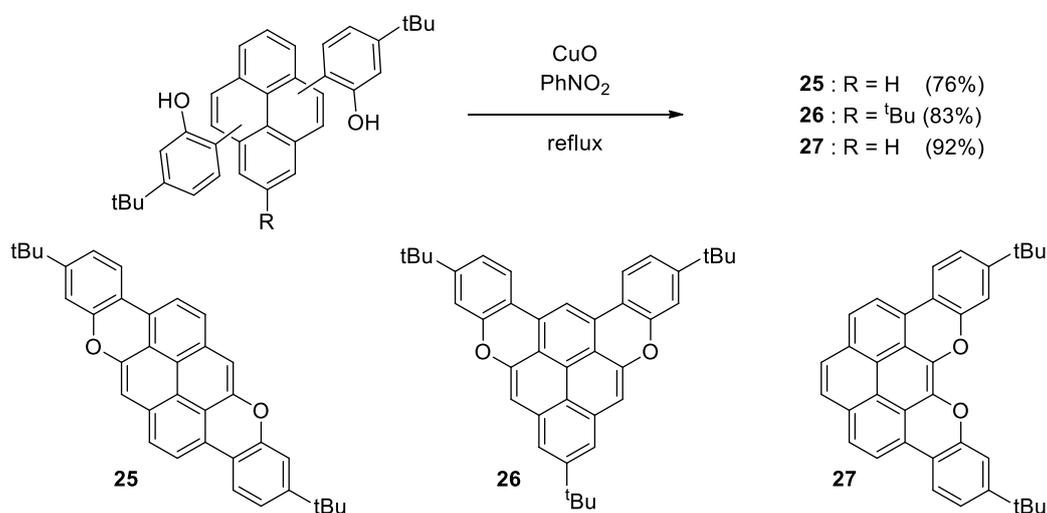
**Figure 6 : Vue du dessus (a), vue latérale (b) et vue latérale de la plateforme hexaazacoronène (c) de la structure cristallographique à rayon X du l'hexapyrrolohexaazacoronènes 24c**

L'insertion d'un atome d'azote mène donc à des structures stables avec des hétérocycles plans. Cette insertion permet également d'enrichir électroniquement ces HAPs avec une baisse des potentiels d'oxydation. Le doublet non liant peut aussi garder sa réactivité. Ainsi Draper *et al* ont illustré cette réactivité avec des HAPs incorporant des pyrimidines utilisés pour faire de la chimie de coordination sur le Palladium (II) et le Ruthénium (II).<sup>33</sup> Finalement, de nombreux HAPs incorporant des atomes d'azotes ont été décrits.<sup>34</sup>

### C. Incorporation d'éléments du groupe 16 (O, S, Se)

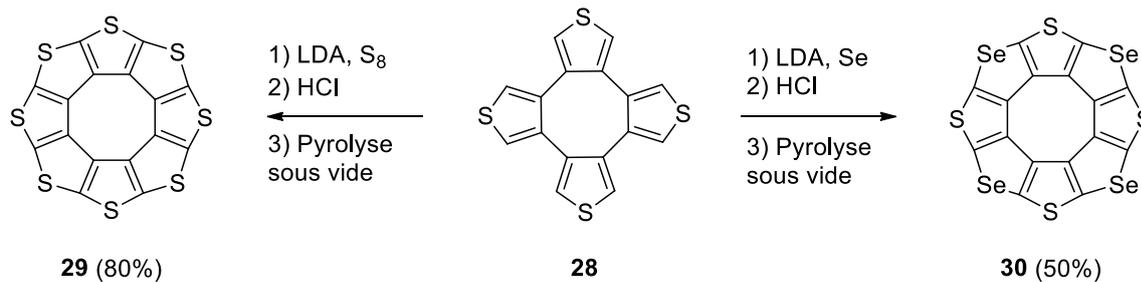
L'insertion d'atomes d'oxygène et de soufre a largement été étudiée dans les systèmes pi-conjugués et notamment à travers l'utilisation des furanes<sup>35</sup> et des thiophènes<sup>36</sup>. Les polythiophènes tels que les P3HT (Poly(3-hexylthiophène)) ont reçu une attention particulière en raison de leurs performances dans les cellules solaires organiques.

Récemment, Bonifazi *et al* ont décrit la synthèse de HAPs incorporant des atomes d'oxygènes (**Schéma 10**).<sup>37</sup> Ces composés ont été synthétisés à partir de précurseurs pyréniques possédant deux groupements 4-tert-butyl-2-méthoxyphényle en position 1,3 ; 1,6 ou 1,8 du pyrène. Une fermeture de cycle oxydante fut ensuite réalisée grâce au CuO permettant d'obtenir les composés **25-27** avec des plateformes planes de type dibenzanthanthrène, benzophénalénotétracène et phénantropentaphène. Ces trois composés sont émissifs entre 470 et 524 nm avec de bons rendements quantiques en solutions compris entre 68% et 93%.



**Schéma 10: Synthèse de HAPs incorporant des atomes d'oxygène par Bonifazi *et al***<sup>37</sup>

Nenajdenko *et al* décrit la synthèse d'un circulène incorporant huit thiophènes.<sup>38</sup> Cette synthèse a été réalisée à partir du tétrathiophène **28** (**Schéma 11**). Dans un premier temps, l'ajout de LDA (Lithium diisopropylamide) a permis de lithier les huit positions en  $\alpha$  des soufres incorporant les thiophènes puis du soufre solide fut ajouté. Ensuite, un traitement en milieu acide avec HCl, suivi par une pyrolyse sous vide a permis de ponter les thiophènes avec un atome de soufre engendrant la formation de quatre nouveaux thiophènes et la formation de l'octathio[8]circulène **29**. Les auteurs ont caractérisé ce composé par diffraction des rayons X qui montre que ce composé est plan et adopte un empilement colonnaire. Le tétrathiotétraseléno[8]circulène **30**, analogue incorporant quatre atomes de sélénium, a été obtenu par Perepichka *et al* en utilisant la même méthode.<sup>39</sup> Les deux composés possèdent des potentiels en oxydation relativement faibles ( $E_{ox} = +0,89$  V vs Fc pour **29** et  $E_{ox} = +0,38$  V vs Fc pour **30**). Finalement, ces composés ont été insérés dans des OFETs possédant une bonne mobilité de trou ( $9 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour le composé soufré **29** et  $1 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour le composé sélénié **30**) et de bon ratio on/off de  $10^{-6}$ .



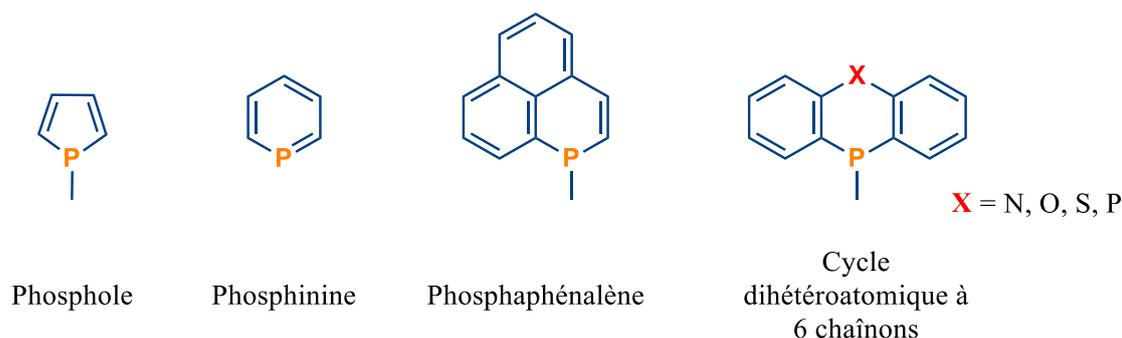
**Schéma 11 : Synthèse de l'octathio[8]circulène 29 par Nenajdenko et al<sup>38</sup> et du tétrathio[4,4]tétrathio[8]circulène 30 par Perepichka et al<sup>39</sup>**

Finalement l'insertion d'hétérocycles d'O, S, Se au sein d'HAPs permet d'obtenir des structures planes et riches en électrons avec de bonnes propriétés optoélectroniques adaptées à l'insertion dans des dispositifs comme des OLEDs et des OFETs.<sup>40</sup>

## D. Incorporation de phosphore

L'incorporation d'atomes de phosphore dans des systèmes  $\pi$ -conjugués peut-être illustrée à travers les phospholes (**Figure 7**). Ces hétérocycles à 5 chaînons avec un atome de phosphore possèdent des propriétés qui les rendent uniques. En effet, cet hétérocycle possède une réactivité différente des autres hétérocyclopentadiènes, furane (O), thiophène (S) ou pyrrole (N). Le groupement porté par le phosphore a un fort impact sur les propriétés de l'hétérocycle. Si le phosphore porte un groupement fortement encombré, le cycle devient plan et davantage aromatique. Si ce groupement est un alkoxy ou un halogène, l'hétérocycle possède une réactivité similaire à celle d'un diène permettant la réalisation de cycloadditions [4+2]. Ces phénomènes sont liés à la présence d'un recouvrement entre la liaison  $\sigma$ -exocyclique P-R et le système  $\pi$  du diène.<sup>41</sup> L'atome de phosphore- $\sigma^3, \lambda^3$  demeure réactif et peut subir différentes modifications chimiques (oxydation, méthylation ...) ou bien être complexé sur différents métaux (Au, Pd, Pt, Re ...).<sup>42</sup>

En ce qui concerne les cycles à 6 chaînons incorporés dans des systèmes  $\pi$ -conjugués plusieurs familles ont été décrites.<sup>43</sup> Avec d'un côté les cycles à 6 chaînons où l'atome de phosphore possède un environnement  $\sigma^2, \lambda^3$  avec une double liaison P=C intracyclique (Phosphinines).<sup>44</sup> De l'autre côté, les composés possédant un atome de phosphore avec un environnement  $\sigma^3, \lambda^3$  avec seulement des liaisons simples P-C intracycliques (Phosphaphénalènes)<sup>45</sup> et cycle à 6 chaînons dihéteroatomiques<sup>46</sup> (**Figure 7**). L'atome de phosphore qui est classiquement un ligand  $\sigma$ -donneur dans le cas des  $\lambda^3$ -phospholes et  $\lambda^3$ -phosphaphénalènes devient  $\pi$ -accepteur dans le cas des  $\lambda^3$ -phosphinines. L'aromaticité de ces cycles en est aussi changée puisque les phosphinines sont faiblement aromatiques alors que les phosphaphénalènes sont faiblement anti-aromatiques. L'insertion de phosphinines dans les HAPs, à notre connaissance, n'a pas été décrite. Seront alors présentés les phosphaphénalènes et les cycles à 6 chaînons dihéteroatomiques qui intrinsèquement à leur nature gardent la réactivité traditionnelle de l'atome de phosphore qui pourra être modifié comme pour le phosphole par des modifications organiques ou organométalliques.



**Figure 7: Hétérocycles phosphorés à 5 ou 6 chaînons**

Les systèmes polyaromatiques contenant des atomes de phosphore ont été décrits sous différentes formes: acènes linéaires, hélicéniques et bidimensionnels. Les composés polyaromatiques acéniques et hélicéniques seront brièvement présentés avec un exemple. Cette introduction sera centrée sur les HAPs bidimensionnels incorporant un hétérocycle avec des points d'ortho et périfusion et au minimum 14 carbones  $sp^2$  qui seront présentés de la manière la plus exhaustive possible.

## 1. Acènes et hélicènes incorporant des atomes de phosphores

Liu *et al* ont décrit la synthèse d'un pentacène incorporant deux phospholes.<sup>47</sup> Pour cela, les auteurs ont réalisé une réaction radicalaire à partir du composé tétrabromé **31** (Schéma 12). L'ajout de la phosphine  $\text{PhP}(\text{Me}_3\text{Sn})_2$  et de l'amorceur radicalaire ABCN a alors permis d'obtenir le pentacène **32** avec des phosphores trivalents ( $\sigma^3, \lambda^3$ ). Un traitement à l' $\text{H}_2\text{O}_2$  a finalement mené à la formation du pentacène **33** plan, avec deux atomes de phosphore oxydés ( $\sigma^4, \lambda^5$ ). Ces deux composés sont émissifs dans le bleu autour de 420 nm et avec des rendements quantiques en solution de 21% pour **32** et de 81% pour **33**.

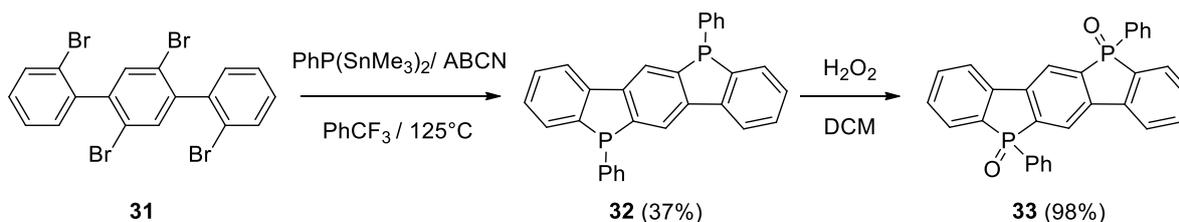


Schéma 12 : Synthèse des pentacènes **32** et **33** par Liu *et al*<sup>47</sup>

Nozaki *et al* ont décrit en 2012 la synthèse des  $\lambda^5$ -Phospha[7]hélicènes.<sup>48</sup> Ces composés ont été synthétisés à partir du mélange rac-**34** constitué d'un mélange de diastéréoisomères dû à la chiralité axiale mais aussi dû à la chiralité autour de l'atome de phosphore (Schéma 13). Rac-**34** a été réduit à l'aide du  $\text{LiAlH}_4$  en présence de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  permettant d'obtenir le mélange rac-**35** qui par une activation C-H pallado-catalysée a permis de former le phosphole- $\sigma^3, \lambda^3$  avec le composé rac-**36**. Le phosphore fut finalement oxydé à l'aide d' $\text{H}_2\text{O}_2$  permettant d'obtenir rac-**37a** avec un rendement global de 34%. L'oxygène porté par le soufre a ensuite été remplacé en une étape en utilisant le réactif de Lawesson menant au composé rac-**37b**. Les énantiomères (P)/(M) du composé **37a** ont été séparés par HPLC sur colonne chirale. Pour le rac-**37b** le passage sur colonne chirale ne permet pas de séparer les deux énantiomères, c'est pourquoi les énantiomères (P)/(M) du **37b** ont été obtenus à partir des hélicènes énantiopures **37a**. Ainsi les propriétés chiroptiques en absorption de ces composés ont pu être mesurées. Le dichroïsme circulaire (CD) de ces composés montre un signal positif autour de 340 nm et un signal négatif autour de 250 nm pour les énantiomères (P) et avec la tendance inverse pour les énantiomères (M). Ces hélicènes sont émissifs en solutions ( $\lambda_{\text{max}} = 460$  nm) et à l'état solide ( $\lambda_{\text{max}} = 450$  nm) mais les auteurs n'ont pas mesuré les propriétés chiroptiques en émission. Récemment, Crassous, Hissler, Voituriez, Srebro-Hooper, Marinetti *et al*<sup>49</sup>, ont inséré un phosphahélicène dans une OLED permettant d'associer propriétés chiroptiques et dispositif optoélectronique avec un EQE (Efficacité Quantique Extérieure) de 0,94%.

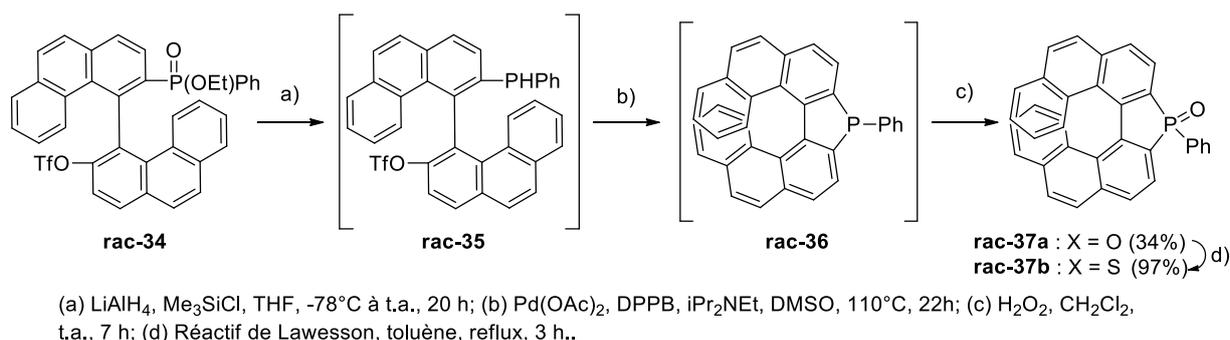


Schéma 13: Synthèse des  $\lambda^5$ -Phospha[7]helicènes 37a-b par Nozaki et al <sup>49</sup>

## 2. HAPs incorporant un ou plusieurs cycles phosphorés à 5 chaînons

### a. Phosphapentaphènes

Réau, Hissler *et al* ont réalisé la synthèse d'une nouvelle famille de composés : les phosphapentaphènes.<sup>50</sup> Pour cela, une photocyclisation sur le thio-oxophosphole **38** a mené à la formation des produits de mono- et de dicyclisation **39** et **40** (Schéma 14). Le triflate de méthyle a ensuite été utilisé sur le composé **40**, afin de méthyler le soufre porté par le phosphore. Enfin,  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  a permis de déprotéger le phosphore par substitution nucléophile sur le soufre menant au phosphapentaphène **42** avec un atome de phosphore- $\sigma^3, \lambda^3$ . La présence d'un atome de phosphore trivalent a permis de facilement réaliser différentes modifications chimiques. Ainsi, le composé a été méthylé (composé **43a**), oxydé (composé **43b**). Ces modifications autour de l'atome de phosphore permettent de balayer une large gamme en absorption ( $\lambda_{\text{abs}} = 472\text{-}569\text{ nm}$ ) et en émission ( $\lambda_{\text{em}} = 489\text{ à }689\text{ nm}$ ) (Figure 8) avec des rendements quantiques compris entre 3% et 80%. Une telle influence sur les propriétés optiques peut s'expliquer par le fait que l'atome de phosphore est impliqué dans la délocalisation au niveau de la BV. Les auteurs ont également réalisé de la chimie de coordination par exemple avec de l'or avec le composé **43c** mais aussi avec d'autres métaux (Re, Pd, Cu).<sup>51</sup> Les composés **40** et **43b** ont été insérés dans des OLEDs blanches.<sup>52</sup>

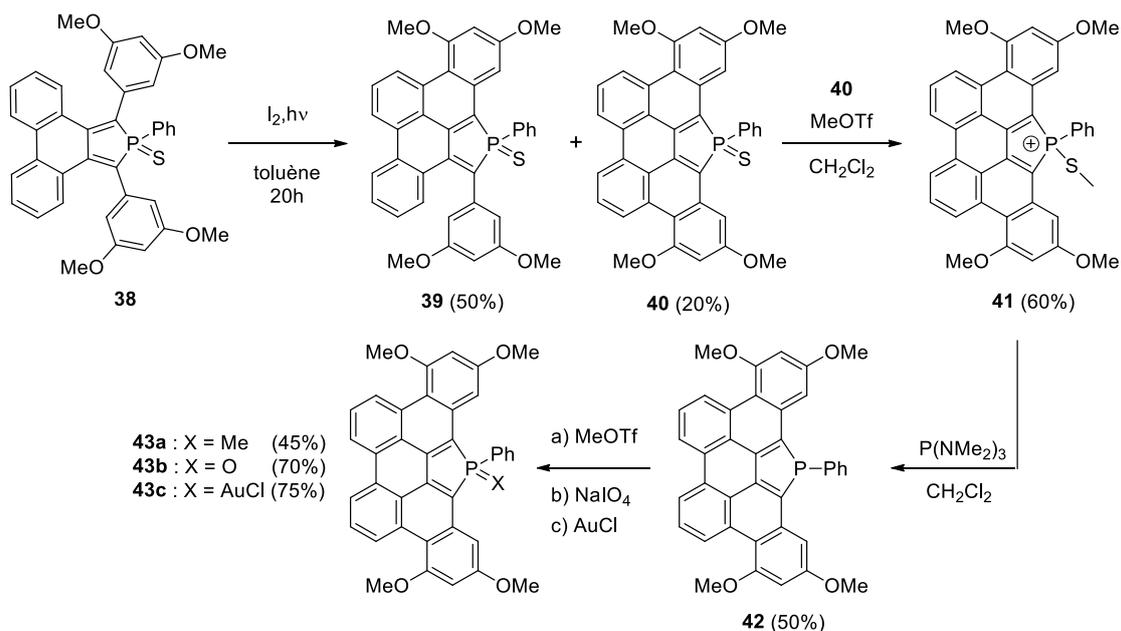
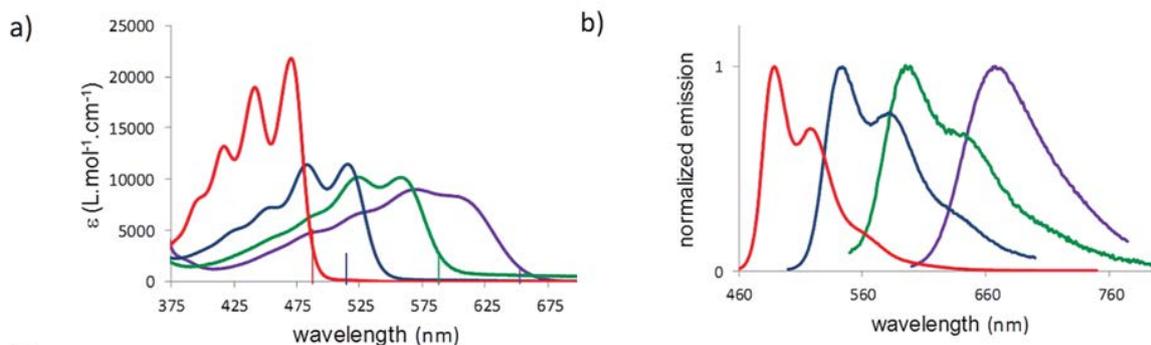


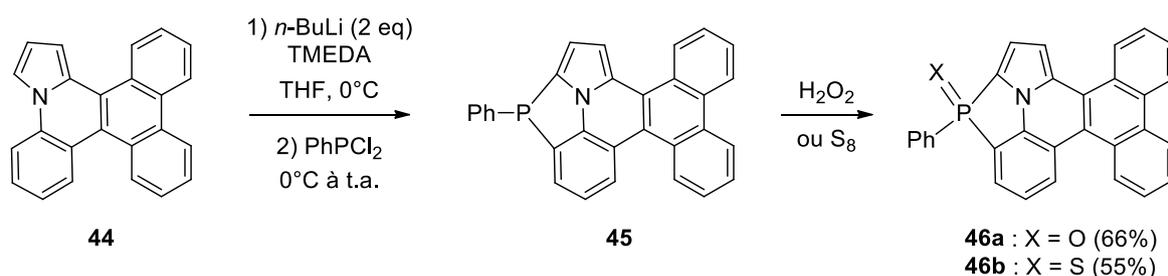
Schéma 14: Synthèse des phosphapentaphènes 41,42 et 43a-d par Réau, Hissler et al <sup>50</sup>



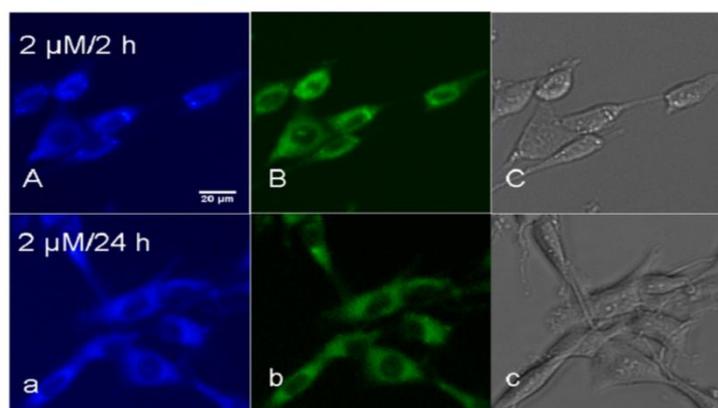
**Figure 8 : (a) Absorption UV-Vis (b) Spectre d'émission normalisée de 42 (rouge), 40 (bleu), and 43a (vert) and 41 (violet) dans le DCM ( $10^{-5}$  M)**

### b. Azaphospholes

Mathey, Duan, Chen *et al* ont décrit la synthèse d'un 1,3-azaphospholes avec un squelette pyrrolo[1,2-a]quinoline (**Schéma 15**).<sup>53</sup> La première étape de cette réaction est une dilithiation sur la pyrrolo[1,2-a]quinoline **44** et ensuite l'ajout de la  $\text{PhPCl}_2$  a permis d'obtenir le 1,3-azaphosphole- $\sigma^3, \lambda^3$  **45**. Enfin, ce composé a été oxydé avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  (composé **46a**) ou avec  $\text{S}_8$  (composé **46b**). Ces deux composés ont des absorptions ( $\lambda_{\text{max}} = 425$  nm pour **46a** et  $422$  nm pour **46b**) et émissions ( $\lambda_{\text{max}} = 490$  nm pour **46a** et  $\lambda_{\text{max}} = 493$  nm pour **46b**) similaires mais avec un rendement quantique bien meilleur pour **46a** (97%) que pour **46b** (24%). Etant donné que le composé **46a** a de bonnes propriétés optiques et qu'il est également émissif à l'état solide ( $\lambda_{\text{max}} = 512$  nm) celui-ci a été inséré dans une OLED. Ce dispositif possède finalement un bon  $\text{EQE}_{\text{max}}$  de 6,41% ce qui suggère la présence d'un effet TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence) puisque la valeur limite d'EQE pour un composé organique purement fluorescent est théoriquement de 5%. Ce composé est perméable aux membranes cellulaires et présente peu de cytotoxicité. Il a donc pu être utilisé en bio-imagerie et a montré son efficacité puisque les cellules nerveuses et viscérales ont pu être observées jusqu'à 2h après injection dans un rat (**Figure 9**).



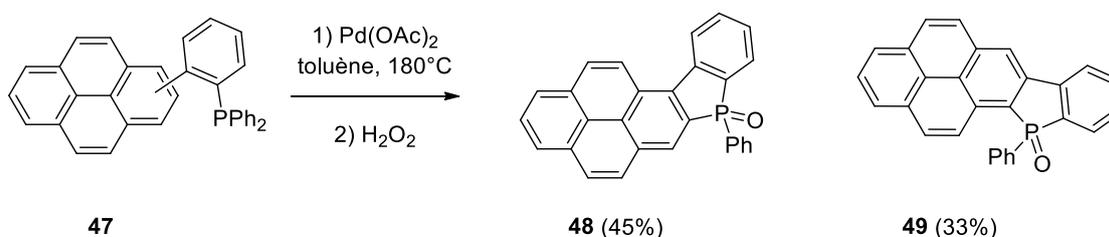
**Schéma 15: Synthèse du 1,3-azaphosphole 46a-b par Mathey, Duan, Chen et al**<sup>53</sup>



**Figure 9 :** Images de fluorescence et de champ clair des cellules de rat traitées avec 46a à 2  $\mu$ M pendant 2 h (A, B) ou 24 h (a, b). Les images ont été acquises avec  $\lambda_{ex}$  = 360/40 nm (A, a),  $\lambda_{ex}$  = 480/30 nm (B, b), champ clair image (C, c)

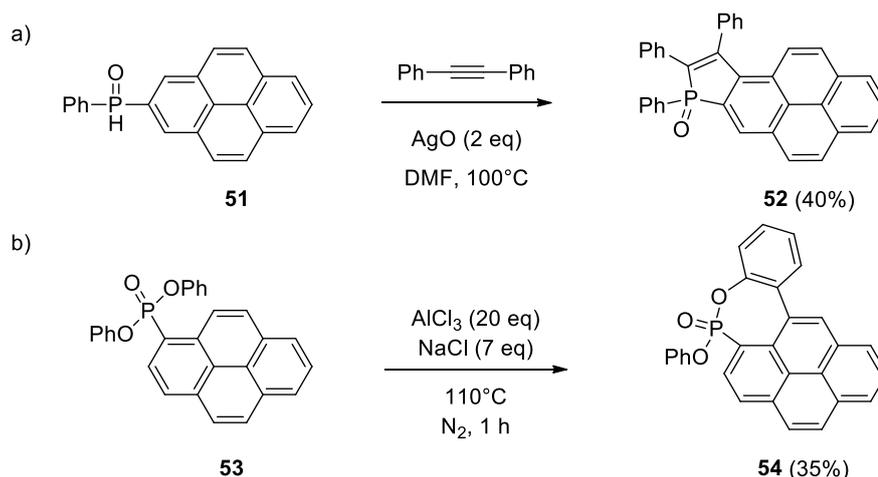
### c. Phospholes fusionnés à un pyrène

En 2019, Hissler, Nyulaszi, Bouit *et al* ont décrit une nouvelle voie de synthèse menant à l'obtention de deux benzophospholes fusionnés à un pyrène en utilisant une réaction catalysée au Palladium (II) (**Schéma 16**).<sup>54</sup> Le couplage a permis de réaliser une activation C-H menant aux pyrènes fusionnés à des benzophospholes **48** et **49**. Ces composés sont émissifs respectivement à 434 nm pour **48** et 414 nm pour **49** avec de bons rendements quantiques en solution respectivement de 54% pour le composé **48** et de 30% pour le composé **49**. Les calculs théoriques montrent que ces oxydes de phospholes sont, comme attendu, faiblement anti-aromatiques.



**Schéma 16:** Synthèse des benzophospholes fusionnés à un pyrène par Hissler, Nyulaszi, Bouit *et al*<sup>54</sup>

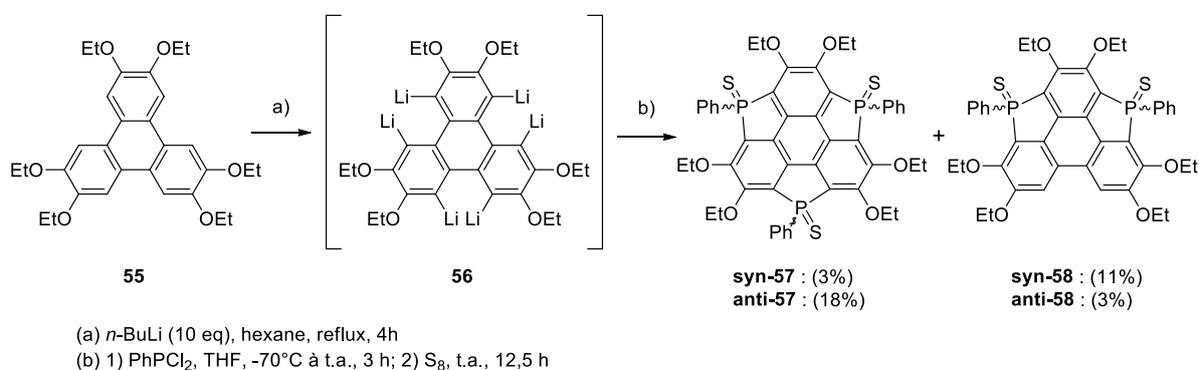
Un composé similaire a été décrit par Mathey, Duan *et al*.<sup>55</sup> L'oxyde de phosphine pyrénique **51** en présence d'Ag<sub>2</sub>O et du diphenylacétylène a mené à la formation du phosphole fusionnée au pyrène **52** par une réaction de fonctionnalisation C-H/P-H (**Schéma 17**). Les auteurs ont également réalisé la fusion d'un cycle à sept chaîons sur un pyrène avec le composé **54** à partir d'une réaction intramoléculaire en présence d'AlCl<sub>3</sub> et de NaCl. La structure cristallographique de ce dernier montre une forte distorsion du cycle à sept chaîons. Les auteurs n'ont pas décrit les propriétés optiques de ces deux composés.



**Schéma 17: Synthèse du phosphole fusionné à un pyrène 53 et de benzophosphépine fusionnée à un pyrène 54 par Mathey, Duan et al<sup>55</sup>**

#### d. Phosphasumanènes

En 2017, Saito, Fujii, Tada, Furukawa *et al* ont décrit la synthèse des triphosphasumanènes **57**.<sup>56</sup> Pour cela, l'hexaalkoxytriphénylène **55** a dans un premier temps subi une hexalithiation, puis l'espèce lithiée ainsi formée fut engagée dans des substitutions nucléophiles sur des dichlorophosphines permettant ainsi la formation de phospholes (**Schéma 18**). Cette réaction a donc mené à la formation du triphosphasumanène **57** mais aussi au disphosphasumène **58**. La présence de 3 atomes de phosphores- $\sigma^4, \lambda^5$  implique la formation de deux stéréoisomères différents pour chacune des espèces : *syn* et *anti*. *Syn* lorsque les trois atomes de soufre portés par le phosphore sont du même côté du plan et *anti* lorsque deux atomes de soufres portés par le phosphore sont du même côté du plan et le troisième de l'autre côté (**Figure 10**). Il est notable que ces deux composés et leurs deux stéréoisomères ont été séparés sur colonne chromatographique sur gel de silice. Les structures cristallographiques des triphosphasumanènes ont été obtenues et présentent une différence géométrique notable entre le composé *anti-57* qui adopte une structure plane et le composé *syn-57*, une structure concave (**Figure 10**). Enfin les auteurs ont démontré la présence d'un effet anisotrope hors plan avec pour le composé *syn-57* une surface chargée positivement (face avec les phényles) et une surface chargée négativement (face avec les atomes de soufres).



**Schéma 18: Synthèse du trisulfide de triphosphasumanène 57 par Saito, Fujii, Tada, Furukawa et al<sup>56</sup>**

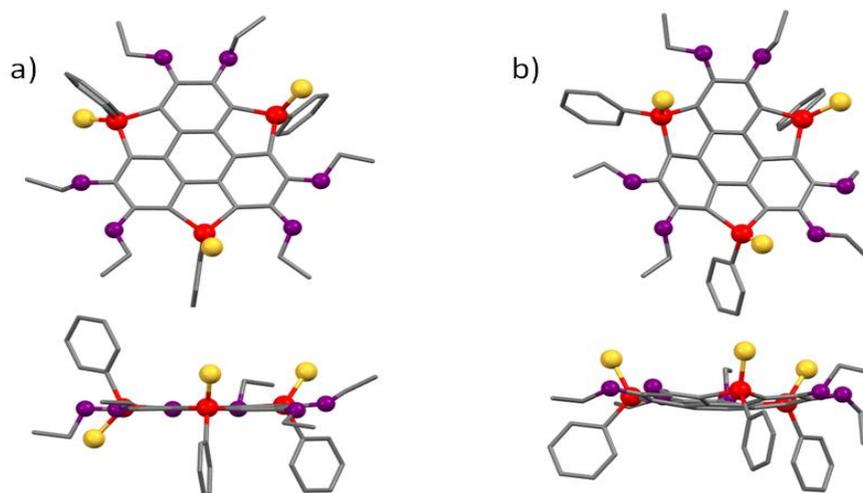
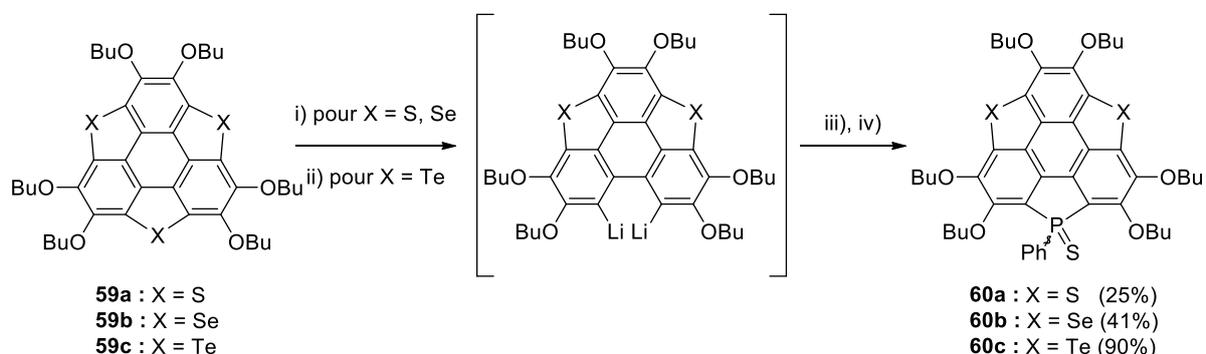


Figure 10 : Vue du dessus (haut) et vue latérale (bas) des structures cristallographiques du triphosphasumanène anti-57 (a) et du triphosphasumanène syn-57 (b)

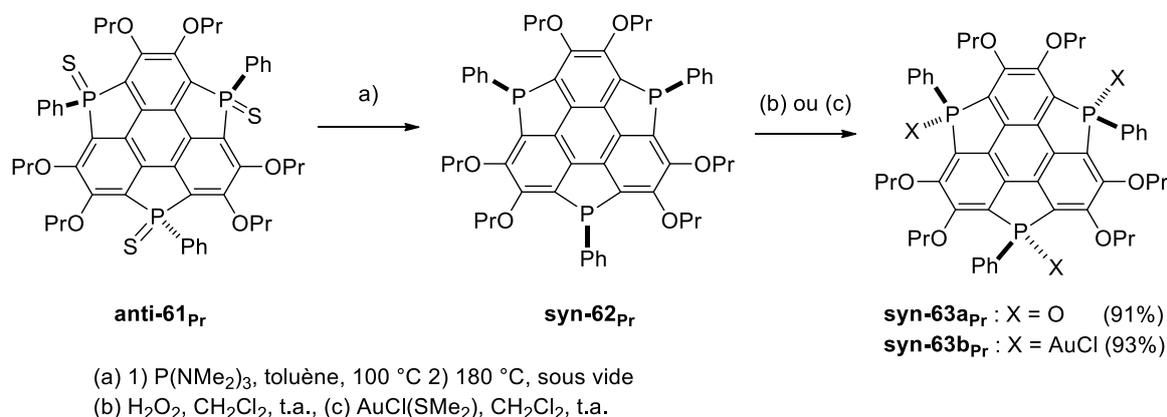
D'autres sumanènes incorporant un unique atome de phosphore associé à des éléments du groupe 16 ont été décrits par Shao *et al.*<sup>58</sup> Afin d'obtenir ces composés, les auteurs ont initialement utilisé les hétérosumanènes **60a-c** incorporant soit trois atomes de soufre (**59a**), soit trois atomes de sélénium (**59b**), soit trois atomes de tellurium (**59c**) (Schéma 19). Une dilithiation a permis de remplacer l'un des ponts hétéroatomique par deux lithiums, puis une substitution sur la  $\text{PhPCl}_2$  a mené à la formation du cycle phosphoré. Enfin, l'atome de phosphore fut oxydé avec du soufre permettant d'obtenir les hétérosumanènes **60a-c** incorporant un atome de phosphore avec des rendements compris entre 25 et 90 %. Les hétérosumanènes incorporant des atomes de soufre (**60a**) et des atomes de sélénium (**60b**) sont émissifs dans le bleu respectivement à 470 nm et 450 nm. L'insertion d'atomes de phosphore dans ces structures permet d'obtenir un déplacement bathochrome en émission de 50 nm pour **60a** et de 40 nm pour **60b**. Un autre fait intéressant est la réactivité du composé **60a** en présence d'ion  $\text{Ag}^+$ . En effet parmi tous les cations métalliques testés par les auteurs, le composé **60a** présente une vraie sensibilité aux cations  $\text{Ag}^+$  avec une coordination de l'atome de soufre porté par le phosphore. L'ajout progressif de cet ion métallique permet d'obtenir un déplacement bathochrome significatif en émission avec une émission dans le vert autour de 510 nm.



i) *n*-BuLi (2,2 eq), TMEDA, hexane, 60°C, 3 h; ii) *n*-BuLi (2,2 eq), TMEDA, hexane, 30°C, 30 min;  
 iii)  $\text{PhPCl}_2$  (5 eq), THF, 78°C à t.a., 4 h; iv) S poudre (10 eq), t.a., 14 h

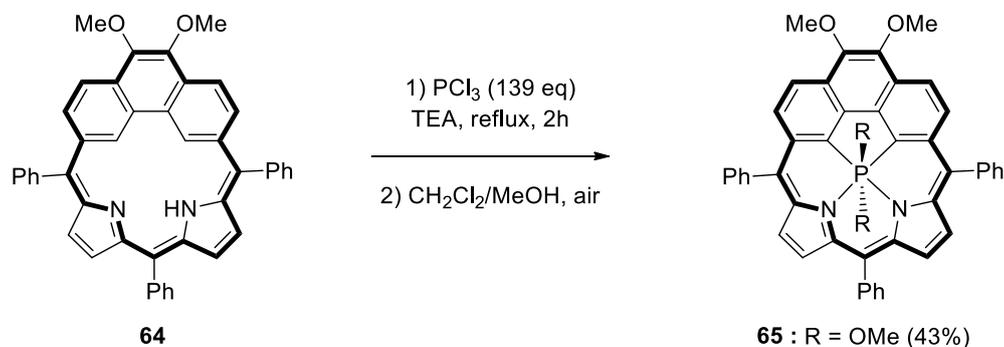
Schéma 19: Synthèse des trisulfures de triphosphasumanènes **60a-c** par Saito, Fujii, Tada, Furukawa *et al.*<sup>58</sup>

Récemment, Saito, Furukawa *et al* ont décrit une synthèse stéréosélective de triphosphasumanènes.<sup>59</sup> L'ajout de  $P(NMe_2)_3$  au composé **anti-61<sub>Pr</sub>** permet dans un premier temps d'éliminer les atomes de soufre portés par les atomes de phosphores. Après cette déprotection, les auteurs ont obtenu un mélange syn/anti avec un ratio de 34/66. Un traitement thermique à l'état solide, sous vide à 140°C, a mené à la formation d'un unique stéréoisomère **syn-62<sub>Pr</sub>**. A noter que lorsque les groupements portés par les oxygènes sont des groupements éthyles ou des groupements butyles, un traitement thermique sous vide des solides a permis d'obtenir respectivement les stéréoisomères **anti-61<sub>Et</sub>** et **syn-62<sub>Bu</sub>**. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le fait que ces composés adoptent des interactions intermoléculaires différentes selon les groupements portés par l'oxygène. Les auteurs ont ensuite utilisé la réactivité des atomes de phosphore afin de synthétiser les triphosphasumanènes par l'oxydation des atomes de phosphore avec  $H_2O_2$  **syn-63a<sub>Pr</sub>** et par complexation sur l'or **syn-63b<sub>Pr</sub>**.



**Schéma 20 : Synthèse stéréosélective des triphosphasumanènes *syn-63aPr* et *syn-63bPr* par Saito, Furukawa *et al*<sup>59</sup>**

Latos-Grazynski *et al* ont synthétisé une phénanthriporphyrine incorporant un atome de phosphore interne avec quatre liaisons incorporées dans le squelette de la structure.<sup>60</sup> Pour cela, les auteurs ont ajouté  $PCl_3$  en large excès (139 équivalents) à la phénanthriporphyrine **64** puis chauffé à reflux dans la triéthylamine pendant 2 h (**Schéma 21**). Ensuite une recristallisation a permis d'obtenir la phosphaphénanthriporphyrine **65** avec un atome de phosphore ayant 4 liaisons internes à la structure de la phénanthriporphyrine et deux liaisons P-OMe exocycliques. Ce composé est fortement sensible à l'hydrolyse, les groupements méthoxy s'échangent rapidement avec des groupements hydroxyles. En spectroscopie UV/Vis, ce composé possède de larges bandes d'absorption dans le rouge autour de 878 nm et 962 nm.

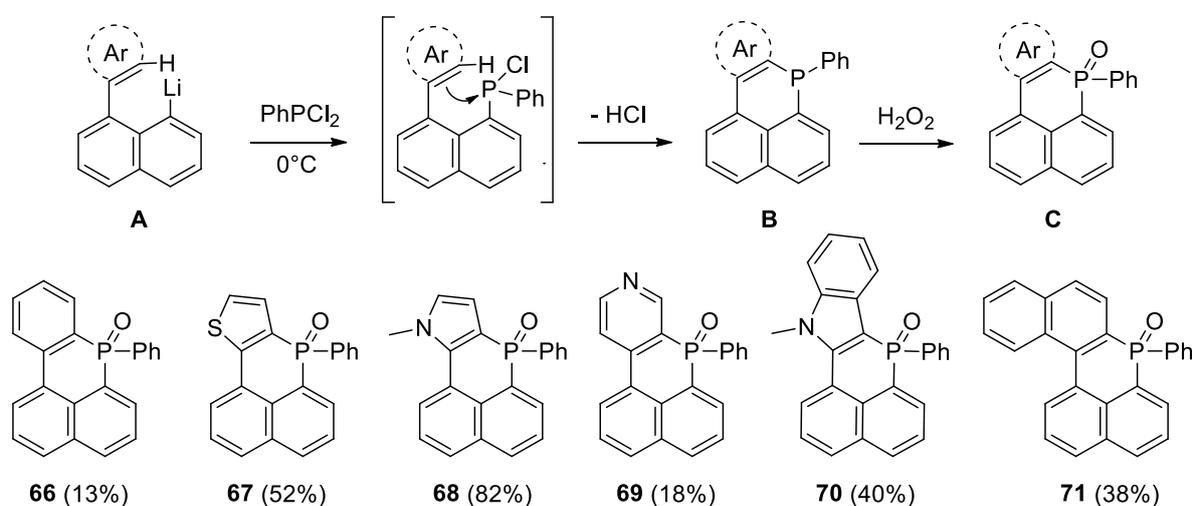


**Schéma 21: Synthèse du phénanthriporphyrine incorporant un atome de phosphore interne 65 par Latos-Grazynski *et al*<sup>60</sup>**

### 3. HAPs incorporant un ou plusieurs cycles phosphorés à 6 chaînons

#### a. Phosphaphénalènes et leurs analogues

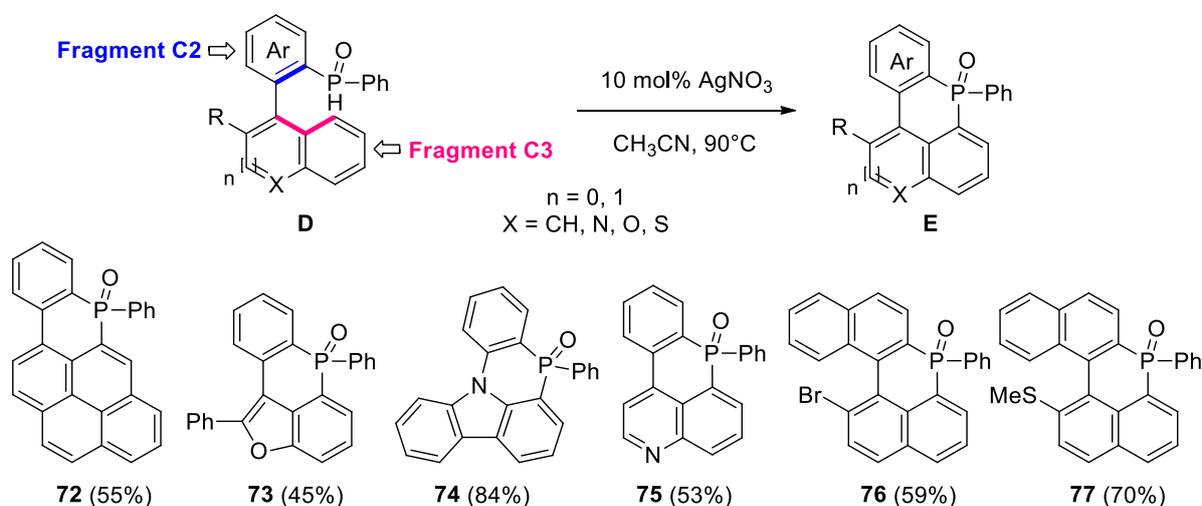
Romero-Nieto *et al* ont décrit en 2017 une voie de synthèse menant à une nouvelle famille d'hétérocycles phosphorés à 6 chaînons fusionnés à un naphthalène : les phosphaphénalènes.<sup>45</sup> A partir de précurseurs lithiés (Composés **A**), une substitution a été réalisée sur la  $\text{PhPCl}_2$  suivie d'une réaction de phospha-Friedel-Craft intramoléculaire conduisant à la formation du cycle à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore (**Schéma 22**). Cette méthode de synthèse a permis d'opérer différentes modifications sur ces composés organophosphorés. Il est possible de modifier le cycle aromatique ortho-fusionné afin d'avoir, un phényle (Composé **66**), un thiophène (Composé **67**), un pyrrole (Composé **68**) ou encore une pyridine (Composé **69**). Il est également possible d'étendre le système pi-conjugué avec les composés **70** et **71**.



**Schéma 22: Synthèse des Phosphaphénalènes 66-71 par Romero-Nieto et al**<sup>45</sup>

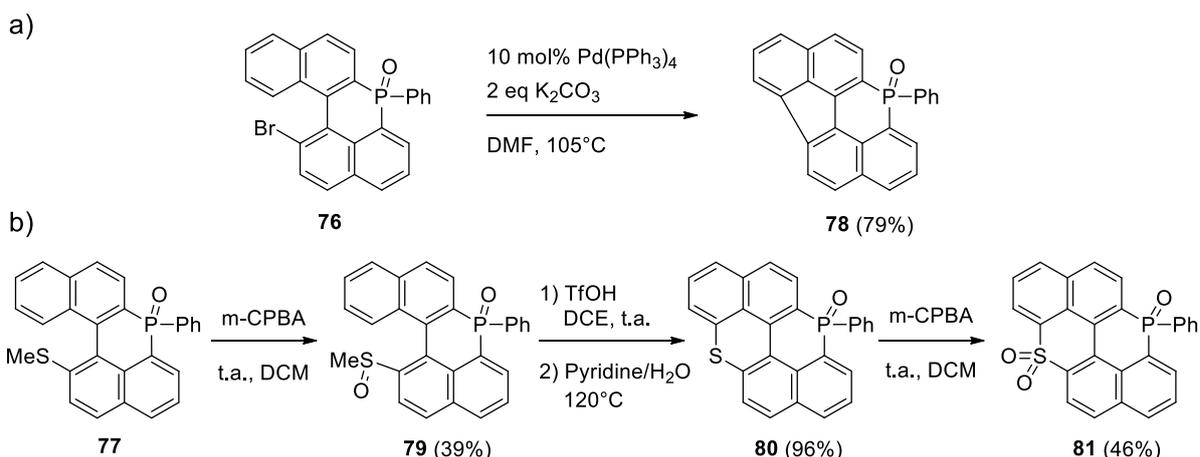
Par la suite, Romero-Nieto, de Cozar *et al* ont étudié les propriétés optiques de ces composés.<sup>61</sup> Tous ces phosphaphénalènes sont émissifs en solution entre 383 et 466 nm et avec des rendements quantiques allant jusqu'à 80%. L'insertion d'hétéroles électroniquement riches dans le système pi-conjugué permet d'obtenir un déplacement bathochrome en absorption et en émission. Au contraire l'insertion de systèmes électroniquement plus pauvres provoque un effet hypsochrome. Ces modifications permettent également de moduler les propriétés électrochimiques de ces composés. Comme attendu, l'insertion de groupements pauvres en électron entraîne une augmentation du potentiel de réduction et l'insertion de groupements riches, une diminution du potentiel d'oxydation. Enfin, les calculs de NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) montrent que ces hétérocycles phosphorés sont faiblement anti-aromatiques avec des valeurs de NICS(0) comprises entre +3,5 et +4,9. Finalement, les composés **68** et **70** ont été insérés dans des OLEDs<sup>45b</sup> grâce à leurs propriétés optoélectroniques adaptées (**68** :  $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$ ,  $\phi = 80\%$ ) (**70** :  $\lambda_{\text{em}} = 473 \text{ nm}$ ,  $\phi = 15\%$ ) avec des valeurs de PE (Power efficiency) respectivement de 0,133 et de 0,093 lm/W.

Une autre voie de synthèse catalysée à l'argent, conduisant à des composés similaires a récemment été décrite par Mathey, Duan, Wang *et al.*<sup>62</sup> Ici, les auteurs ont utilisé un oxyde de phosphine comme précurseur qui par une réaction catalytique avec AgNO<sub>3</sub> a permis de réaliser une activation C-H. Comme pour la méthode précédemment décrite par Romero-Nieto *et al.*, cette voie de synthèse a permis aux auteurs de modifier le fragment C2 de ces composés (**Schéma 23**). Par cette méthode, ces composés ont également pu être diversifiés par la modification du fragment C3, c'est à dire la partie naphthalène qui restait précédemment inchangée dans les composés de Romero-Nieto *et al.* Ainsi les auteurs ont pu remplacer le groupement naphthalène par un pyrène (**72**), un benzofurane (**73**), un carbazole (**74**) ou encore une benzopyridine (**75**). Ces composés présentent des propriétés optiques similaires à celles des phosphaphénalènes précédemment synthétisés avec des longueurs d'ondes en émission comprises entre 389 et 458 nm et avec des rendements quantiques en solution allant jusqu'à 85% pour le phosphabenzofurane **73**.



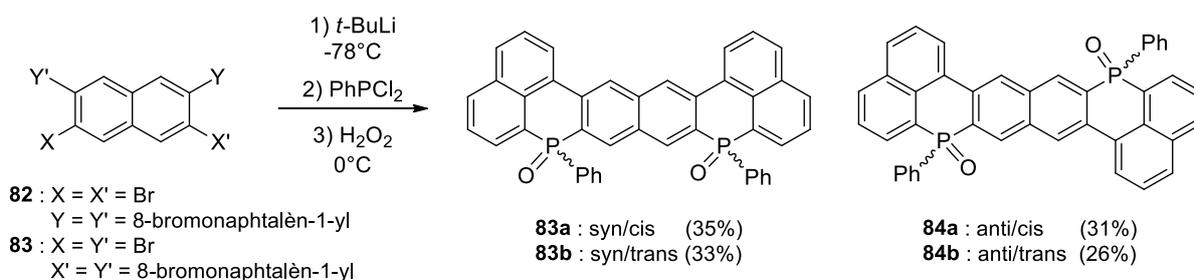
**Schéma 23** : Synthèse des composés **72-77** par Mathey, Duan, Wang *et al.*<sup>62</sup>

L'obtention de ces différents composés et en particulier des composés **76** et **77** a permis aux auteurs de réaliser des post-fonctionnalisations afin de créer des HAPs plus étendus. Ainsi le phosphaphénalène bromé **76** en présence du Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> a mené à la formation du composé **78** par activation C-H intramoléculaire avec un bon rendement de 79% (**Schéma 24, a**). A partir du phosphaphénalène avec le groupement -SMe **77**, les auteurs ont tout d'abord effectué une oxydation à l'aide du m-CPBA permettant d'obtenir l'espèce **79** avec l'atome de soufre oxydé. Ensuite un traitement à l'acide triflique puis à la pyridine permet d'obtenir la fermeture cycle avec l'obtention du composé polyaromatique **80**. Enfin, une oxydation au m-CPBA permet d'obtenir le composé final **81**. Les composés **78** et **80** sont tous deux émissifs avec un fort déplacement bathochrome (**78** :  $\lambda_{\text{max}}$  = 540 nm,  $\phi$  = 3% ; **80** :  $\lambda_{\text{max}}$  = 551 nm,  $\phi$  = 6%) comparé aux autres composés précédemment décrits.



**Schéma 24: Synthèse des composés 78 et 80 et 81 par Mathey, Duan, Wang et al**<sup>62</sup>

Ces structures ont par la suite été étendues. Romero-Nieto *et al* ont décrit la synthèse de quatre diphosphahexaarènes arborant deux hétérocycles phosphorés à 6 chaînons (**Schéma 25**).<sup>63</sup> Les composés dibromés **82** et **83** ont été lithiés permettant ainsi de réaliser une substitution nucléophile sur  $\text{PhPCl}_2$ . Ensuite, la réaction de phospho-Friedel et Crafts précédemment décrite opère la fermeture de deux cycles phosphorés à 6 chaînons. Les composés **83** et **84** possèdent chacun deux stéréoisomères, l'un avec les deux phényles sur la même face et l'autre avec un phényle sur chaque face. Ces stéréoisomères ont pu être séparés par colonne chromatographique. Ensuite, les auteurs sont parvenus à modifier l'environnement du phosphore.<sup>64</sup> A la place d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , les auteurs ont utilisé de la fleur de soufre pour obtenir des  $\text{P}=\text{S}$  et le  $\text{MeOTf}$  pour obtenir des  $\text{P}=\text{Me}^+$ . Etant donné que les atomes de phosphore ne sont pas impliqués dans les orbitales frontières moléculaires, ces modifications ont un faible impact sur les propriétés optiques avec des longueurs d'onde d'absorption maximales comprise entre 385 et 405 nm et des longueurs d'onde d'émission maximales entre 410 et 420 nm.

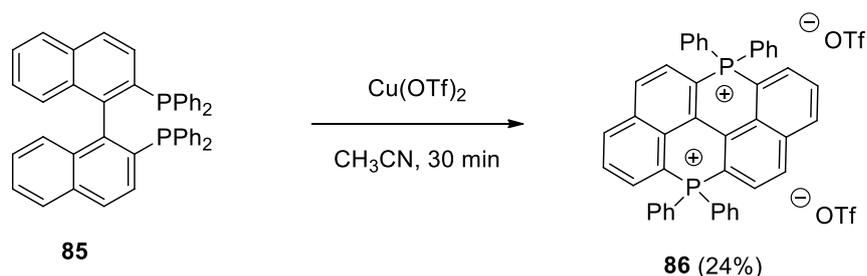


**Schéma 25: Synthèse des diphosphahexaarènes 83a-b et 84a-b par Romero-Nieto et al**<sup>63</sup>

## b. Phosphoniums

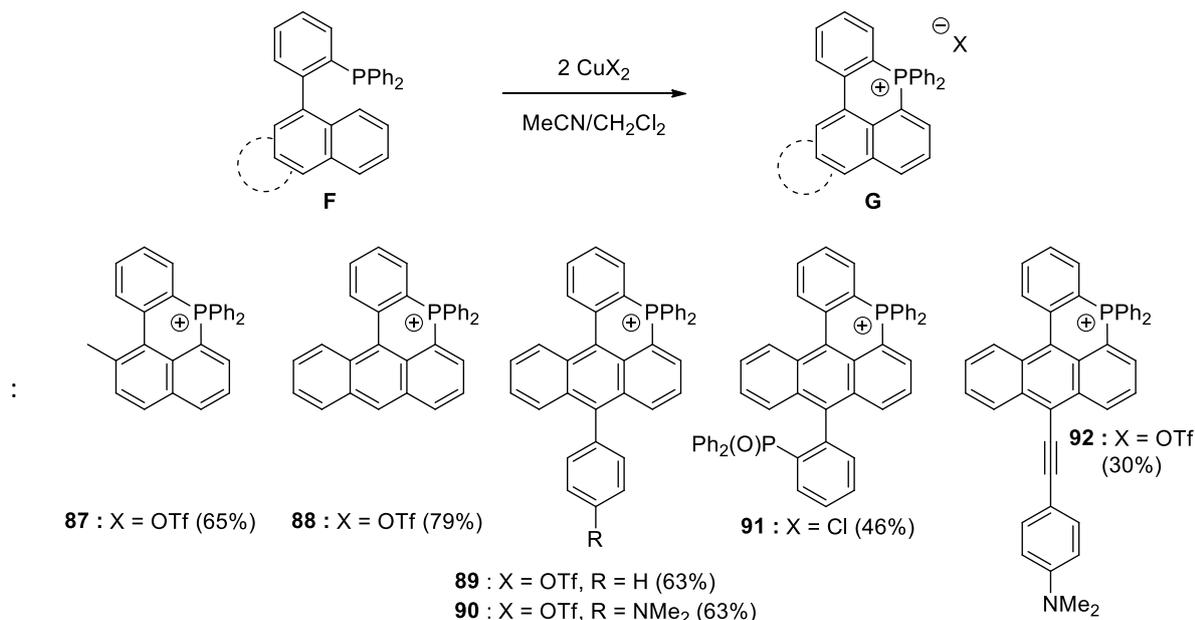
Anslyn *et al* ont synthétisé un composé polycyclique aromatique possédant deux cycles à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore cationique (Composé **86**).<sup>65</sup> Ce composé a été synthétisé à partir du 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyl **85** (BINAP) en présence de  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  permettant d'oxyder la phosphine en radical cation et d'opérer la fermeture de cycle (**Schéma 26**). Les auteurs ont obtenu la structure cristallographique qui montre que ce composé est plan mais n'ont pas décrit les propriétés optiques. Koshevoy, Chou, Romero-Nieto *et al* ont mesuré les propriétés optiques du bisphosphonium qui a une longueur d'absorption maximale de 415 nm et

qui émet dans le bleu ( $\lambda_{\max} = 453 \text{ nm}$ ,  $\phi_{\text{liq}} = 11\%$ ).<sup>66</sup> Récemment Zuo, Chu *et al* ont utilisé ce composé comme photocatalyseur pour l'hydroalkoxylation intramoléculaire d'oléfines.<sup>67</sup>

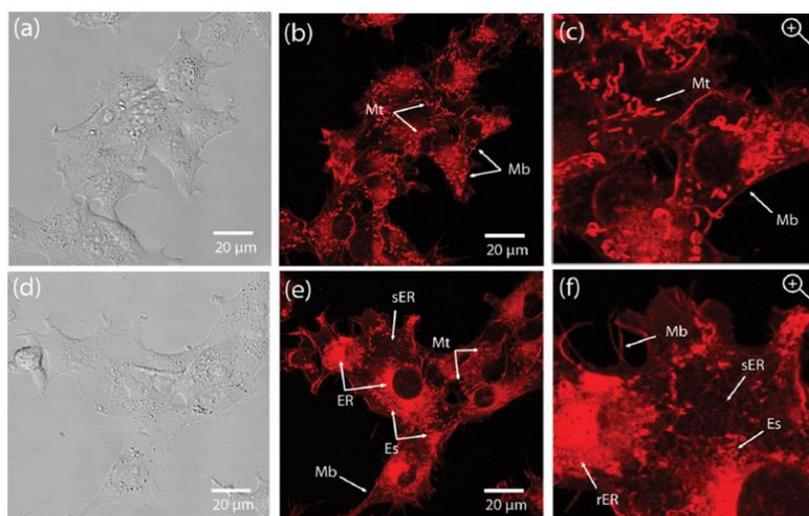


**Schéma 26: Synthèse du Bisphosphonium 86 par Anslyn *et al***<sup>65</sup>

Koshevoy, Chou, Romero-Nieto *et al* ont décrit, en 2017, la synthèse de composés polycycliques à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore cationique **G** (Schéma 27).<sup>66,68</sup> Afin de préparer ces composés, la même cyclisation radicalaire au cuivre (II), conduit à une fermeture de cycle avec la formation des phosphoniums **87** à **92**. Toste, Winston *et al*<sup>69</sup> ont également décrit une méthode catalytique à l'or permettant de synthétiser le phosphaphénalénium avec le même type de précurseur. Le composé **87** est émissif dans le bleu ( $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$ ,  $\phi_{\text{liq}} = 38\%$ ). L'élongation du système  $\pi$ -conjugué avec **88** et **89**, provoque un déplacement vers le rouge en émission (**88** :  $\lambda_{\max} = 533 \text{ nm}$ ,  $\phi_{\text{liq}} = 99\%$  et **89** :  $\lambda_{\max} = 547 \text{ nm}$ ,  $\phi_{\text{liq}} = 69\%$ ). L'ajout de groupement donneur  $-\text{NMe}_2$  avec les composés **90** et **92** permet d'obtenir un transfert de charge et provoque un fort déplacement bathochrome en absorption (**90** :  $\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$  et **92** :  $\lambda_{\max} = 570 \text{ nm}$ ) et en émission (**90** :  $\lambda_{\max} = 760 \text{ nm}$ ,  $\phi_{\text{liq}} = 10\%$  et **92** :  $\lambda_{\max} = 780 \text{ nm}$ ,  $\phi_{\text{liq}} = 18\%$ ). A noter que ces composés sont aussi émissifs à l'état solide. Etant donné que ces phosphoniums ont de bonnes propriétés optiques, qu'ils sont solubles en milieux aqueux et qu'ils sont faiblement toxiques, les auteurs ont utilisé les composés **91** et **92** pour réaliser de la bio-imagerie, leur permettant ainsi d'observer des cellules HeLa (lignée cellulaire cancéreuse) avec un microscope confocal (Figure 11).

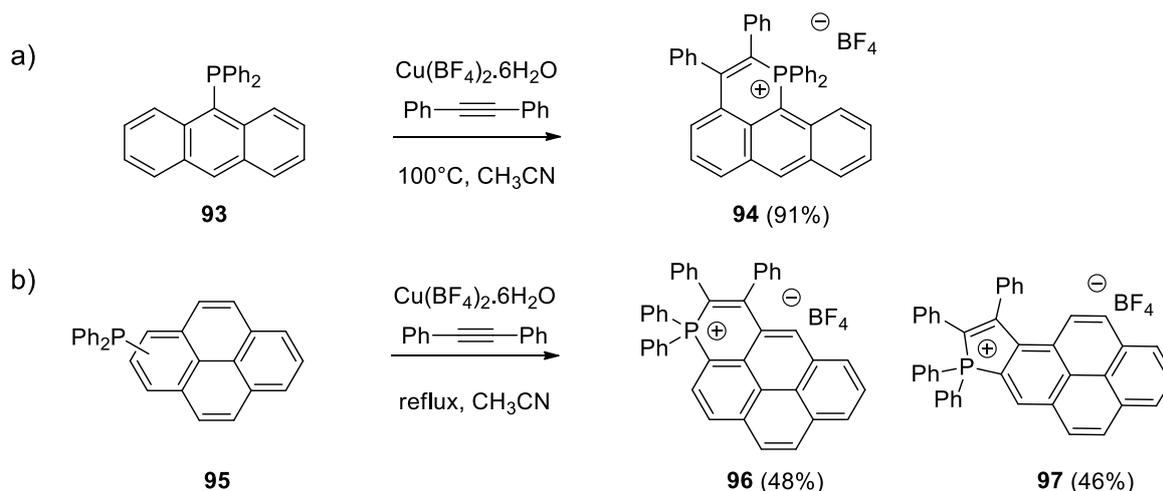


**Schéma 27: Synthèse de composés polycycliques à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore cationique 87-92 par Koshevoy, Chou, Romero-Nieto *et al***<sup>66,68</sup>



**Figure 11 : Images de microscope confocal de cellule HeLa avec le composé 92. (a, d) Image à champ clair, (b, e) Image de fluorescence à deux photons ( $I_{ex}=800\text{ nm}$ ), et (c, f) zoom sur les images (b) et (e). Co-culture avec 92 pendant 10 min (a-c) et pendant 2 heures (d-f). Mt: mitochondrie, Mb: membrane, ER: réticulum endoplasmique, rER: rugueux ER, sER: lisse ER, et Es: endosome.**

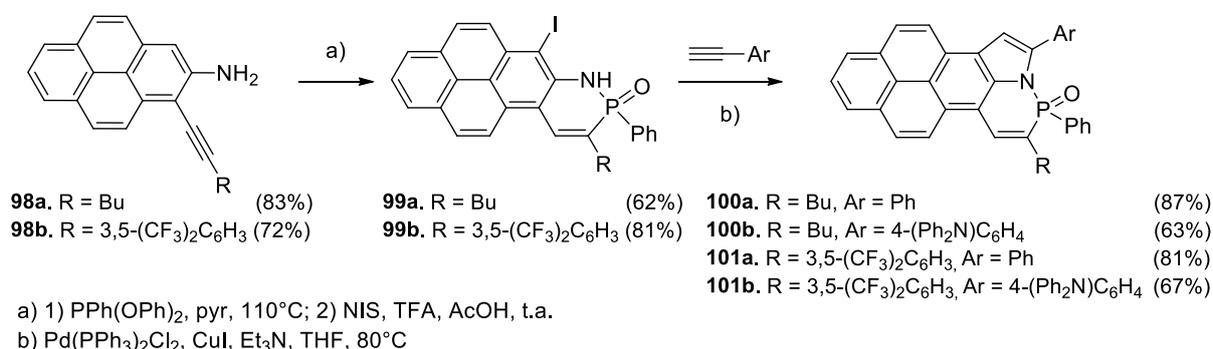
Wang *et al* ont rationalisé cette méthode de synthèse radicalaire afin d'élargir cette famille de phosphonium.<sup>70</sup> Le composé initial est toujours une phosphine mis en présence du  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ , ici le diphenylphosphinoanthracène. Contrairement à la réaction précédente, les auteurs ont ajouté un alcyne, le diphenylacétylène, ce qui a conduit à la formation du composé **94** avec un bon rendement de 91%. (**Schéma 28, a**). Ce composé est émissif avec une longueur d'onde maximum d'émission de 510 nm. Mathey *et al*<sup>71</sup> ont utilisé la même méthode de synthèse sur le 1-diphénylphosphinopyrène et le 2-diphénylphosphinopyrène (**Schéma 28, b**). Il est intéressant de noter que la position de la phosphine sur le pyrène permet de favoriser la formation du cycle à 6 chaînons **96** dans le cas du 1-diphénylphosphinopyrène alors que la même réaction sur le 2-diphénylphosphinopyrène mène à la formation du cycle à 5 chaînons **97**. Les auteurs n'ont pas décrit les propriétés de ces composés.



**Schéma 28: Synthèse des phosphoniums 94 par Wang *et al*<sup>70</sup> et 96 par Mathey *et al*<sup>71</sup>**

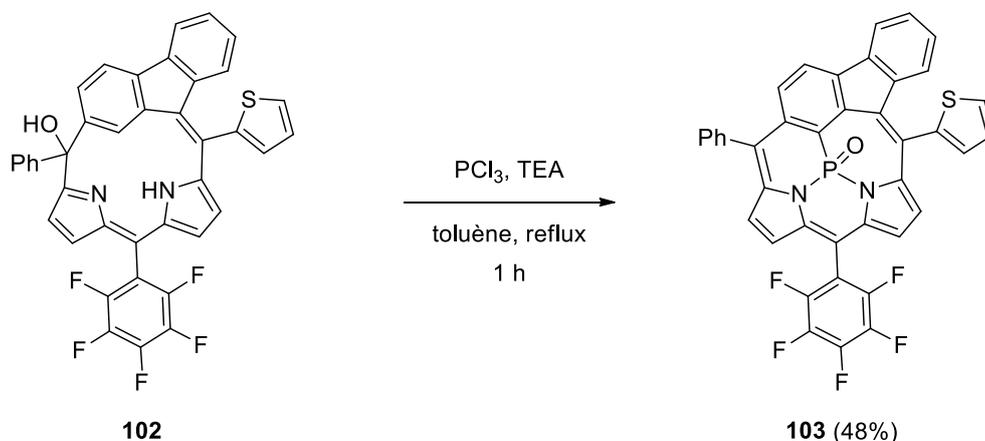
### c. Cycle à 6 chaînons incorporant une liaison P-N

Haley, Johnson *et al* ont décrit la synthèse de dérivés pyréniques contenant une liaison P-N.<sup>72</sup> Pour cela, les alcynes pyréniques **98a-b** ont été chauffés à reflux dans la pyridine en présence de PPh(OPh)<sub>2</sub> menant à la formation du cycle à 6 chaînons (**Schéma 29**). Un traitement au NIS a permis de préférentiellement ioder la position 3 du pyrène avec l'obtention de **99a-b**. Finalement les auteurs ont pu ajouter différents alcynes en utilisant une réaction de Sonogashira. Cette insertion a directement mené à la réalisation d'une cyclisation 5-endo-dig avec la formation des composés **100a-b** et **101a-b**, avec de bons rendements compris entre 63 et 87 %. Différentes modifications peuvent être réalisées sur ces composés, notamment en modifiant les groupements portés par les alcynes utilisés. Ces composés sont émissifs en solution et les différentes modifications réalisées permettent de balayer une large gamme en émission, entre 459 nm et 622 nm dans le dichlorométhane.



**Schéma 29: Synthèse des phosphinamidates fusionnés à un pyrène 99-101 par Haley, Johnson et al**<sup>72</sup>

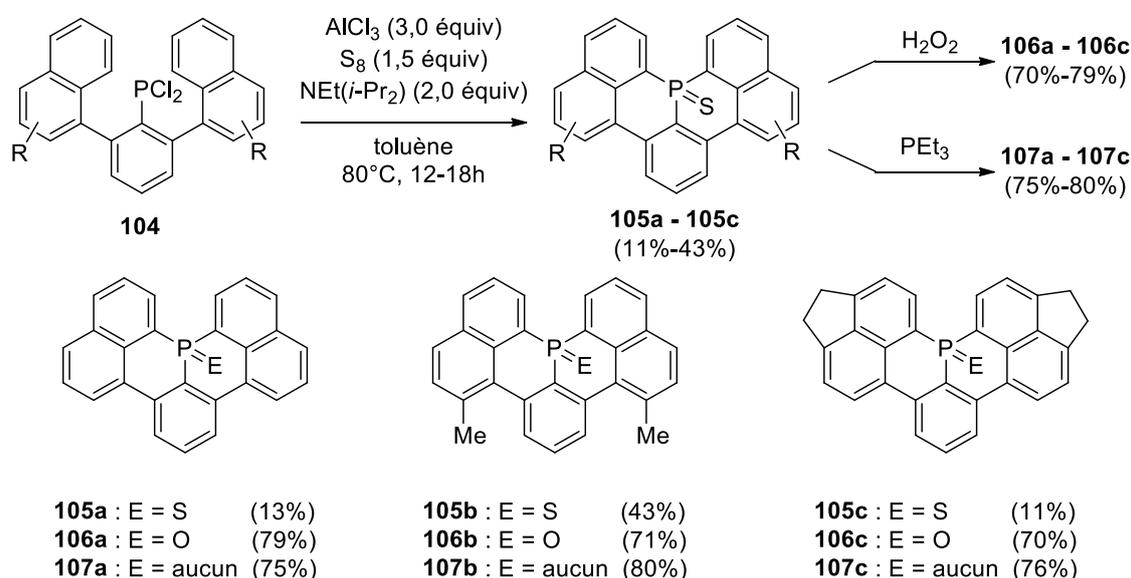
Le premier exemple de carbathriphyrine méso-fusionné incorporant un atome de phosphore a été décrit par Ravikanth *et al.*<sup>73</sup> La carbathriphyrine méso-fusionné **102** à reflux du toluène et en présence de PCl<sub>3</sub> permet d'obtenir le composé **103** avec un atome de phosphore interne à la structure possédant deux liaisons P-N (**Schéma 30**). Un composé similaire, la [24]pentaphyrine triplement fusionnée a été synthétisée par Osuka *et al* en utilisant une méthode similaire<sup>74</sup>.



**Schéma 30: Synthèse du carbathriphyrine méso-fusionné 103 par Ravikanth et al**<sup>73</sup>

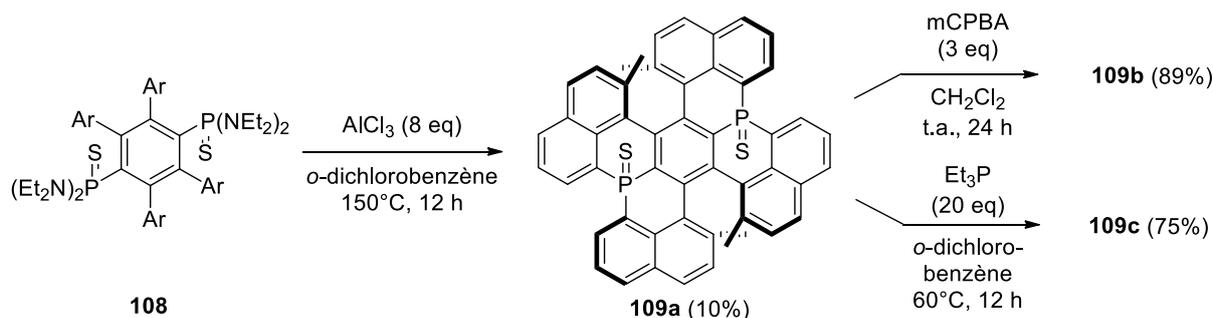
#### d. Atome de Phosphore interne à la structure

Avec une réaction de tandem Phospha-Friedel-Crafts, Nakamura, Hatakeyama *et al* ont décrit la synthèse d'HAPs avec un atome de phosphore interne.<sup>75</sup> Pour cela, la dichloro(m-téraryl)phosphine en présence d'un acide de Lewis, d'une base et de fleur de soufre ( $S_8$ ) a mené à la formation des composés **105a-c** (Schéma 31). Ces composés ont été diversifiés périphériquement, par l'ajout de groupements méthyles sur les naphthalènes avec **105b** ou en remplaçant le naphthalène par un acénaphène **105c**. L'environnement autour du phosphore a également été modifié avec l'obtention du phosphore trivalent avec les composés **107a-c** ou en remplaçant le soufre par un oxygène **106a-c**. Les composés oxygénés sont émissifs, l'ajout de méthyles a un faible impact sur les propriétés optiques avec des maxima d'émission de l'ordre de 418 nm ( $\phi = 68\%$ ) pour **106a** contre 415 nm ( $\phi = 83\%$ ) pour **106b**. Le composé oxydé avec les groupements acénaphènes **106c** se trouve quant à lui déplacé vers le rouge d'environ 50 nm ( $\lambda_{em} = 468$  nm) et avec une diminution du rendement quantique en solution autour de 20%.



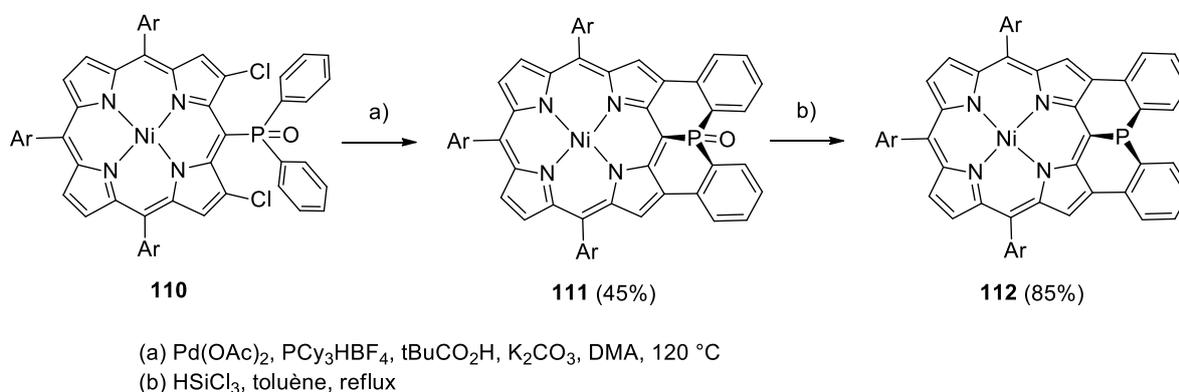
**Schéma 31: Synthèse des composés avec un atome de phosphore interne 105-107 par Nakamura, Hatakeyama *et al*<sup>75</sup>**

En utilisant une méthode similaire, les mêmes auteurs ont synthétisé un HAP avec deux atomes de phosphore interne.<sup>76</sup> Ici, la réaction intramoléculaire de Phospha-Friedel-Crafts n'a pas été réalisée à partir d'une dichlorophosphine mais à partir du précurseur **108** avec deux diméthyleaminophosphines soufrées (Schéma 32). L'ajout d' $AlCl_3$  chauffé à  $150^\circ C$  dans le dichlorobenzène a permis d'effectuer la réaction de Phospha-Friedel-Crafts menant à la formation du composé **109a**. Ici encore, les auteurs ont modifié l'environnement du phosphore à partir du composé thio-oxydé. L'utilisation du mCPBA a conduit à l'obtention de l'oxyde de phosphore- $\sigma^4, \lambda^5$  **109b** et l'utilisation du  $PEt_3$  à l'obtention des atomes de phosphore- $\sigma^3, \lambda^3$  **109c**. La structure cristallographique de ce composé montre un HAP fortement distordu avec la présence de deux parties hélicéniques distinctes autour des cycles phosphorés. C'est un paramètre important qui ouvre la voie à la synthèse de nouveaux dérivés organophosphorés chiraux pouvant être utilisés, par exemple en catalyse énantiosélective ou comme matériaux moléculaires chiraux.



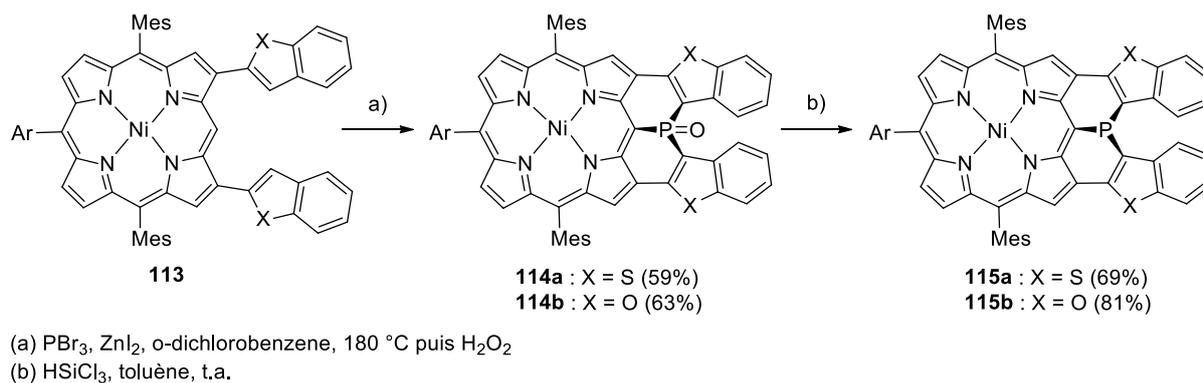
**Schéma 32: Synthèse des composés avec deux atomes de phosphore internes 109a-c par Nakamura, Hatakeyama et al<sup>76</sup>**

Osuka *et al* ont décrit la synthèse d'une diphenylphosphine fusionnée à une porphyrine de Nickel (II).<sup>77</sup> Les auteurs sont partis de la porphyrine portant l'oxyde de diphenylphosphine et deux atomes de chlore **110** (Schéma 33). Une double activation C-H catalysée au Pd(OAc)<sub>2</sub> a donné lieu à la synthèse de la diphenylphosphine oxydée fusionnée à la porphyrine **111**. Enfin, le phosphore pentavalent est réduit à l'aide d'HSiCl<sub>3</sub> menant au composé final **112** avec un atome de phosphore trivalent dont les trois liaisons sont incorporées dans le squelette. Ces composés sont plans. La présence d'un atome de phosphore-σ<sup>3</sup>,λ<sup>3</sup> ou d'un atome de phosphore-σ<sup>4</sup>,λ<sup>5</sup> par leurs rôles respectifs d'électro-attracteurs et d'électro-donneurs impacte fortement les propriétés opto-électriques de ces porphyrines. Finalement, le composé **111** possède une émission autour de 456 nm tandis que le composé **112** n'est pas émissif.



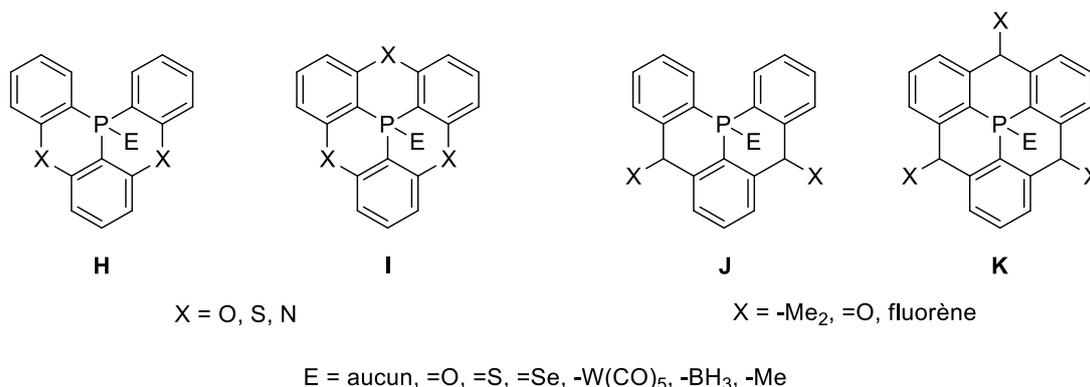
**Schéma 33: Synthèse de la diphenylphosphine fusionnée à une porphyrine de Nickel (II) 111 et 112 par Osuka et al<sup>77</sup>**

Par la suite, les auteurs ont étendu cette famille par la modification des groupements aryles autour de l'atome de phosphore.<sup>78</sup> Contrairement à la précédente méthode, les groupements aromatiques, ici le benzothiophène et le benzofurane, sont préalablement insérés sur la porphyrine (Schéma 34). Le phosphore est ensuite introduit à partir d'une réaction de phospho-Friedel-Crafts grâce à l'ajout de PBr<sub>3</sub>, suivi par une oxydation à l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permettant l'obtention des composés **114a-b**. Comme précédemment, le traitement par HSiCl<sub>3</sub> opère la réduction de l'oxyde de phosphine menant au composé **115a-b**.



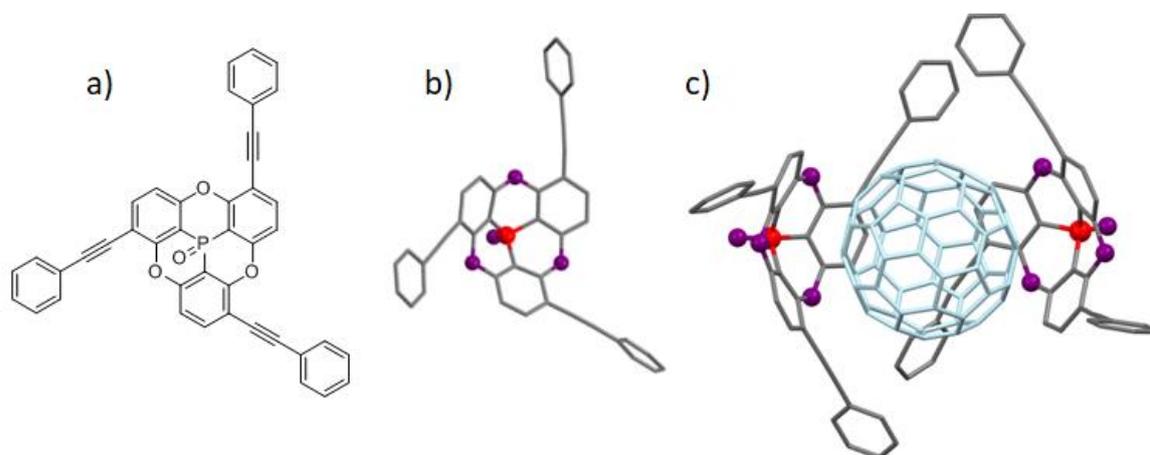
**Schéma 34: Synthèse de la phosphine fusionnée à une porphyrine de Nickel (II) 114a-b et 115a-b par Osuka et al <sup>78</sup>**

Plusieurs autres familles de triarylphosphines pontées ont été décrites dans la littérature. Ces composés sont à la limite de ce qu'on peut qualifier de HAPs puisque les trois cycles aromatiques sont pontés soit par des hétéroatomes soit par des carbones (**Schéma 35**). Pour la première famille de composés **H** et **I**, les groupements phényles sont pontés par deux ou par trois hétéroatomes comme l'oxygène <sup>79</sup>, le soufre <sup>80</sup> ou encore l'azote <sup>81</sup>. Pour la seconde famille de composés **J** et **K**, les groupements phényles sont pontés par deux ou trois carbones, des carbones  $\text{sp}^3$  lorsque celui-ci porte deux méthyles <sup>82</sup> ou un fluorène <sup>83</sup> et par des carbones  $\text{sp}^2$  lorsque les phényles sont pontés par un groupement carbonyle <sup>84</sup>.



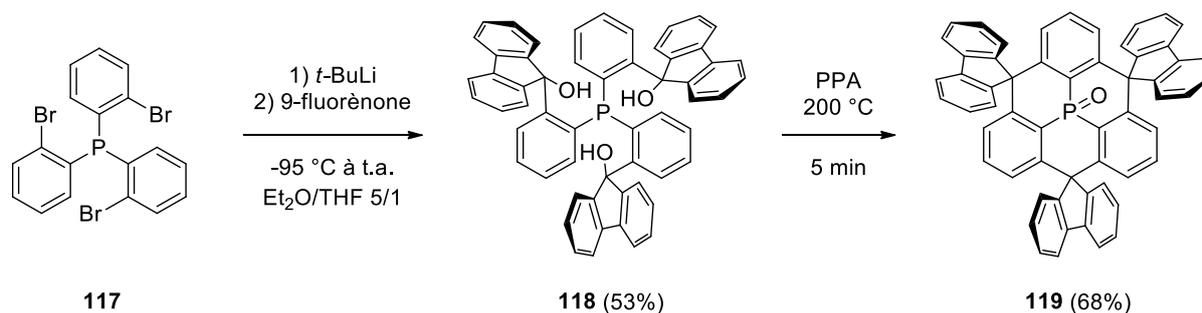
**Schéma 35: Différentes triarylphosphines pontées décrites dans la littérature**

Ces composés ont largement été étudiés en particulier les phosphangulènes. Ceux-ci adoptent une structure concave comme illustré avec le composé **116** (**Figure 12, a, b**) synthétisé par Nabeshima, Yamamura *et al.*<sup>85</sup> Ce composé possède une chiralité axiale et les énantiomères ont été séparés sur HPLC chirale permettant aux auteurs de mesurer le CD. L'énantiomère M et P présentent respectivement des pics positifs et négatifs dans la gamme de 300 à 350 nm avec  $\Delta\epsilon = +3,6 \times 10^{-3}$ . Basé sur une interaction concave/convexe les auteurs ont également pu réaliser la reconnaissance du fullerène ( $\text{C}_{60}$ ) et ont obtenu la structure cristallographique mettant en évidence cette interaction (**Figure 12, c**). Enfin, ces composés sont également adaptés pour une insertion dans des dispositifs et ont été utilisés comme bloqueur de trou et d'exciton dans des OLEDs.<sup>86</sup>

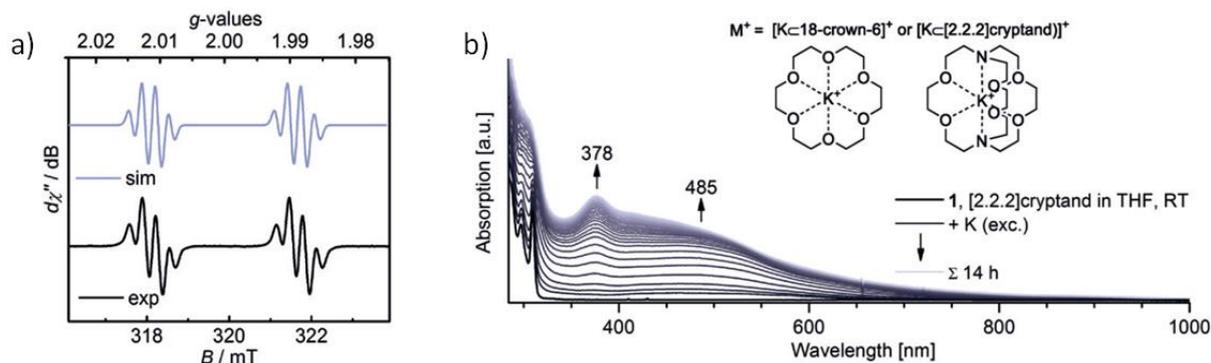


**Figure 12 :** Phosphangulène **116** synthétisé par Nabeshima, Yamamura *et al* (a) structure cristallographique du composé **116** (b) et structure cristallographique de la co-cristallisation avec le fullerène (c)

La triarylposphine **119** synthétisée par Kivala *et al* permettra d'illustrer les familles de composés **J** et **K** (Schéma 36). Une lithiation sur la tris(2-bromophényl)phosphine **117** puis l'ajout de 9-fluorènone a mené à la formation du composé **118**. Enfin, une réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire a permis d'obtenir l'oxyde de triarylposphine **119** (Schéma 36).<sup>83</sup> Ici encore, ce composé n'est pas plan mais adopte une structure concave. En absorption, il possède une longueur maximale de 310 nm et il est également émissif avec une longueur d'onde d'émission autour de 324 nm. Cette triarylposphine a pu être réduite par ajout de potassium conduisant à l'espèce radicale anionique correspondante. Ce radical a pu être caractérisé en RPE avec une valeur de  $g$  de 2,0001 ce qui est caractéristique d'un radical purement organique. Il est notable que l'ajout d'un éther couronne permet de capturer le contre ion  $K^+$  et de gagner en résolution. Ainsi, le spectre RPE montre une plus grande hyperfine provenant du couplage avec le phosphore tandis que les 3 plus petites hyperfines proviennent des trois protons équivalents (Figure 13, a). En spectroélectrochimie d'absorption, la réduction menant à l'espèce radicalaire entraîne la formation de pics déplacés vers le rouge (jusqu'à 85 nm) (Figure 13, a).

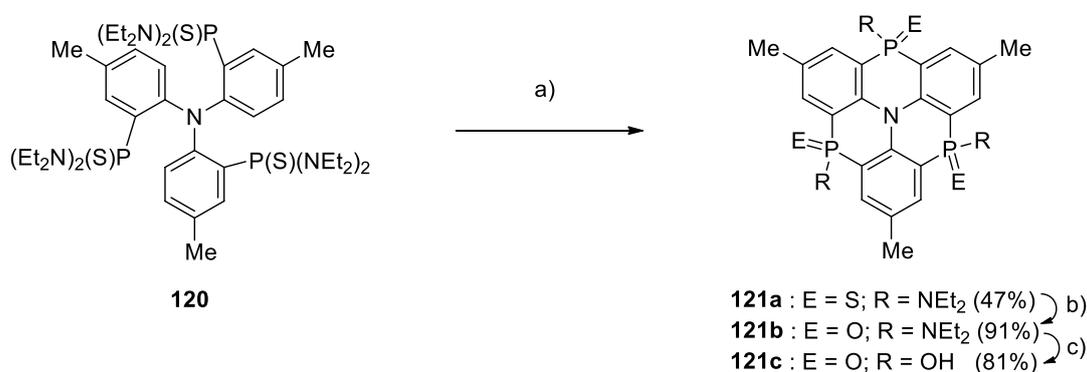


**Schéma 36 :** Synthèse de l'oxyde de triarylposphine **119** par Hatakeyama *et al*<sup>83</sup>



**Figure 13 : Spectre RPE de  $X^{\bullet-}$  en présence d'un éther couronne dans le THF à t.a. (a) Evolution du spectre d'absorption UV/Vis pendant la réduction de 117**

Hatakeyama *et al* ont synthétisé des composés similaires avec un atome d'azote central et les phényles, portés par l'azote, pontés par des atomes de phosphores : les triphosphaazatriangulènes.<sup>87</sup> Ces hétérocycles sont synthétisés à partir du précurseur **120** portant trois groupements bis(N,N-diéthylamino)phosphine (**Schéma 37**). Par ajout de N,N-diisopropyléthylamine et d' $\text{AlCl}_3$  puis le traitement thermique à  $140^\circ\text{C}$  pendant 12 h, une phospho-Friedel-Crafts est réalisée conduisant au triphosphaazatriangulène **121a**, non plan, adoptant une structure en selle de cheval. Ensuite les auteurs ont modifié l'environnement du phosphore, premièrement en remplaçant le soufre par un oxygène (Composé **121b**) avec l'utilisation du m-CPBA. Dans un second temps, en remplaçant le groupement  $-\text{N}(\text{Et}_2)_2$  par un groupement  $-\text{OH}$  (Composé **121c**) à l'aide d'une hydrolyse par traitement acide à l'HCl. Le triphosphaazatriangulène **121c** ou **H<sub>3</sub>L** en solution dans le DMSO a été mélangé à une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans le MeOH permettant d'obtenir un MOF (Metal-Organic Framework)  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{DMSO}) \cdot (\text{MeOH})]_n$ . La structure cristallographique montre un MOF tridimensionnel avec l'environnement du  $\text{Cu}^{2+}$  (coordiné par  $\text{HL}^{2-}$  et une molécule de DMSO) possédant une géométrie bipyramide trigonale. Ce cristal possède des propriétés de sorption réversible. En effet, un traitement du cristal avec de la vapeur d'eau permet d'obtenir la conversion complète en  $\text{H}_3\text{L} \cdot 0,5[\text{Cu}_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  avec un assemblage colonnaire. Un traitement avec des vapeurs de MeOH/DMSO permet de récupérer le MOF initial.



- (a)  $\text{AlCl}_3$  (3 eq), N,N-diisopropyléthylamine (2 eq), o-dichlorobenzène,  $0^\circ\text{C}$ , puis t.a., 12 h, puis  $140^\circ\text{C}$ , 12 h.  
 (b) m-CPBA (12 eq), DCM,  $-40^\circ\text{C}$ , 20 min.  
 (c) 3M aq. HCl/THF (1:1 v/v),  $0^\circ\text{C}$ , puis  $60^\circ\text{C}$ , 8 h.

**Schéma 37 : Synthèse de la triphosphaazatriangulène 121a-c par Hatakeyama *et al***<sup>87</sup>

Cette partie met donc en lumière les travaux menant à la synthèse d'HAPs incorporant des hétérocycles phosphorés. Ces recherches ont principalement porté sur l'insertion de cycles à 5 et à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore. Ces différents composés peuvent être synthétisés par des arylations directes, des phospho-Friedel-Craft, des réactions radicalaires ou encore des fermetures de cycle avec des lithiations suivies par des substitutions. L'insertion des atomes de phosphore permet de facilement moduler les propriétés optoélectroniques de ces composés en jouant avec la réactivité du phosphore. Celui-ci peut être oxydé, méthylé et coordonné à des métaux. Au final, la bonne stabilité de ces HAPs incorporant un ou plusieurs hétérocycles phosphorés a permis leur insertion dans des dispositifs optoélectroniques OLEDs, OFETs ou encore OPVs. Certains phosphoniums hydrosolubles ont également été utilisés en bio-imagerie. Ces composés et leurs synthèses ont donc un intérêt considérable.

## E. Incorporation de silicium

Les recherches sur les systèmes  $\pi$ -conjugués incorporant un atome de silicium se sont principalement portées sur la synthèse de cycle à 5 (siloles) (**Figure 14**). Les siloles possèdent une hyperconjugaison négative entre l'orbitale  $\sigma^*$  de la liaison Si-C exocyclique et l'orbitale  $\pi^*$  du diène permettant une stabilisation de la BV. Cette stabilisation permet la diminution de l'écart HO-BV et les siloles sont donc des candidats attractifs pour des applications en tant que semi-conducteur.<sup>88</sup> Ces composés ont pu être modifiés par l'élongation du système  $\pi$ -conjugué et en modifiant les groupements portés par les siliciums permettant l'incorporation de ces systèmes dans des dispositifs optoélectroniques type OSCs et OLEDs.<sup>89</sup>

Concernant les cycles à 6 chaînons incorporant un atome de silicium (silines), quelques travaux ont été réalisés sur ces composés qui restent relativement peu étudiés.<sup>90</sup> De plus, les liaisons Si=C sont instables<sup>91</sup> ce qui rend la synthèse de ces composés encore plus ardue.

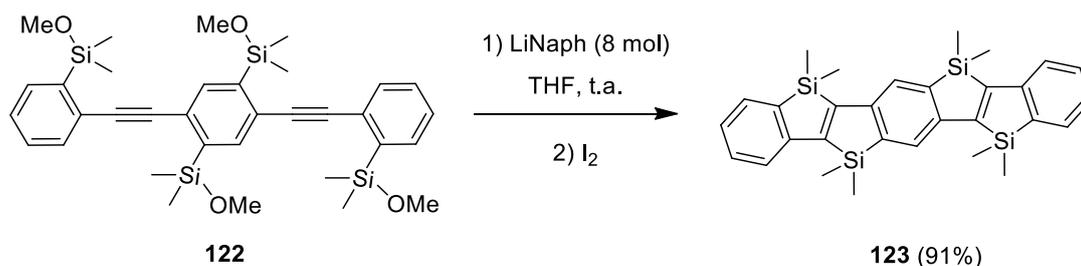


**Figure 14: Hétérocycles silylés à 5 (silole) ou 6 (silines) chaînons**

Comme pour les composés phosphorés, les systèmes polyaromatiques contenant des atomes de silicium ont été décrits sous différentes formes : linéaires, hélicéniques et bidimensionnels. Les composés polyaromatiques acéniques et hélicéniques seront brièvement présentés avec un exemple. Cette introduction sera centrée sur les HAPs bidimensionnels incorporant un hétérocycle avec des points d'ortho et périfusion et au minimum 14 carbone  $sp^2$  qui seront présentés de la manière la plus exhaustive possible.

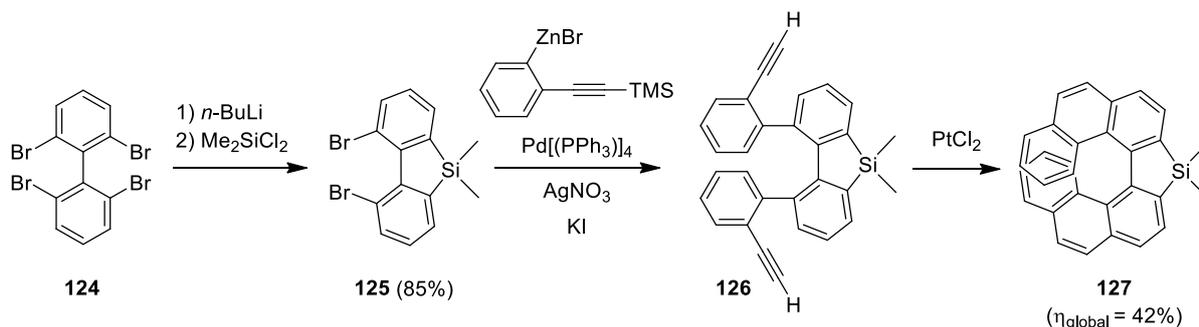
### 1. Acènes et hélicènes incorporant des atomes de siliciums

Le premier exemple de HAP linéaire incorporant un atome de silicium a été décrit par Yamaguchi *et al* avec la synthèse d'un silaacène.<sup>92</sup> Pour cela, chaque alcyne du composé diacétylinique **122** a été réduit à l'aide du LiNaph permettant la formation d'un intermédiaire tétraanionique (**Schéma 38**). Ensuite, des cyclisations intramoléculaires successives suivies par une neutralisation avec le diiode ont mené au composé acénique **123** avec un bon rendement autour de 91%. Ce composé est émissif dans le bleu autour de 473 nm et avec un rendement quantique autour de 50% en solution.



**Schéma 38: Synthèse de l'acène 123 par Yamaguchi et al**<sup>92</sup>

En 2013, Nozaki *et al* ont développé la synthèse du diméthylsila[7]helicène **127** avec une réaction de double cyclisation catalysée par un acide de Lewis.<sup>93</sup> Cette réaction a été réalisée à partir du 2,2',6,6'-tétrabromobiphényl **124**. Une dilithiation suivie d'une disubstitution sur  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  a mené au dibromodibenzosilole **125**. Une réaction de Negishi a ensuite permis d'obtenir le 1,9-bis-(2-éthynylphényl)dibenzosilole. Celui-ci en présence de  $\text{PtCl}_2$  comme catalyseur a finalement conduit à la formation du diméthylsila[7]helicène **127** avec un rendement global de 42% (**Schéma 39**). Les composés énantiomériquement purs ont été séparés par HPLC sur colonne chirale. Les deux énantiomères sont émissifs en solution et à l'état solide avec de bons rendements quantiques respectivement de 23% et 17%. Les propriétés chiroptiques notamment en CPL ont également été mesurées, ce composé possède un  $g_{\text{lum}}$  de  $3,5 \times 10^{-3}$  pour une longueur d'onde maximum en émission à 470 nm.

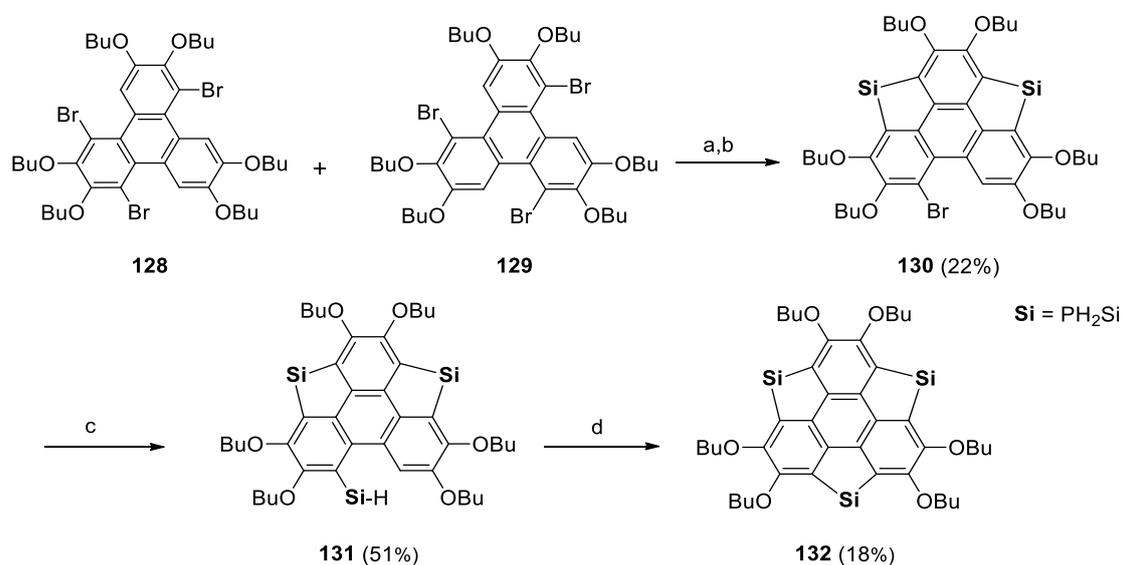


**Schéma 39: Synthèse du sila[7]helicène 127 par Nozaki et al**<sup>93</sup>

## 2. HAPs incorporant un ou plusieurs cycles silylés à 5 chaînons

### a. Silasumanènes

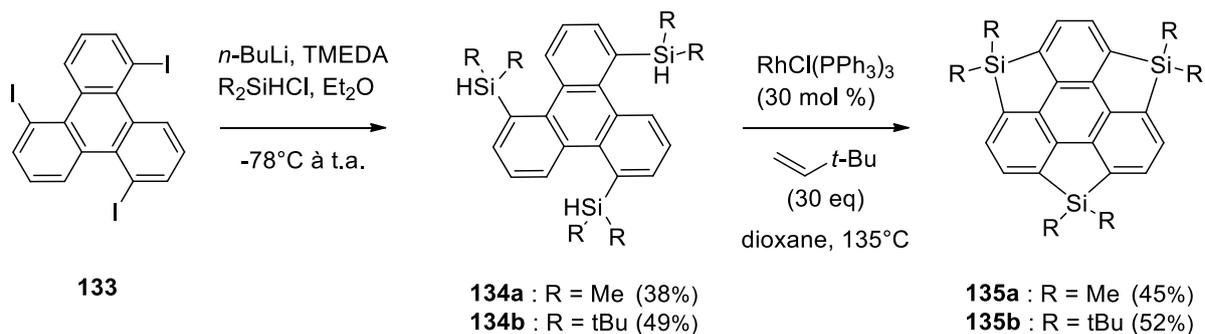
En 2009, Kawashima *et al* ont décrit la synthèse du trisilasumanène **132**.<sup>94</sup> La première étape de cette réaction est la lithiation de deux sites bromés d'un mélange isomérique de tribromotriphénylène (**Schéma 40**). Les espèces dilithiées ainsi obtenues ont ensuite permis de réaliser une réaction de Sila-Friedel-Crafts à l'aide du  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  et de la 2,6-lutidine menant à la formation de l'intermédiaire disilylé **130**. La même réaction est réalisée une seconde fois afin d'obtenir le trisilasumanène **132** avec un rendement global de 2%. Alors que les sumanènes et ses analogues soufrés adoptent une structure concave, l'insertion des atomes de siliciums a permis d'obtenir un trisilasumanène presque plan, structure confirmée par diffraction des rayons X de monocristaux. Ce composé est émissif en solution dans le dichlorométhane ( $\lambda_{\text{max}} = 427 \text{ nm}$ ) et à l'état solide ( $\lambda_{\text{max}} = 447 \text{ nm}$ ).



(a) (i) *n*-BuLi (2 eq), THF,  $-78^\circ\text{C}$ , (ii)  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ , t.a., (iii)  $\text{LiAlH}_4$ , reflux; (b)  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ , 2,6-lutidine,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a.; (c) (i) *t*-BuLi (2 eq),  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , (ii)  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ , reflux; (d)  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ , 2,6-lutidine,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a.

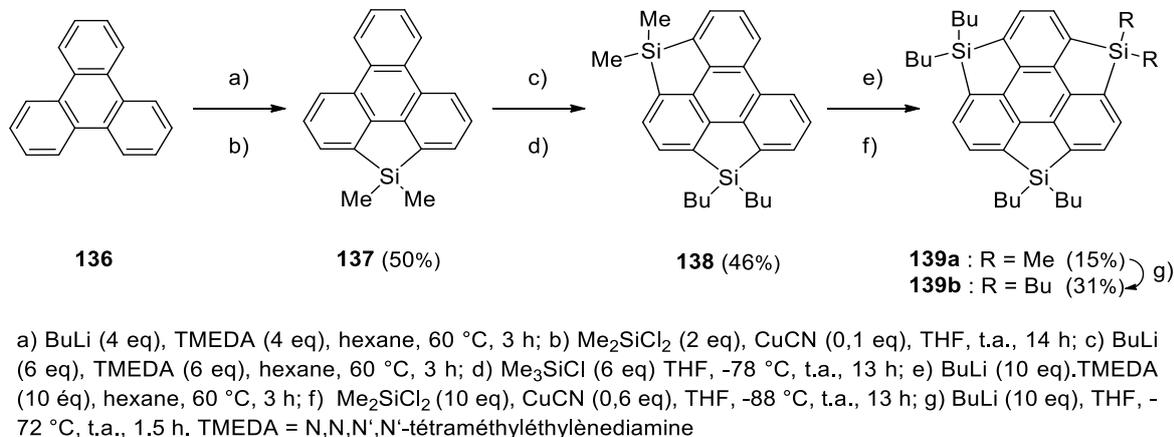
#### **Schéma 40: Synthèse du hexatributoxytrisilasumanène 132 par Kawashima *et al***<sup>94</sup>

Plus récemment, Xu, Tan *et al*<sup>95</sup> ont développé la synthèse de silasumanènes similaires à ceux décrits par Kawashima *et al*<sup>94b</sup> en utilisant cette fois-ci un intermédiaire silane et une réaction catalysée au rhodium (**Schéma 41**). Les groupements Si-H ont été insérés à partir d'une lithiation sur le 1,5,9-triodotriphénylène **133** puis une substitution nucléophile sur le  $\text{R}_2\text{SiHCl}$ . Ensuite  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  a été utilisé pour effectuer une réaction catalytique avec la formation des siloles permettant d'obtenir les composés **135a-b**. Il peut être noté que l'analogue avec des atomes de germaniums a pu être synthétisé par la même méthode de synthèse. Le passage d'un composé silylé à un composé germylé influe très peu sur les propriétés optiques ( $\lambda_{\text{abs}} = 270 \text{ nm}$  pour les deux composés et  $\lambda_{\text{em}} = 381 \text{ nm}$  pour **135a** contre  $363 \text{ nm}$  pour le composé germylé).



**Schéma 41: Synthèse des trisilasumanènes 135a-b par Xu, Tan et al.<sup>95</sup>**

Un autre exemple de synthèse de trisilasumanènes, obtenus à partir du triphénylène, a été décrit par Saito *et al.*<sup>96</sup> Le grand avantage de cette synthèse est le fait que le précurseur utilisé est la plateforme triphénylène **136**, elle est non-halogénée et commerciale facilitant ainsi la synthèse des trisilasumanènes **139a-b** (Schéma 42). De plus, les composés intermédiaires à savoir le monosilasumanène **137** et le disilasumanène **138** ont pu être isolés et caractérisés. Concernant les propriétés optiques, les insertions successives des atomes de siliciums ont conduit à un déplacement vers le rouge en émission, jusqu'à 376 nm pour le trisilasumanène. Ici encore, l'homologue germé a pu être synthétisé alors que cette méthode permet seulement l'introduction de deux hétéroatomes de Sn.<sup>97</sup> Comme précédemment, la modification des hétéroatomes a un faible impact sur les propriétés optiques.



**Schéma 42: Synthèse des trisilasumanènes 139a-b par Saito et al.<sup>96</sup>**

Néanmoins, cette méthode a permis la synthèse de sumanènes constitués de deux ou trois hétéroatomes différents. Saito *et al.*<sup>98</sup> ont décrit à partir du composé **140** (Schéma 43), avec un thiophène et deux groupements triméthylesilyles en alpha du soufre permettant de protéger ces positions qui seraient privilégiées lithiées. L'atome de silicium est dans un premier temps inséré (Composé **141**) puis enfin un troisième hétéroélément : soit le silicium (Composé **142a**), soit l'étain (Composé **142b**). Les auteurs n'ont pas décrit les propriétés optiques de ces composés.

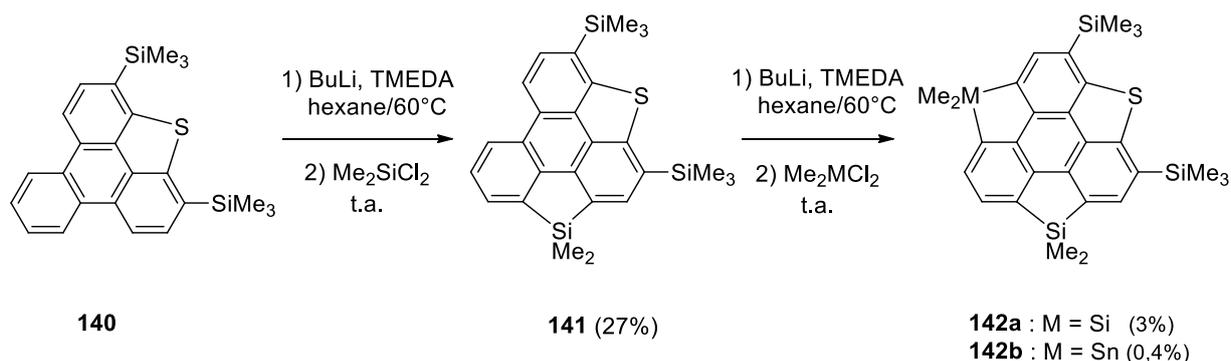


Schéma 43: Synthèse des silasumanènes **142a-b** par Saito et al<sup>98</sup>

### b. Silacirculènes

Iyoda, Nishinaga *et al* ont décrit la synthèse d'un [8]Circulène contenant des siloles.<sup>99</sup> Tout d'abord, une dilithiation sur le dibromobithiophène **143** suivi de l'ajout de Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> a conduit à la formation du dithiènesilole **144** (Schéma 44). Ensuite, une lithiation directe sur la position activée, sur le thiophène en α du soufre, suivie par l'ajout de CuCl<sub>2</sub> a permis d'obtenir le [8]circulène **145**. L'insertion du silicium conduit à obtenir une structure non plane (Figure 15, a). En suivant la même méthode, les auteurs ont également synthétisé l'homologue soufré qui lui est plan (Figure 15, b). Ce phénomène étant probablement dû au fait que les liaisons Si-C sont plus longues que les liaisons S-C. Cela montre l'importance de l'hétéroatome ajouté au sein des structures sur la géométrie de ces composés.

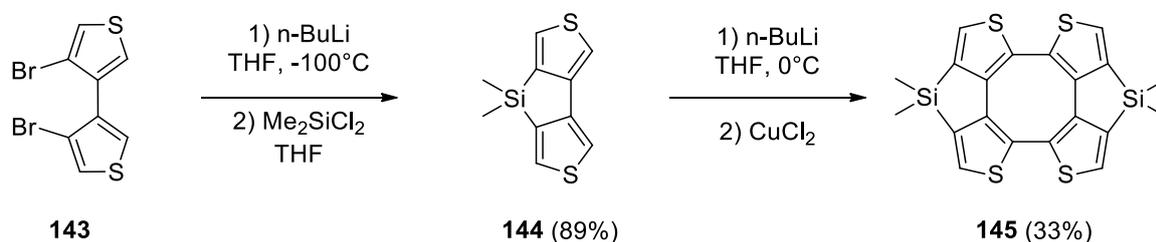


Schéma 44: Synthèse du [8]Circulène contenant des siloles **145** par Iyoda, Nishinaga et al<sup>99</sup>

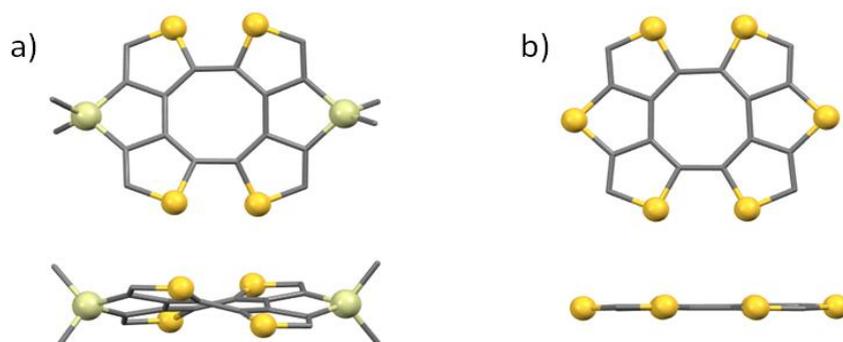
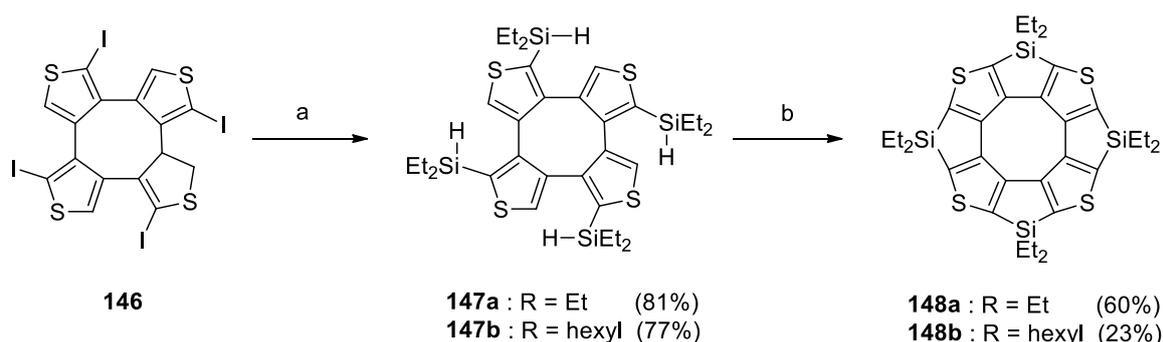


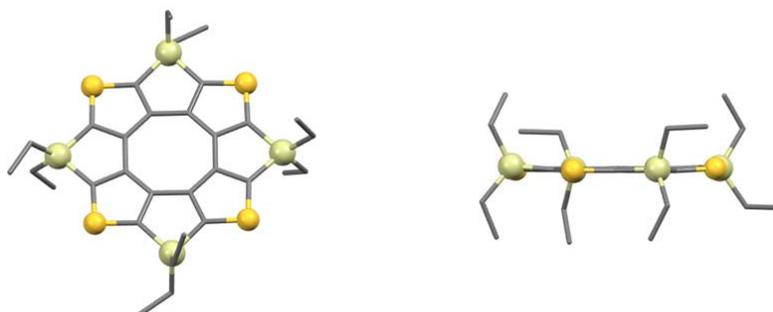
Figure 15 : Vue du dessus (haut) et vue latérale (bas) des structures cristallographiques du silatetrathia[8]-circulène **145** (a) et de l'hexathia[8]-circulène (b)

En 2017, Mikaye *et al* ont décrit la synthèse des premiers tétrasilatétrathia[8]-circulènes **148a-b** à partir du tétraiodotétrathiénylène **146** (Schéma 45).<sup>100</sup> Dans un premier temps, les groupements Si-H ont été ajoutés à l'aide d'une tétralithiation sur le composé **146** puis d'une substitution sur Et<sub>2</sub>SiHCl. Une réaction pallado-catalysée puis une réaction catalytique au rhodium permet la fermeture de cycle avec la formation des composés **148a-b**. Ce composé est totalement plan (Figure 16). En solution ce composé est fluorescent avec un maximum d'émission autour de 397 nm dans le toluène et avec un rendement quantique en solution de 1%. Il est toutefois intéressant de noter qu'à 77K, ce composé possède une émission déplacée vers le rouge autour de 548 nm, et avec un temps de vie plus long autour de 235 ms, caractéristique d'un phénomène de phosphorescence avec un rendement quantique similaire à celui de la fluorescence autour de 1%.



(a) Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> (8 eq), Pd(P-*t*-Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (20 mol%), Et<sub>3</sub>N (8 eq), THF, t.a., 48h  
 (b) [RhCl(cod)]<sub>2</sub> (15 mol%), dppf (45 mol%), toluène, 140°C, 24h.

**Schéma 45: Synthèse des tétrasilatétrathia[8]-circulènes 148a-b par Mikaye *et al***<sup>100</sup>

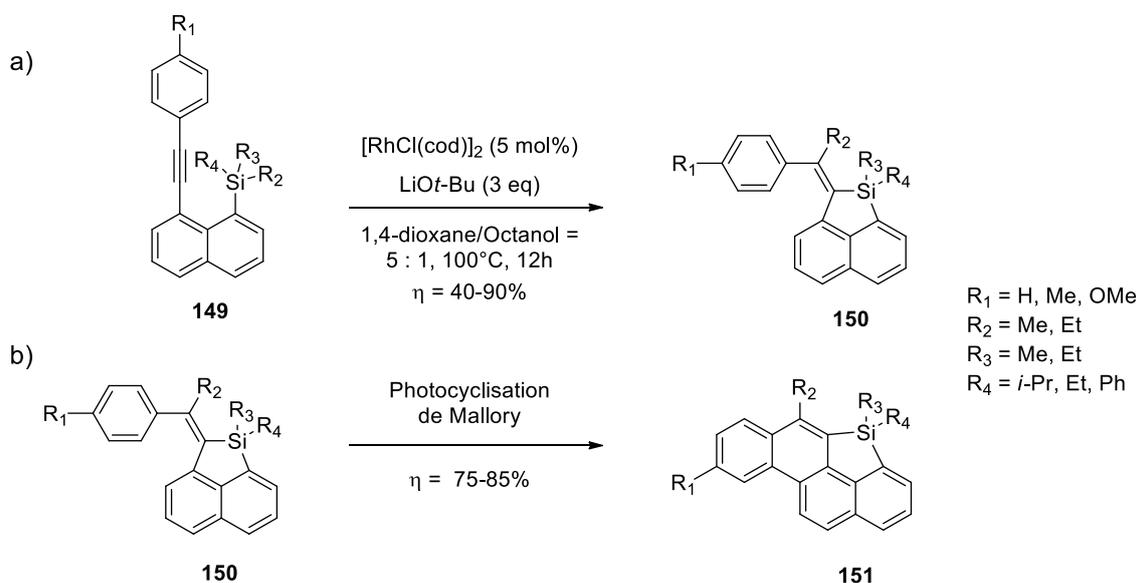


**Figure 16 : Vue du dessus (gauche) et vue latérale (droite) de la structure cristallographique du tétrasilatétrathia[8]-circulènes 148a**

### c. Naphtalénosiloles et chrysénosiloles

Xi *et al* ont récemment développé la synthèse de deux familles de naphtalénosiloles **150**<sup>101</sup> et de chrysénosiloles **151**.<sup>102</sup> Les naphtalénosiloles ont été synthétisés par une méthode catalytique utilisant le rhodium (I) (RhCl(cod))<sub>2</sub> comme catalyseur, le LiOt-Bu comme base et un mélange 1,4-dioxane/Octanol (5/1) comme solvants (Schéma 46). Cette méthode de synthèse a permis de modifier les groupements latéraux de ces composés, en utilisant différents groupements sur le phényle porté par l'alcyne mais aussi en modifiant les groupements portés par le silicium (Schéma 46, a), composés **150**). Une fois cette famille de naphtalénosiloles synthétisée, le même groupe a réalisé une photocyclisation de ces composés permettant alors d'obtenir la famille correspondante

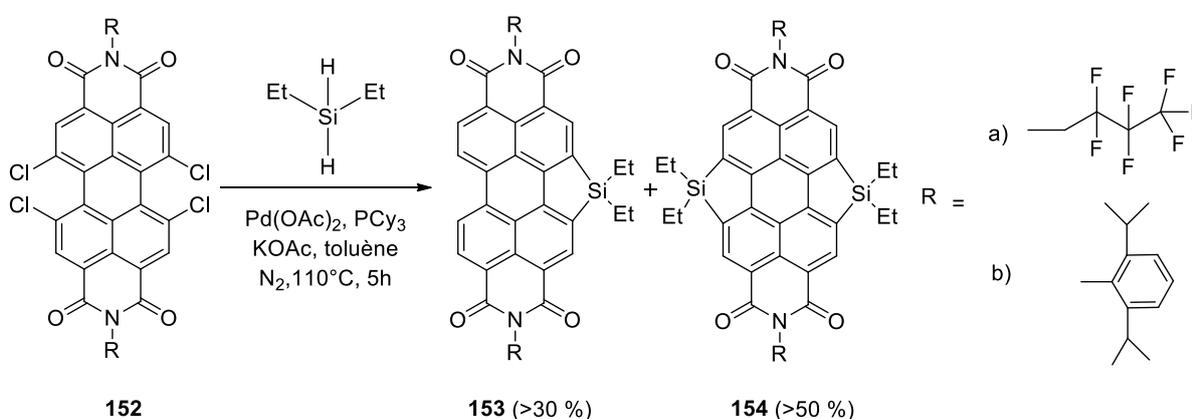
de chrysenosiloles (**Schéma 46, b**), composés **151**). Pour ces composés, seule l'absorption a été enregistrée avec des longueurs d'onde d'absorption maximales autour de 280 nm.



**Schéma 46: Synthèse des naphtalénosiloles (a) et des chrysenosiloles (b) par Xi et al <sup>102</sup>**

#### d. Silapérylènes

Jiang *et al* ont réalisé en 2017 la première fermeture de cycle avec un silicium sur une structure type pérylène diimide.<sup>103</sup> Le monosilapérylène **153** et le disilapérylène **154** ont pu tout deux être obtenus à travers une réaction catalysée au palladium permettant la formation de la liaison Si-C (**Schéma 47**). L'insertion d'un ou de deux siliciums en périphérie permet de sélectivement déplacer l'émission vers le rouge jusqu'à 23 nm pour le monosilapérylène diimide **153** ( $\lambda_{em} = 531$  nm) et jusqu'à 38 nm pour le disilapérylène diimide **154** ( $\lambda_{em} = 521$  à 558 nm). Ces composés ont tous de très bons rendements quantiques de fluorescence en solution compris entre 88% et 98%. Ces silapérylènes diimides sont plans et adoptent un packing colonnaire adapté à l'insertion dans un transistor (**Figure 17**). Finalement les auteurs ont décrit l'insertion des composés **153a** et **154a** dans un OFET réalisé à partir d'un monocristal. Ces dispositifs permettent d'obtenir un transport d'électrons avec une bonne mobilité autour de  $0,30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et un ratio on/off de  $1,3 \times 10^5$  pour **153a** et de  $0,10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et un ratio on/off de  $4,4 \times 10^4$  pour **154a**.



**Schéma 47: Synthèse du mono- et du disilapérylène 153a-b et 154a-b par Jiang et al <sup>103</sup>**

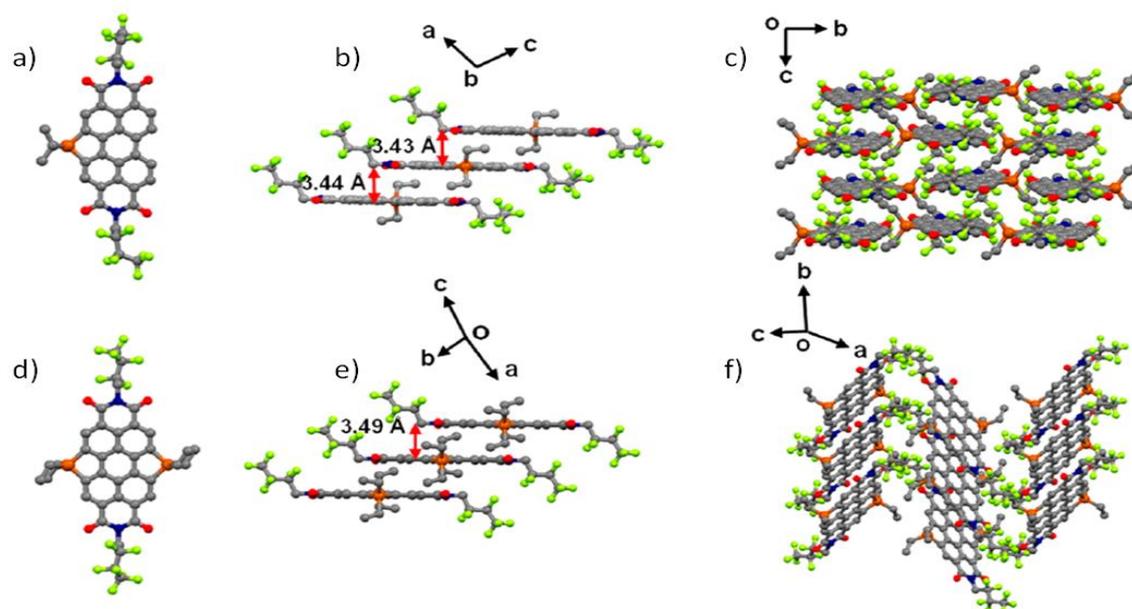


Figure 17 : Structures cristallographiques des composés **153a** (a) **154a** (d). Vue de côté de l'empilement moléculaire  $\pi$ - $\pi$  pour **153a** (b) et **154a** (e). Empilement glissé pour **153a** (c) et empilement chevonné pour **154a** (f)

### e. Siloles fusionnés à un pyrène

En 2019, Hissler, Nyulaszi, Bouit *et al* ont décrit une nouvelle voie de synthèse menant à l'obtention de deux benzosiloles fusionnés à un pyrène.<sup>54</sup> L'utilisation d'une réaction catalysée au Rhodium (I) avec le  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  a permis de réaliser une activation C-H menant aux siloles fusionnés avec un pyrène **156** et **157** (Schéma 48). Ces composés sont émissifs respectivement à 408 nm pour **156** et 406 nm pour **157** avec une différence notable pour les rendements quantiques en solution, 47% pour le composé **156** contre 4% pour le composé **157**. Les calculs théoriques montrent que les siloles inclus dans ces structures, comme attendu, sont non-aromatiques.

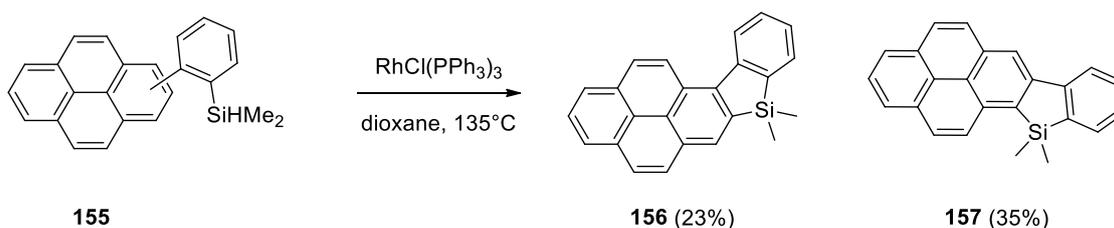
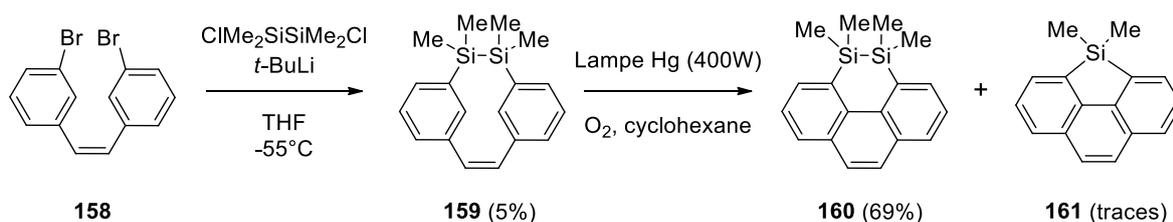


Schéma 48: Synthèse des benzosiloles fusionnés à un pyrène par Hissler, Nyulaszi, Bouit *et al*<sup>54</sup>

### 3. HAPs incorporant un ou plusieurs cycles silylés à 6 chaînons

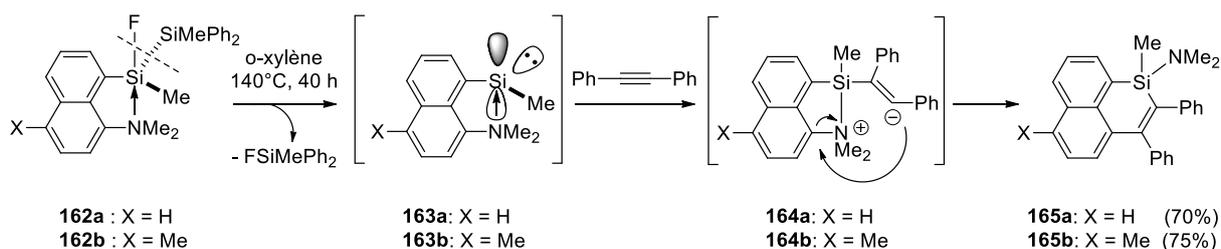
#### a. Silapyrènes

Nishiyama *et al* ont développé en 2006 la synthèse du 4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-4,5-disilapyrène **160** pontés par deux siliciums (**Schéma 49**).<sup>104</sup> Premièrement, une fermeture de cycle a été réalisée à partir du composé **158** en opérant une dilithiation puis une substitution nucléophile sur  $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$  menant à la formation du composé **159**. Enfin une photocyclisation en présence d'oxygène réalisée dans le cyclohexane et avec une lampe au mercure a permis d'obtenir le 4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-4,5-disilapyrène **160** avec un rendement de 69% avec comme sous-produit présent en trace le 4,4-diméthyl-4-silacyclopenta[def]phénanthrène **161**.



**Schéma 49: Synthèse du 4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-4,5-disilapyrène 161 par Nishiyama *et al***<sup>104</sup>

Toshimitsu, Tamao *et al* ont décrit en 2000 la synthèse et l'étude mécanistique des silaphénalènes **165a-b**.<sup>105</sup> Tout d'abord les fluorodisilanes pentacoordinés **162a-b** se dégradent thermiquement dans l'*o*-xylène chauffé à 140°C menant à la formation d'un intermédiaire **163a-b** stabilisé par une faible interaction  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  (**Schéma 50**). Ensuite le diphenylacétylène est attaqué par l'espèce silylée menant à l'intermédiaire zwitterionique **164a-b** avec une charge cationique portée par l'azote et une charge anionique portée par l'alcène. Enfin, la charge anionique permet de réaliser une substitution nucléophile aromatique avec la formation des silaphénalènes **165a-b** avec de bons rendements entre 70 et 75%.



**Schéma 50: Synthèse des silaphénalènes 165a-b par Toshimitsu, Tamao *et al***<sup>105</sup>

Et c'est en utilisant cette même méthode que Tamao *et al* ont décrit en 2003 la synthèse du disilapyrène **170**.<sup>106</sup> Pour cela, deux fluorodisilanes pentacoordinés ont été insérés sur le 1,5-diméthylaminonaphtalène (**Schéma 51**). Ensuite, le diphenylacétylène a été ajouté puis la réaction chauffée au reflux de l'*o*-xylène ce qui a permis d'obtenir le disilapyrène **168** avec les atomes de siliciums portant chacun un groupement méthyle et un groupement diméthylamine. Puis les groupements diméthylamines, portés par les siliciums, ont été substitués par des atomes de fluor grâce à l'ajout d'HF (Composé **169**). Enfin, l'ajout de MeLi a permis d'obtenir le disilapyrène **170** avec deux groupements méthyles portés par les siliciums. Ce composé est émissif en solution avec une longueur d'émission maximale autour de 440 nm et un rendement quantique autour de 1%.

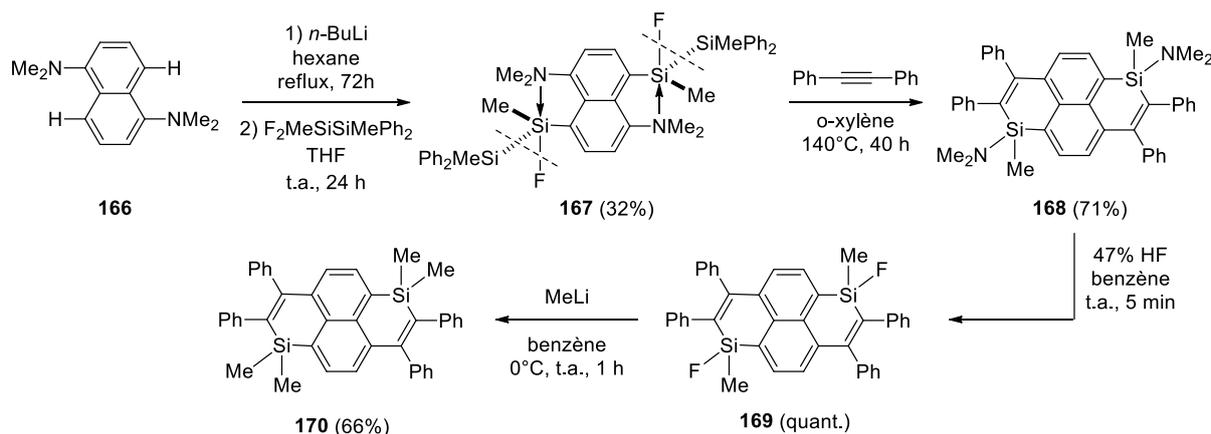


Schéma 51: Synthèse du 1,6-disilapyrène 170 par Tamao et al <sup>106</sup>

### b. Silaphénalènes et leurs analogues

Fukuzawa, Tokoro *et al* ont développé en 2015 une méthode catalytique au ruthénium avec  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)_3]$  permettant de synthétiser des silaphénalènes similaires.<sup>107</sup> Cette méthode permet de facilement modifier les groupements portés par le silicium avec des rendements compris entre 39% et 99% (Composés **172a-d**), le meilleur rendement étant pour le composé avec les groupements phényles portés par le silicium **172d** (Schéma 52). Par la suite les auteurs ont également modifié les groupements latéraux du silaphénalène en utilisant différents alcynes (Composés **173a-d**). Cette réaction possède donc une grande tolérance aux groupements fonctionnels menant à de bons rendements compris entre 75% et 99%.

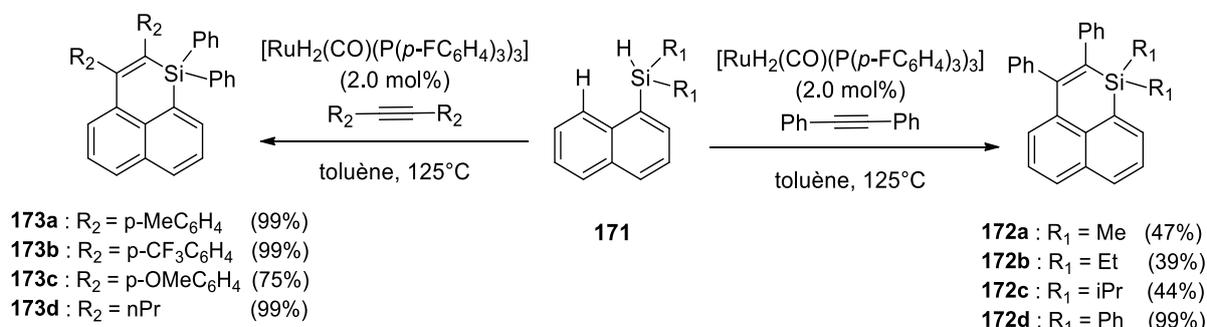
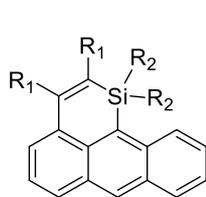
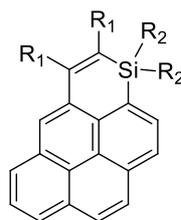


Schéma 52 : Synthèse des silaphénalènes 172a-d et 173a-d par Fukuzawa, Tokoro et al <sup>107</sup>

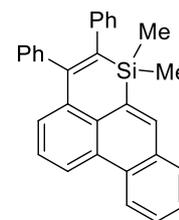
Par la suite Oyama et Tokoro ont élargi cette famille de composés par l'élongation de leur système  $\pi$ -conjugué (Schéma 53).<sup>108</sup> La même méthode de catalyse au ruthénium a été utilisée, avec cette fois-ci le  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  et en utilisant des plateformes initiales plus étendues, ici l'anthracène, le pyrène et le phénanthrène. Finalement, les disilines  $\pi$ -étendus **174-176** ont été obtenus avec de bons rendements compris entre 50% et 84%. Tous ces composés sont émissifs en solution et à l'état solide avec des rendements quantiques en solution dans le chloroforme compris entre 16% et 42% et des rendements quantiques solides compris entre 14% et 37%.



**174a** : R<sub>1</sub> = Ph; R<sub>2</sub> = Me (71%)  
**174b** : R<sub>1</sub> = Ph; R<sub>2</sub> = Et (84%)  
**174c** : R<sub>1</sub> = nBu; R<sub>2</sub> = Ph (70%)  
**174d** : R<sub>1</sub> = *p*-iPrOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sub>2</sub> = Me (69%)  
**174e** : R<sub>1</sub> = *p*-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sub>2</sub> = Me (72%)



**175a** : R<sub>1</sub> = Ph; R<sub>2</sub> = Me (71%)  
**175b** : R<sub>1</sub> = nBu; R<sub>2</sub> = Ph (84%)

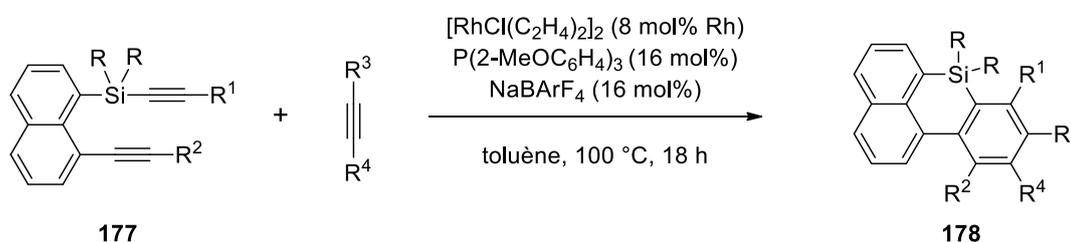


**176** (50%)

**Schéma 53: Synthèse des silaphénalènes 174-176 par Oyama et Tokoro** <sup>108</sup>

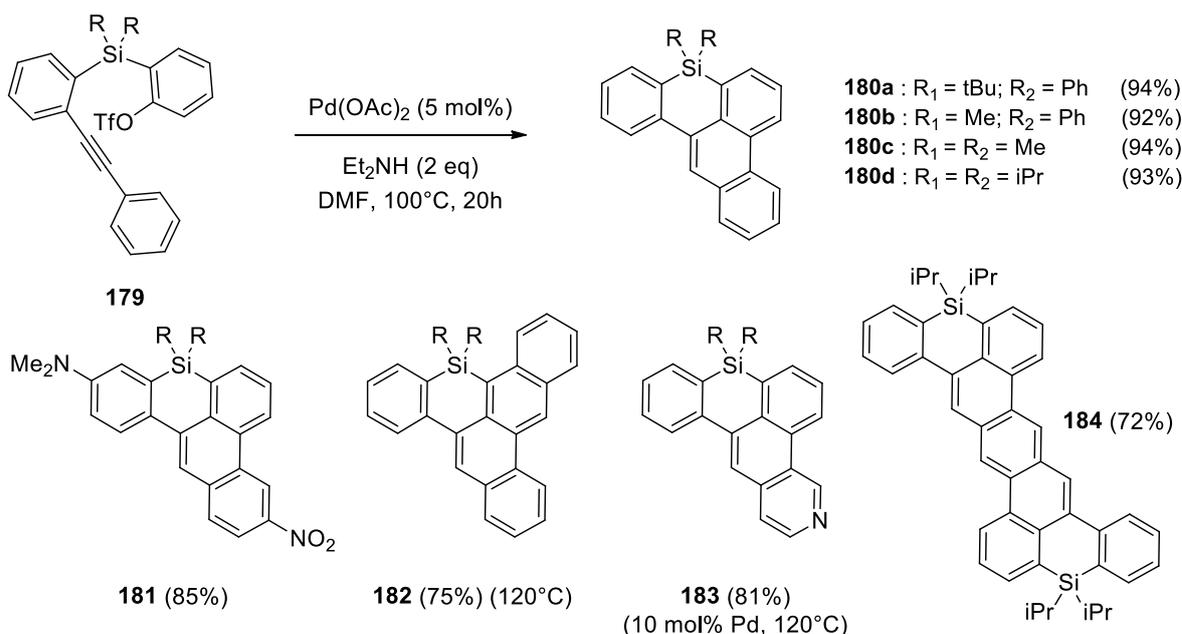
Récemment Shintani *et al* ont décrit deux nouvelles méthodes catalytiques permettant de synthétiser de nouveaux HAPs contenant un à deux cycles à 6 chaînons incorporant un atome de silicium.

La première méthode est une réaction catalytique au rhodium [RhCl(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.<sup>109</sup> Ici, le rhodium a permis de catalyser une réaction de cycloaddition [2+2+2] à partir de l'alkynyl(8-alkynyl-1-naphthyl)silanes **177** et d'un alcyne (**Schéma 54**) menant à la formation des silines **178**. Cette réaction offre de nombreuses voies de diversification des composés, en modifiant les groupements sur le silicium mais aussi en modifiant les groupements portés par les différents alcynes. De bons rendements ont ainsi pu être obtenus, globalement supérieurs à 90%. Ces composés sont émissifs en solution avec des rendements quantiques compris entre 1% et 13% et le sont encore plus à l'état solide avec des rendements quantiques compris entre 7% et 20%.



**Schéma 54: Synthèse des silaphénalènes 178 par Shintani et al** <sup>109</sup>

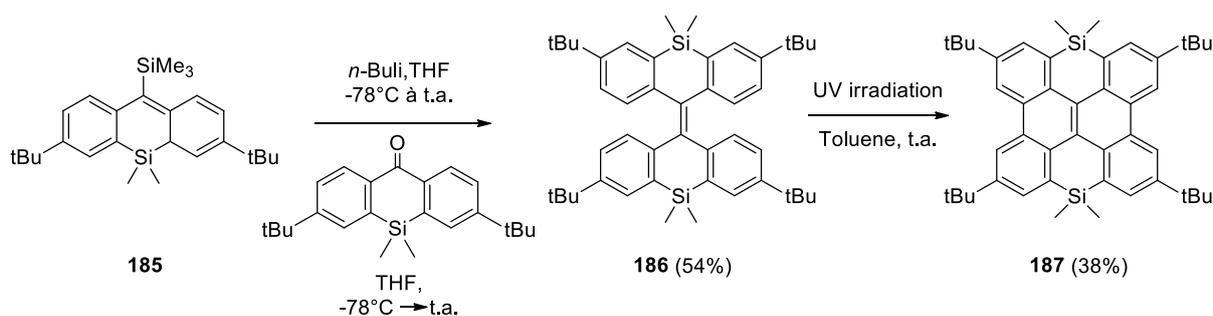
La seconde méthode a permis la synthèse de composés similaires mais cette fois-ci avec une méthode catalytique au Palladium (Pd(OAc)<sub>2</sub>).<sup>110</sup> Cette réaction a été réalisée à travers un couplage C-H/C-H associé à une migration 1,4 du palladium et de la stéréoisomérisation concomitante de l'alcène (**Schéma 55**). Différentes modifications ont été réalisées notamment sur le silicium en modifiant les groupements portés par l'hétéroatome (**Schéma 55**, composé **180a-d**). Les auteurs ont également apporté des modifications structurales en ajoutant des cycles aromatiques (Composé **182** et **184**) ou bien en synthétisant un système push-pull avec un groupement donneur (-NMe<sub>2</sub>) et un groupement accepteur (NO<sub>2</sub>) (Composé **181**). Ils ont également inséré une pyridine (Composé **183**). Tous ces composés sont émissifs et les modifications périphériques et structurales permettent de balayer la gamme spectrale de 350 nm à 600 nm en émission.



**Schéma 55: Synthèse des silaphénalènes 180-184 par Shintani et al <sup>110</sup>**

### c. Silabisanthènes

En 2015, Wagner *et al* ont développé une nouvelle méthode pour la synthèse en deux étapes de composés HAPs, contenant un ou plusieurs atomes de silicium (**Schéma 56**).<sup>111</sup> La première étape est une lithiation suivie d'une condensation permettant de coupler deux silines. Ensuite une photocyclisation a été réalisée afin d'obtenir le disilabisanthène **187**. Ce disilabisanthène est un intermédiaire pour la préparation de l'analogue boré. Le maximum d'absorption de ce composé est de 361 nm et le composé est émissif dans le bleu ( $\lambda_{\text{max}} = 408$  nm) avec un rendement quantique en solution de 70%.



**Schéma 56: Synthèse du disilabisanthène 187 par Wagner et al <sup>111</sup>**

En utilisant une méthode similaire, Wagner *et al* ont synthétisé un bisanthène dihéteroatomique avec un atome d'oxygène et un atome de silicium (**Schéma 57**, composé **189**).<sup>112</sup> Cette fois-ci, la lithiation puis la condensation ont été réalisés à t.a. Enfin la photocyclisation en présence de diiode et de l'oxyde de propylène a permis d'obtenir l'oxosilabisanthène **189** avec un bon rendement de 63%. Ici encore, ce composé a été utilisé comme un intermédiaire afin d'obtenir le composé analogue boré. Ce bisanthène est aussi émissif en solution autour de 408 nm. Le remplacement d'un atome de silicium par un atome d'oxygène n'impacte donc pas les propriétés de ces composés.

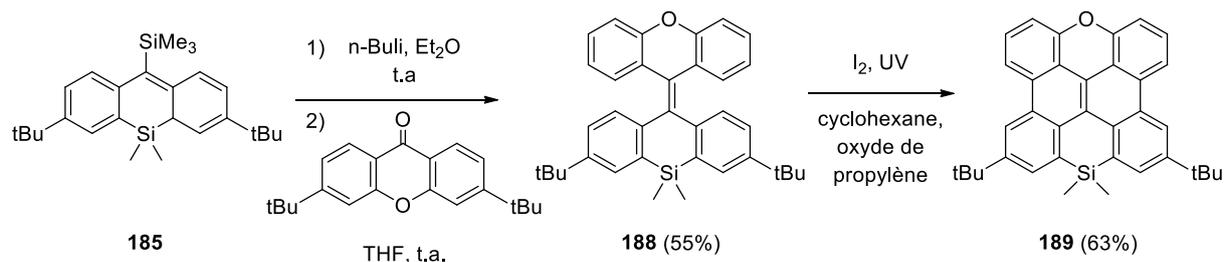


Schéma 57: Synthèse de l'oxosilabisanthène 189 par Wagner et al <sup>112</sup>

Sibata *et al* ont décrit en 2019 la synthèse d'HAPs incorporant un cycle à 5 et un cycle à 6 chaînons incorporant chacun un atome de silicium (Schéma 58).<sup>113</sup> Pour cela, les auteurs ont utilisé la 1,4-bis(2-(diméthyl-(2-aryl)éthynyl)-silyl)phényl)buta-1,3-diène **190**. A l'aide d'un traitement thermique dans le propionitrile, deux réactions intramoléculaires consécutives de déhydro-Diels-Alder (DDA) ont pu être réalisées. Une première, une hexadéshydro-Diels-Alder (HDDA) a permis la formation de l'intermédiaire aryne **191**, puis une seconde, une tétradéshydro-Diels-Alder (TDDA), a permis d'obtenir les composés finaux **192a-c**. Ces composés ont pu être modifiés en diversifiant les groupements aryles portés par les alcynes initiaux et en obtenant des rendements compris entre 51 et 81%. Les modifications aryliques n'ont pas d'influence sur les propriétés optiques avec des longueurs d'onde d'absorption maximales comprise entre 376 et 383 nm et des longueurs d'onde d'émissions maximales comprises entre 458 et 463 nm ( $\phi = 14$ -15%). Ces composés sont également émissifs à l'état solide ( $\phi = 16$ -22%).

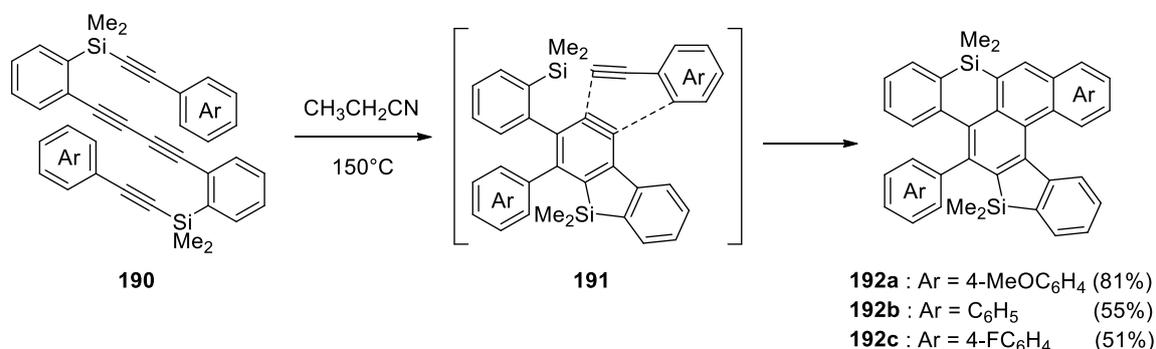


Schéma 58 : Synthèse des composés 192a-c par Sibata et al <sup>113</sup>

En réalisant la réaction à plus haute concentration, les auteurs sont parvenus à préparer le composé **194** constitué de quatre hétérocycles silylés, deux à 5 chaînons et deux à 6 chaînons, et d'un cycle central à huit chaînons (Schéma 59). La première étape reste inchangée avec une hexadéshydro-Diels-Alder. La deuxième étape fait quant à elle intervenir deux aryènes avec une cycloaddition [2+2+2+2] menant au composé final **194** avec une structure en selle de cheval. Les auteurs n'ont pas décrit les propriétés optiques de ce composé.

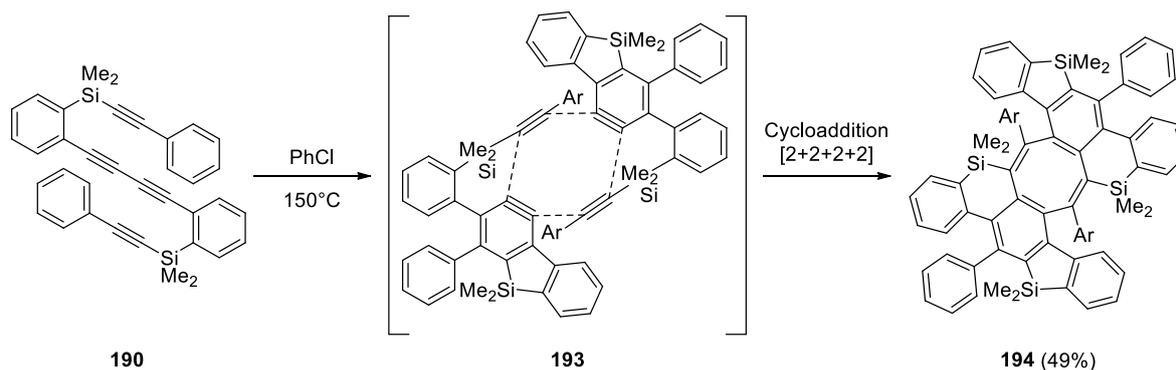
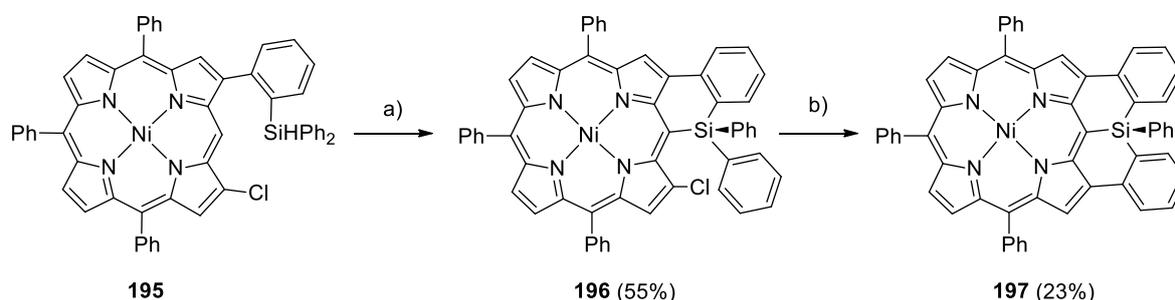


Schéma 59 : Synthèse du composé 194 par Sibata et al <sup>113</sup>

#### d. Atome de Silicium interne à la structure

Osuka, Kim, Yorimitsu *et al* ont décrit en 2016 la synthèse d'un triphénylsilane fusionné à une porphyrine-Ni<sup>II</sup> dans laquelle le silicium est interne à la structure avec trois liaisons de l'hétéroatome incorporées dans le squelette (Schéma 60).<sup>114</sup> Le composé **195** a préalablement été obtenu à partir d'un couplage de Negishi avec la 2-chloro-18-iodoporphyrine et le réactif zincique correspondant. Ensuite, une réaction de Friedel-Crafts a mené à la formation du premier cycle à 6 chaînons incorporant un atome de silicium (Composé **196**). Enfin une activation C-H catalysée au Pd(OAc)<sub>2</sub> a permis la formation du second cycle à 6 chaînons menant à la porphyrine-Ni<sup>II</sup> **197** avec un rendement de 23%. Ce composé possède un maximum d'absorption à 601 nm et n'est pas émissif.

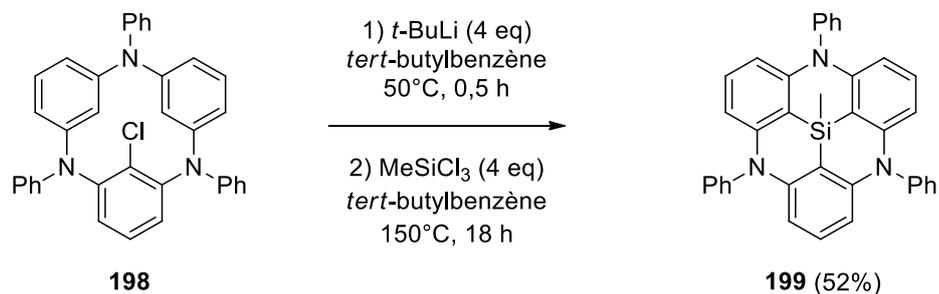


- (a)  $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (1,1 eq), 2,6-lutidine (3 eq),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 1 nuit  
 (b)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (20 mol%),  $\text{PCy}_3\text{HBF}_4$  (40 mol%),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (5 eq), toluène, reflux, 1 nuit

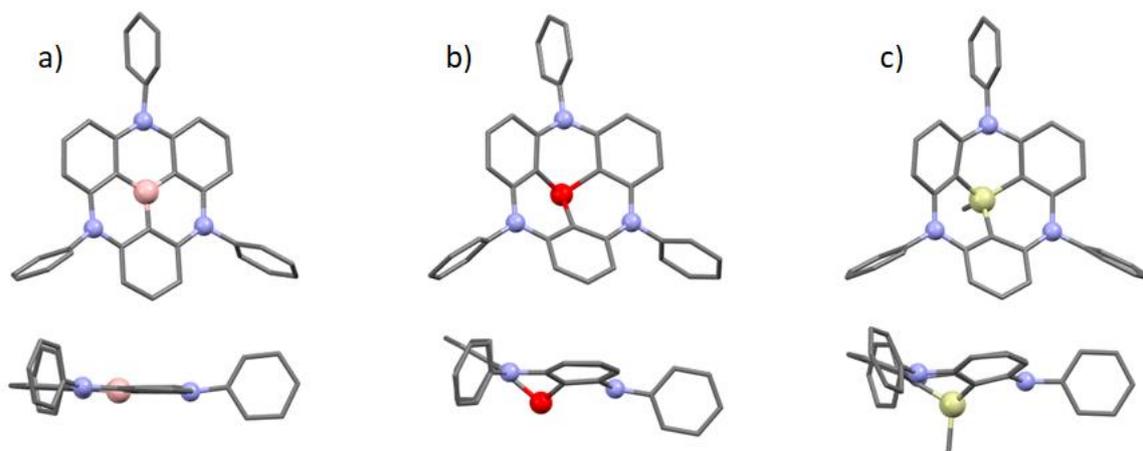
Schéma 60: Synthèse d'un triphénylsilane fusionné à une porphyrine-Ni<sup>II</sup> 197 par Osuka, Kim, Yorimitsu et al <sup>114</sup>

En 2017, Hatakeyama *et al*, ont complété la famille des 4,8,12-triazaangulènes hétéroatomiques (B, P, P=S, P=O, Si-Me) en synthétisant le triazaangulène avec un atome de silicium en son centre (Schéma 61).<sup>115</sup> Pour cela, le groupement silylé a été inséré par une lithiation suivie d'une substitution nucléophile sur  $\text{MeSiCl}_3$ . Enfin, la réaction a été chauffée à 150°C afin de réaliser une réaction de sila Friedel-Craft permettant d'obtenir le sila-4,8,12-triazatriangulène **199** avec un atome de silicium interne à la structure et avec trois liaisons incorporées dans le squelette. Ce composé possède une bande d'absorption correspondant à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  avec un maximum d'absorption autour de 335 nm et est émissif ( $\lambda_{\text{em}} = 383$  nm) soit des propriétés similaires à l'analogue phosphoré **201** ( $\lambda_{\text{abs}} = 336$  nm en absorption et  $\lambda_{\text{em}} = 383$  nm en émission) et différent de l'analogue boré **200** ( $\lambda_{\text{abs}} = 385$  nm et  $\lambda_{\text{em}} = 390$  nm). Structuralement, la même observation peut être

faite puisque que les composés phosphorés et silylés adoptent une structure concave alors que le composé boré est totalement plan (**Figure 18**).



**Schéma 61: Synthèse du sila-4,8,12-triazaangulènetriangulène 199 par Hatakeyama et al <sup>115</sup>**



**Figure 18 : Vue de face (haut) et vue latérale (bas) des structures cristallographiques du bora-4,8,12-triazaangulènetriangulène 201 (a) du phospho-4,8,12-triazaangulènetriangulène 200 (b) et du sila-4,8,12-triazaangulènetriangulène 199**

Cette partie met en lumière les travaux menant à la synthèse d'HAPs incorporant des hétérocycles silylés. Comme pour le phosphore, les recherches se sont principalement portées sur l'insertion de cycles à 5 et à 6 chaînons incorporant un atome de silicium. Ces différents composés ont été synthétisés à travers des fermetures de cycles par lithiation puis substitution sur des chlorosilanes mais aussi par des arylations directes au palladium (II) ou au rhodium (I), des Sila-Friedel-Crafts, des réactions de déhydro-Diels-Alder, de photocyclisation ou encore de cycloaddition. L'insertion des atomes de silicium permet de modifier les propriétés optoélectroniques de ces composés et a aussi un fort impacte sur la géométrie des composés. Au final, les propriétés optoélectroniques de ces composés sont adaptées à leur insertion dans des dispositifs mais seule la réalisation d'un OFET a été décrite avec le monosilapérylène **153a** et le disilapérylène **154a**. Ces composés, leurs synthèses et leurs applications ont donc un grand intérêt.

## V. Conclusions et ouverture sur la thèse

Depuis le début des années 2000, la synthèse de nouveaux hydrocarbures aromatiques polycycliques a pris un nouvel essor. Ces composés sont apparus comme des matériaux à haut potentiel pouvant être insérés dans des dispositifs optoélectroniques (OLEDs, OPVs, OFETs). Les modifications structurales ainsi que l'ajout d'hétéroatomes (B, N, O, Si, P, S) permettent de significativement modifier les propriétés de ces composés aussi bien au niveau de l'écart HO-BV qu'au niveau de l'assemblage supramoléculaire. Malgré cela, la synthèse de ces hétéronanographènes reste un vrai défi synthétique, notamment ceux incorporant des atomes de phosphore et de silicium.

Durant ma thèse, je me suis donc attelé à développer de nouvelles familles d'HAPs incorporant des hétérocycles phosphorés et silylés avec des cycles de tailles variable (5, 6, 7, 8 et 9 chaînons).

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres :

**Chapitre I** : Ce chapitre est axé sur la synthèse d'une nouvelle famille de HAPs incorporant un cycle à sept chaînons avec un atome de phosphore (phosphépine). L'insertion dans un HAP de ce type de cycle phosphoré, avec des points d'ortho et de périfusion, n'a jamais été décrite auparavant. Il sera donc intéressant d'en étudier l'impact sur la structure et sur les propriétés optiques. L'insertion d'hétéroatomes du groupe 14 y est aussi étudiée.

**Chapitre II** : Afin de créer de nouveaux hétérocycles incorporant des atomes de phosphores, deux méthodes de synthèses différentes ont été réalisées sur les mêmes précurseurs. Ces deux méthodes de synthèses permettent d'activer la position en ortho du phosphore menant ainsi à la formation de cycles à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore ainsi que la synthèse d'une nouvelle famille d'hétéronines (cycle à 9 chaînons) incorporant un atome de phosphore, un atome d'oxygène et deux atomes de siliciums.

**Chapitre III** : La synthèse d'HAPs dihéroatomiques avec deux cycles à 6 chaînons incorporant un hétéroatome a été étudiée. Une première famille de bisphosphonium a été synthétisée. Cette famille, à l'image du viologène, possède trois états d'oxydo-réductions stables. Afin d'étudier l'impact de la nature de l'hétéroatome sur les propriétés optoélectroniques, les analogues silylés ont été synthétisés.

**Chapitre IV** : Dans ce dernier chapitre, une nouvelle réaction pallado-catalysée a été développée. Cette réaction fait intervenir un ylure de phosphore comme nucléophile permettant de réaliser une cyclisation intramoléculaire. Grâce à cette méthode, des cycles à 5 et à 6 chaînons incorporant une double liaison P=C intracyclique ont pu être synthétisés.

## VI. Références

- 1) (a) G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.*, 1998, **70**, 143–216. (b) F. S. Ehrenhauser, *Polycycl. Aromat. Comp.*, 2015, **35**, 161–176.
- 2) (a) H. I. Abdel-Shafy, M. S. M. Mansour, *Egypt. J. Pet.*, 2016, **25**, 107–123. (b) A. K. Haritash, C. P. Kaushik, *J. Hazard*, 2009, **169**, 1–15. (c) Z. Wang, C. Yang, J. L. Parrott, R. A. Frank, Z. Yang, C. E. Brown, B. P. Hollebone, M. Landriault, B. Fieldhouse, Y. Liu, G. Zhang, L. M. Hewitt, *J. Hazard*, 2014, **271**, 166–177.
- 3) A. Leger; J. L. Puget, *Astronomy and Astrophysics* (ISSN 0004-6361), vol. 137, n° 1, août 1984, p. L5-L8.
- 4) R. D. Welham, *J. Soc. Dye. Colour.*, 1963, **79**, 146–152.
- 5) (a) A. Laurent, *Ann. Chim. Phys.*, 1837, **66**, 136. (b) H.-G. Franck, *Ind. Eng. Chem.*, 1963, **55**, 38–44. (c) L. Schmidt-Mende, *Science*, 2001, **293**, 1119–1122.
- 6) (a) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, 2007, **6**, 183–191. (b) F. Schwierz, *Nature Nanotech.*, 2010, **5**, 487–496.
- 7) K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 739–744.
- 8) L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 7640–7654.
- 9) R. Scholl, C. Seer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1912, **394**, 111.
- 10) E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.*, 1958, **0**, 1861.
- 11) E. Clar, J. F. Stephen, *Tetrahedron*, 1965, **21**, 467–470.
- 12) P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 510–513.
- 13) M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 9900–9930.
- 14) S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7390–7394.
- 15) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, L. C. Lindquist, M. L. Savitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4361–4362.
- 16) R. W. Miller, A. K. Duncan, S. T. Schneebeli, D. L. Gray, A. C. Whalley, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 3705–3711.
- 17) (a) K. Mochida, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 10716–10719. (b) M. Shibata, H. Ito, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 2196–2205.
- 18) J. Wu, Y. Gu, X. Wu, T. Y. Gopalakrishna, H. Phan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 6541–6545.
- 19) B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 9004–9006.

- 20) (a) H. M. Duong, M. Bendikov, D. Steiger, Q. Zhang, G. Sonmez, J. Yamada, F. Wudl, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 4433–4436. (b) D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 1555–1557.
- 21) M. Treier, C. A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 61–67.
- 22) J. Liu, B.-W. Li, Y.-Z. Tan, A. Giannakopoulos, C. Sanchez-Sanchez, D. Beljonne, P. Ruffieux, R. Fasel, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 6097–6103.
- 23) M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, Eds., in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2.1.0., 2009. (Composés polycycliques dans lesquels un cycle contient deux, et seulement deux, atomes en commun avec chacun des deux ou plusieurs cycles d'une série de cycles contigus. Ces composés ont n faces communes et moins de 2n atomes communs)
- 24) (a) A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6616–6643. (b) M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 3479–3716.
- 25) X. Wang, G. Sun, P. Routh, D.-H. Kim, W. Huang, P. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7067–7098.
- 26) K. Matsuo, S. Saito, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12580–12583.
- 27) E. von Grotthuss, A. John, T. Kaese, M. Wagner, *Asian J. Org. Chem.*, 2018, **7**, 37–53.
- 28) A. Shuto, T. Kushida, T. Fukushima, H. Kaji, S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, 2013, **15**, 6234–6237.
- 29) F. Miyamoto, S. Nakatsuka, K. Yamada, K. Nakayama, T. Hatakeyama, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 6158–6161.
- 30) X. Wang, G. Sun, P. Routh, D.-H. Kim, W. Huang, P. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7067–7098.
- 31) M. Takase, V. Enkelmann, D. Sebastiani, M. Baumgarten, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 5524–5527.
- 32) M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, T. Nishinaga, H. Benten, K. Yoza, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 8031–8040.
- 33) S. M. Draper, D. J. Gregg, E. R. Schofield, W. R. Browne, M. Duati, J. G. Vos, P. Passaniti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8694–8701.
- 34) A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6616–6643.
- 35) O. Gidron, M. Bendikov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 2546–2555.
- 36) (a) J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 173–206. (b) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 1141–1276.
- 37) L. Đorđević, C. Valentini, N. Demitri, C. Mézière, M. Allain, M. Sallé, A. Folli, D. Murphy, S. Mañas-Valero, E. Coronado, D. Bonifazi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 4106–4114.

- 38) K. Yu. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7367–7370.
- 39) A. Dadvand, F. Cicoira, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, R. M. Osuna, F. Rosei, V. G. Nenajdenko, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.*, 2008, **42**, 5354–5356.
- 40) (a) C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, T. K. Reenberg, P. Hammershøj, Jørn. B. Christensen, J. W. Stouwdam, M. Pittelkow, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 13030–13034. (b) K. B. Ivaniuk, G. V. Baryshnikov, P. Y. Stakhira, S. K. Pedersen, M. Pittelkow, A. Lazauskas, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, B. F. Minaev, H. Ågren, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 4123–4128.
- 41) (a) T. Baumgartner, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1613–1622. (b) M. P. Duffy, W. Delaunay, P.-A. Bouit, M. Hissler, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5296–5310.
- 42) F. Mathey, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 429–453.
- 43) E. Regulska, C. Romero-Nieto, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 10344–10359.
- 44) (a) 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. (b) G. Pfeifer, F. Chahdoura, M. Papke, M. Weber, R. Szűcs, B. Geffroy, D. Tondelier, L. Nyulászi, M. Hissler, C. Müller, *Chem. Eur. J.*, 2020, chem.202000932.
- 45) (a) C. Romero-Nieto, A. López-Andarias, C. Egler-Lucas, F. Gebert, J.-P. Neus, O. Pilgram, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 15872–15875. P. Hindenberg, J. Zimmermann, G. Hernandez-Sosa, C. Romero-Nieto, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 7503–7508.
- 46) (a) J. Lee, N. Aizawa, T. Yasuda, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 3578–3583. (b) W. Ye, X. Li, B. Ding, C. Wang, M. Shrestha, X. Ma, Y. Chen, H. Tian, *J. Org. Chem.*, 2020, **85**, 3879–3886.
- 47) D. Hanifi, A. Pun, Y. Liu, *Chem. Asian J.*, 2012, **7**, 2615–2620.
- 48) K. Nakano, H. Oyama, Y. Nishimura, S. Nakasako, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 695–699.
- 49) K. Yavari, W. Delaunay, N. De Rycke, T. Reynaldo, P. Aillard, M. Srebro-Hooper, V. Y. Chang, G. Muller, D. Tondelier, B. Geffroy, A. Voituriez, A. Marinetti, M. Hissler, J. Crassous, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 5303–5310.
- 50) P.-A. Bouit, A. Escande, R. Szűcs, D. Szieberth, C. Lescop, L. Nyulászi, M. Hissler, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6524–6527.
- 51) F. Riobé, R. Szűcs, C. Lescop, R. Réau, L. Nyulászi, P.-A. Bouit, M. Hissler, *Organometallics*, 2017, **36**, 2502–2511.
- 52) 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.
- 53) D. Wu, L. Chen, S. Ma, H. Luo, J. Cao, R. Chen, Z. Duan, F. Mathey, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 4103–4106.
- 54) A. Mocanu, R. Szűcs, E. Caytan, T. Roisnel, V. Dorcet, P.-A. Bouit, L. Nyulászi, M. Hissler, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 957–962.

- 55) L. Qiu, W. Hu, D. Wu, Z. Duan, F. Mathey, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 7821–7824.
- 56) S. Furukawa, Y. Suda, J. Kobayashi, T. Kawashima, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi, M. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 5787–5792.
- 57) S. Wang, C. Yan, J. Shang, W. Wang, C. Yuan, H.-L. Zhang, X. Shao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 3819–3823.
- 58) S. Wang, C. Yan, J. Shang, W. Wang, C. Yuan, H.-L. Zhang, X. Shao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 3819–3823.
- 59) Y. Suda, S. Furukawa, M. Saito, *Chem. Lett.*, 2020, **49**, 419–422
- 60) B. Szyszko, A. Białońska, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 4932–4936.
- 61) P. Hindenberg, A. López-Andarias, F. Rominger, A. de Cózar, C. Romero-Nieto, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 13919–13928.
- 62) E. Si, P. Zhao, L. Wang, Z. Duan, F. Mathey, *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, **6**, 697–701.
- 63) P. Hindenberg, M. Busch, A. Paul, M. Bernhardt, P. Gemessy, F. Rominger, C. Romero-Nieto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **130**, 15377–15381.
- 64) P. Hindenberg, F. Rominger, C. Romero-Nieto, *Chem. Eur. J.*, 2019, 13146–13151
- 65) S. Nieto, P. Metola, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, *Organometallics*, 2008, **27**, 3608–3610.
- 66) A. Belyaev, Y. Chen, Z. Liu, P. Hindenberg, C. Wu, P. Chou, C. Romero-Nieto, I. O. Koshevoy, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 6332–6341.
- 67) H. Cheng, X. Wang, L. Chang, Y. Chen, L. Chu, Z. Zuo, *Sci. Bull.*, 2019, **64**, 1896–1901.
- 68) A. Belyaev, Y.-T. Chen, S.-H. Su, Y.-J. Tseng, A. J. Karttunen, S. P. Tunik, P.-T. Chou, I. O. Koshevoy, *Chem. Comm.*, 2017, **53**, 10954–10957.
- 69) H. Kawai, W. J. Wolf, A. G. DiPasquale, M. S. Winston, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 587–593.
- 70) Q. Ge, J. Zong, B. Li, B. Wang, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 6670–6673.
- 71) L. Qiu, W. Hu, D. Wu, Z. Duan, F. Mathey, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 7821–7824.
- 72) (a) C.-L. Deng, J. P. Bard, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, M. M. Haley, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 6427–6431. (b) J. P. Bard, J. L. Mancuso, C.-L. Deng, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, M. M. Haley, *Supramol. Chem.*, 2020, **32**, 49–55.
- 73) A. Kumar, K. G. Thorat, A. Sinha, R. J. Butcher, M. Ravikanth, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 9067–9074.
- 74) T. Higashino, A. Osuka, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 103–107.
- 75) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, M. Nakamura, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 2130–2133.

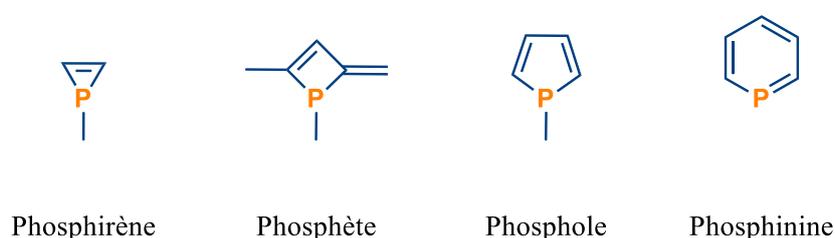
- 76) S. Hashimoto, S. Nakatsuka, M. Nakamura, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 14074–14076.
- 77) K. Fujimoto, Y. Kasuga, N. Fukui, A. Osuka, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 6741–6745.
- 78) K. Fujimoto, A. Osuka, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 8231–8239.
- 79) F. C. Krebs, P. S. Larsen, J. Larsen, C. S. Jacobsen, C. Boutton, N. Thorup, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1208–1216.
- 80) M. Yamamura, T. Hasegawa, T. Nabeshima, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 816–819.
- 81) S. Nakatsuka, H. Gotoh, K. Kinoshita, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 5087–5090.
- 82) D. Hellwinkel, A. Wiel, G. Sattler, B. Nuber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1990, **29**, 689–692.
- 83) T. A. Schaub, E. M. Zolnhofer, D. P. Halter, T. E. Shubina, F. Hampel, K. Meyer, M. Kivala, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 13597–13601.
- 84) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, C. Yamada, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2018, **91**, 922–931.
- 85) M. Yamamura, T. Saito, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 14299–14306.
- 86) (a) S. Nakatsuka, H. Gotoh, A. Kageyama, Y. Sasada, T. Ikuta, T. Hatakeyama, *Organometallics*, 2017, **36**, 2622–2631. (b) H. Gotoh, S. Nakatsuka, Y. Kondo, Y. Sasada, T. Hatakeyama, *Chem. Lett.*, 2018, **47**, 920–922.
- 87) S. Nakatsuka, Y. Watanabe, Y. Kamakura, S. Horike, D. Tanaka, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 1435–1439.
- 88) S. Yamaguchi, K. Tamao, *Chem. Lett.*, 2005, **34**, 2–7.
- 89) (a) A. Sharenko, D. Gehrig, F. Laquai, T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 4109–4118. (b) H. Chen, M. Denis, P.-A. Bouit, Y. Zhang, X. Wei, D. Tondelier, B. Geffroy, Z. Duan, M. Hissler, *Appl. Sci.*, 2018, **8**, 812.
- 90) (a) M. Fu, Y. Xiao, X. Qian, D. Zhao, Y. Xu, *Chem. Commun.*, 2008, 1780. (b) A. Choi, S. C. Miller, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 4482–4485.
- 91) M. Oba, Y. Watanabe, K. Nishiyama, *Organometallics*, 2002, **21**, 3667–3670.
- 92) S. Yamaguchi, C. Xu, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 13662–13663.
- 93) H. Oyama, K. Nakano, T. Harada, R. Kuroda, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki, *Org. Lett.*, 2013, **15**, 2104–2107.
- 94) (a) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14192–14193. (b) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9329.
- 95) (a) D. Zhou, Y. Gao, B. Liu, Q. Tan, B. Xu, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 4628–4631. (b) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9329.

- 96) T. Tanikawa, M. Saito, J. D. Guo, S. Nagase, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 1731.
- 97) T. Tanikawa, M. Saito, J. D. Guo, S. Nagase, M. Minoura, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, **2012**, 7135–7142.
- 98) M. Saito, T. Tanikawa, T. Tajima, J. D. Guo, S. Nagase, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 672–675.
- 99) T. Ohmae, T. Nishinaga, M. Wu, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1066–1074.
- 100) Y. Serizawa, S. Akahori, S. Kato, H. Sakai, T. Hasobe, Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 6948–6952.
- 101) Q. Yang, L. Liu, Y. Chi, W. Hao, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Org. Chem. Front.*, 2018, **5**, 860–863.
- 102) Q. Yang, K. Ouyang, Z. Xi, *Tetrahedron*, 2018, **74**, 6878–6882.
- 103) Z. Ma, C. Xiao, C. Liu, D. Meng, W. Jiang, Z. Wang, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 4331–4334.
- 104) M. Oba, M. Iida, T. Nagoya, K. Nishiyama, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 1151–1153.
- 105) K. Tamao, M. Asahara, T. Saeki, S. Feng, A. Kawachi, A. Toshimitsu, *Chem. Lett.*, 2000, **29**, 660–661.
- 106) T. Saeki, A. Toshimitsu, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **686**, 215–222.
- 107) Y. Tokoro, K. Sugita, S. Fukuzawa, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 13229–13232.
- 108) Y. Tokoro, T. Oyama, *Chem. Lett.*, 2018, **47**, 130–133.
- 109) T. Maesato, R. Shintani, *Chem. Lett.*, 2020, **49**, 344–346.
- 110) T. Tsuda, Y. Kawakami, S.-M. Choi, R. Shintani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 8057–8061.
- 111) (a) V. M. Hertz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 8800–8804. (b) V. M. Hertz, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 5240–5243.
- 112) V. M. Hertz, J. G. Massoth, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 13181–13188.
- 113) A. Mitake, R. Nagai, A. Sekine, H. Takano, N. Sugimura, K. S. Kanyiva, T. Shibata, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 6715–6720.
- 114) K. Kato, J. O. Kim, H. Yorimitsu, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Asian J.*, 2016, **11**, 1738–1746.
- 115) S. Nakatsuka, H. Gotoh, K. Kinoshita, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 5087–5090.

# Chapitre 1 : Synthèse d'une nouvelle famille d'HAPs incorporant des phosphépinines

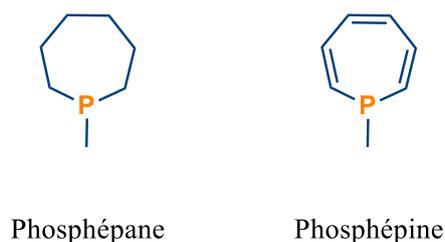
## I. Introduction sur les phosphépinines

Dans le domaine des systèmes  $\pi$ -conjugués phosphorés, jusqu'à présent, les travaux se sont principalement portés sur la synthèse de composés intégrant des cycles à 5 chaînons insaturés nommés phospholes (**Figure 19**), composés analogues au pyrrole.<sup>1</sup> Ces cycles phosphorés ont été incorporés dans des oligomères et polymères  $\pi$ -conjugués, des hélicènes, des HAPs.<sup>2</sup> Il a été montré que la présence d'un atome de phosphore permet de fortement modifier les propriétés optoélectroniques de ces systèmes. Ces composés sont alors apparus comme des semi-conducteurs intéressants pour leur insertion dans des dispositifs optoélectroniques tels que des OLEDs, des OSCs ...<sup>3</sup> Par la suite, la taille de ces hétérocycles phosphorés a été diversifiée avec des cycles à 4 (Phosphètes)<sup>4</sup> et 6 (Phosphinines)<sup>5</sup> chaînons. La modification de la taille du cycle permet d'impacter la délocalisation électronique et donc l'écart HO-BV ainsi que les propriétés optoélectroniques de ces composés. La réactivité de l'atome de phosphore est également modifiée. Ainsi, l'atome de phosphore qui est classiquement un ligand  $\sigma$ -donneur dans le cas des  $\lambda^3$ -phosphètes,  $\lambda^3$ -phospholes et  $\lambda^3$ -phosphaphénalènes devient  $\pi$ -accepteur dans le cas des  $\lambda^3$ -phosphinines.



**Figure 19: Hétérocycles phosphorés insaturés à 3, 4, 5 et 6 chaînons**

En ce qui concerne les phosphépinines, encore peu de travaux ont été menés sur leur synthèse, l'étude de leurs propriétés optoélectroniques ainsi que leur insertion dans des dispositifs. Le terme de phosphépinine est un terme général utilisé pour décrire des cycles insaturés à 7 chaînons incorporant un atome de phosphore et 6 atomes de carbones (**Figure 20**). L'homologue saturé quant à lui se nomme phosphépane.

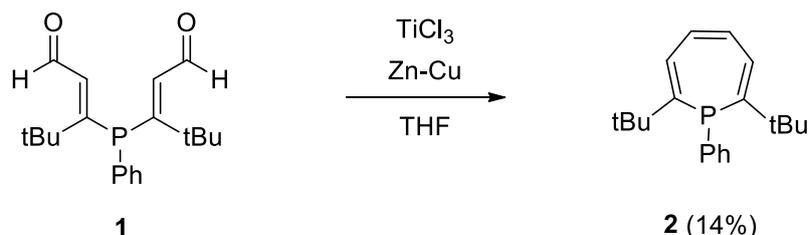


**Figure 20: Hétérocycles phosphorés à 7 chaînons, saturé (phosphépane) et insaturé (phosphépinine)**

## II. Propriétés des phosphépines

### A. Synthèse des phosphépines et leur stabilisation

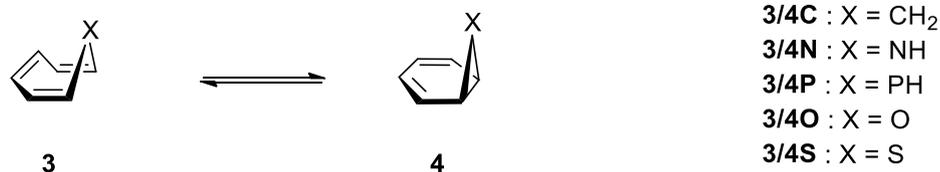
En 1984, Märkl *et al*<sup>6</sup> ont décrit la synthèse du 2,7-Di-*tert*-butyl-1-phényl-1H-phosphépine **2** comme la première phosphépine monocyclique stable (en présence d'eau et d'oxygène et thermiquement, jusqu'à 130°C) décrite dans la littérature. Ce composé a été obtenu en réalisant une réaction de McMurry à l'aide du TiCl<sub>3</sub> sur le dialcène **1** (**Schéma 62**).



**Schéma 62 : Synthèse de la 2,7-Di-*tert*-butyl-1-phényl-1H-phosphépine par Märkl *et al*<sup>6</sup>**

Les phosphépines monocycliques sont connues pour être instables et se décomposent rapidement par le biais d'une réaction électrocyclique entraînant la formation d'un intermédiaire phosphanorcaradiène puis par la libération d'un dérivé benzénique et d'un phosphinidène. L'ajout de groupements stériquement encombrants, ici des groupements *tert*-butyles, en α de l'atome de phosphore permet la stabilisation du cycle à 7 chaînons et empêche la formation du phosphanorcaradiène.

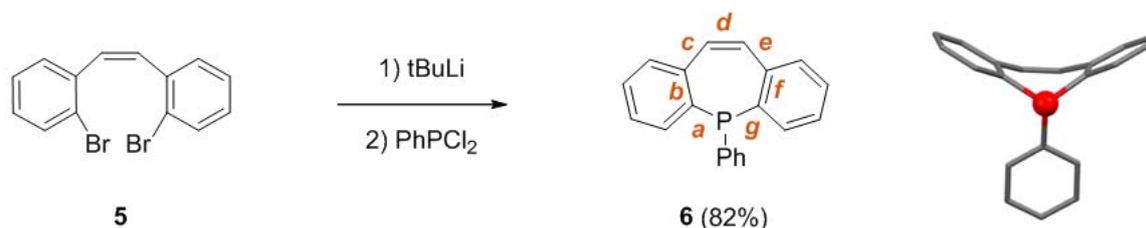
Lammertsma *et al*<sup>7</sup> ont décrit par calculs théoriques l'isomérisation de valence des phosphépines. L'équilibre entre le cycloheptatriène et le norcaradiène (**Schéma 63**) correspond à une réaction électrocyclique possédant une barrière énergétique faible en énergie, menant à un équilibre entre les tautomères **3C** et **4C**.<sup>8</sup> Pour l'hétérocycle oxygéné, le composé **4O** est le plus stable mais avec un équilibre favorisant la formation de l'oxépine **3O**<sup>9</sup> à température ambiante. Pour la thiépine<sup>10</sup> et l'azépine<sup>11</sup>, seuls les monocycles à 7 chaînons (**3N** et **3S**) ont été observés, ces composés demeurant peu stables.



**Schéma 63: Isomères de valence du cyclohexatriène**

En ce qui concerne l'hétérocycle phosphoré, les calculs théoriques par DFT montrent également une préférence pour la formation du composé **4P**, avec une barrière énergétique autour de 10,6 kcal/mol.<sup>7</sup>

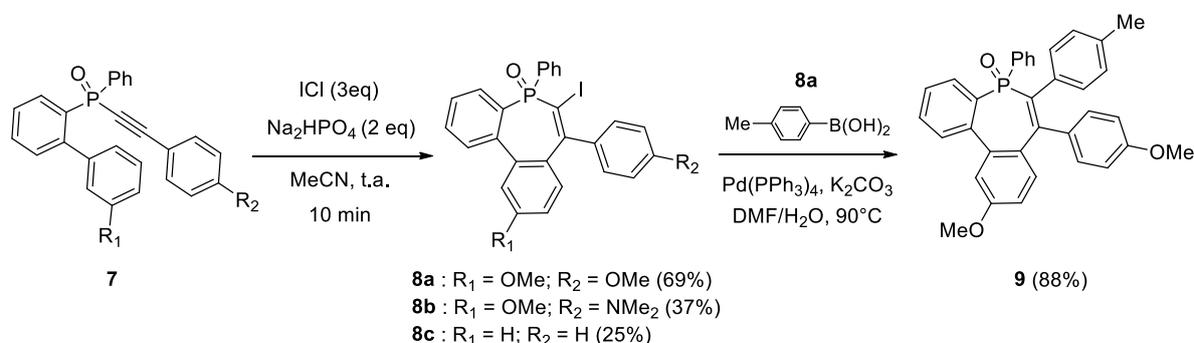
Une autre méthode permettant de stabiliser les phosphépines est l'ajout de cycles aromatiques en position  $[b,f]$  (**Schéma 64**). Ainsi Lammertsma, de Bruin *et al*<sup>12</sup> ont synthétisé la dibenzophosphépine **6** à partir du dibromoalcène **5**. Une dilithiation a tout d'abord été réalisée sur l'alcène puis la dichlorophénylphosphine a été ajoutée permettant ainsi la fermeture du cycle avec la formation de la phosphépine. Cette phosphépine a été utilisée comme ligand phosphine-oléfine hétérobidentate sur le rhodium avec une coordination sur le métal de l'atome de phosphore et de la double liaison  $[d]$ . Winter *et al* ont utilisé une méthode catalytique au Rhodium à partir d'un oxyde de triarylphosphinebisacétylène leur permettant d'obtenir une phosphépine similaire : la 1,2,3,4,9-Pentaphényltribenzo $[b,d,f]$ phosphépine.<sup>13</sup> Les structures cristallographiques de ces composés ont été obtenues, ceux-ci adoptent une structure courbée (ou coudée) (**Schéma 64**).



**Schéma 64:** Synthèse de la dibenzo $[b,f]$ phosphépine **6** par Lammertsma, de Bruin *et al*<sup>12</sup> et sa structure cristallographique

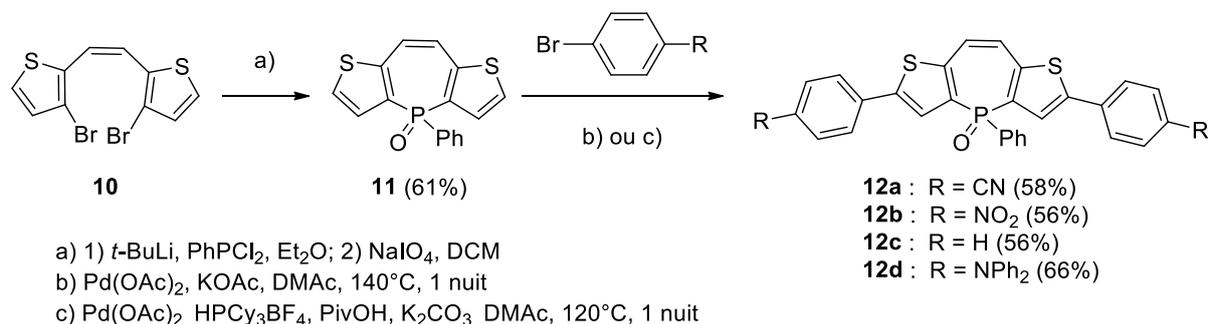
## B. Systèmes $\pi$ -conjugués incorporant des phosphépines

Par la suite, différentes modifications ont été réalisées sur ces structures. Par exemple, il est possible d'ajouter un cycle aromatique sur la face  $[d]$  de la phosphépine et de fonctionnaliser la face  $[b]$ . Ainsi, Duan *et al* ont décrit une réaction intramoléculaire d'iodocarbocyclisation menant aux phosphépines **8a-c** et **9** (**Schéma 65**).<sup>14</sup> Pour cela, l'oxyde de phosphine **7**, portant un groupement biaryl et un groupement alcyne, a été utilisé. Ce composé en présence d'ICI et de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  comme base a mené à l'obtention des phosphépines **8a-c**. L'iode en  $\alpha$  du phosphore a permis aux auteurs de diversifier ces composés par l'élongation du système  $\pi$ -conjugué en réalisant par exemple, des couplages de Suzuki, prouvant au passage la bonne stabilité de ces composés. Les composés ainsi fonctionnalisés montrent un effet AIE (Aggregation induced emission). Alors que le composé **9** n'est pas émissif en solution dans le DCM, il présente une émission centrée à 441 nm à l'état solide.



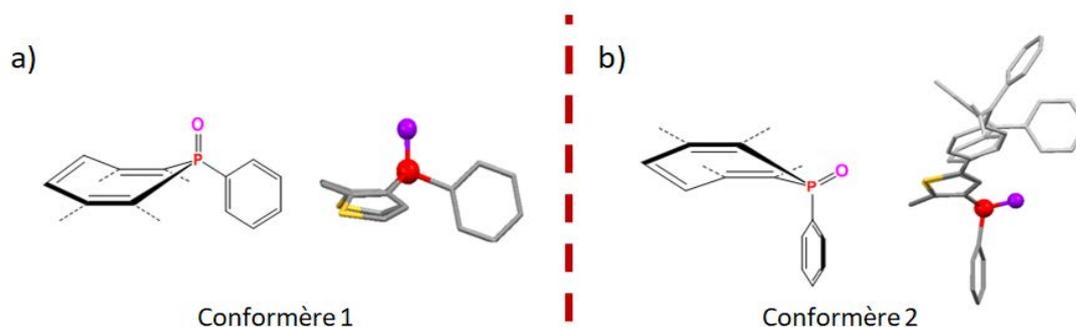
**Schéma 65:** Synthèse des phosphépines **8a-c** et **9** par Duan *et al*<sup>14</sup>

D'autres groupements aromatiques, tels que les thiophènes, peuvent être utilisés pour stabiliser les phosphépines. Au cours de mon projet de master, nous avons développé une nouvelle famille de dithiéphosphépines synthétisée à partir du Z-dithiényléthène **10** (Schéma 66).<sup>15</sup> Tout d'abord, une lithiation a été réalisée suivie par une substitution nucléophile sur la  $\text{PhPCl}_2$  permettant ainsi la formation de la phosphépine. Enfin, l'atome de phosphore a été oxydé à l'aide d' $\text{H}_2\text{O}_2$  permettant d'obtenir l'oxyde de dithiéphosphépine **11**. Cette dithiéphosphépine a ensuite été post-fonctionnalisée en incorporant des groupements donneurs et accepteurs à l'aide d'une arylation directe catalysée au palladium. L'insertion de ces groupements a permis de fortement moduler les propriétés optiques et électrochimiques de ces composés. La simple élongation du système pi-conjugué avec les composés **12a** et **12c** provoque un effet bathochrome en absorption et en émission par rapport au composé **11**. L'ajout de forts groupements accepteurs d'électrons et de forts groupements donneurs d'électrons (composés **12b** et **12d**) permet d'accentuer cet effet bathochrome dû à la présence d'un transfert de charge. Les structures cristallographiques de ces phosphépines montrent que ces composés adoptent une structure coudée avec des empilements intermoléculaires ayant permis l'insertion du composé **12d** dans un OFET. Ce dispositif possède un effet de champ avec une faible mobilité électronique de l'ordre de  $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , un ratio  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 8,8 \times 10^5$  et une tension de seuil  $V = -48 \text{ V}$ . Malgré une faible efficacité, ce résultat confirme la possibilité d'insérer des phosphépines dans des dispositifs optoélectroniques. Par la suite Kivala *et al*<sup>16</sup> ont repris ces travaux et ont réalisé des modifications autour de l'atome de phosphore. Etant donné que l'atome de phosphore n'intervient pas dans les orbitales, ces modifications ont peu d'impact sur les propriétés optiques.



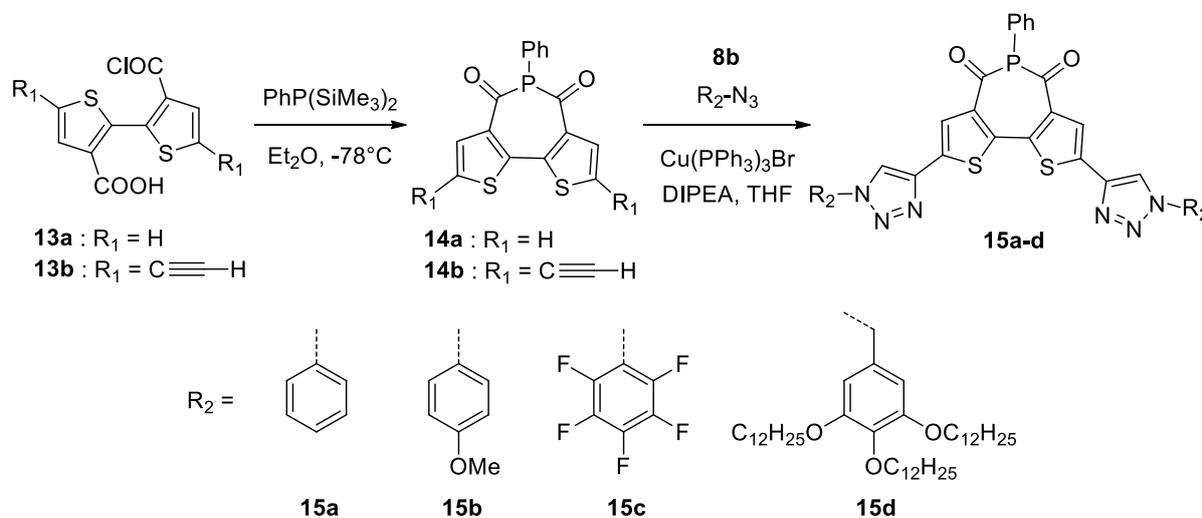
**Schéma 66: Synthèse des dithiéphosphépines 11 et 12a-d par Bouit, Hissler, Nyulasi, Benko et al**<sup>15</sup>

Les différentes conformations de ces phosphépines ont également été étudiées. Pour les phosphépines- $\sigma^4, \lambda^4$ , deux conformations bateaux différentes ont pu être observées à partir des structures cristallographiques (Figure 21, a et b). Pour le conformère 1, le substituant phényle de l'atome de phosphore est en position équatoriale et parallèle à la double liaison de la face [d] tandis que pour le conformère 2, celui-ci est perpendiculaire au cycle à 7 chaînons. Les calculs théoriques corroborent la présence de ces deux conformations, lesquelles peuvent librement s'intervertir avec une faible barrière énergétique de 2,6 kcal/mol.



**Figure 21: Structures cristallographiques de 11 (Conformère 1) (a) et 12b (Conformère 2) (b)**

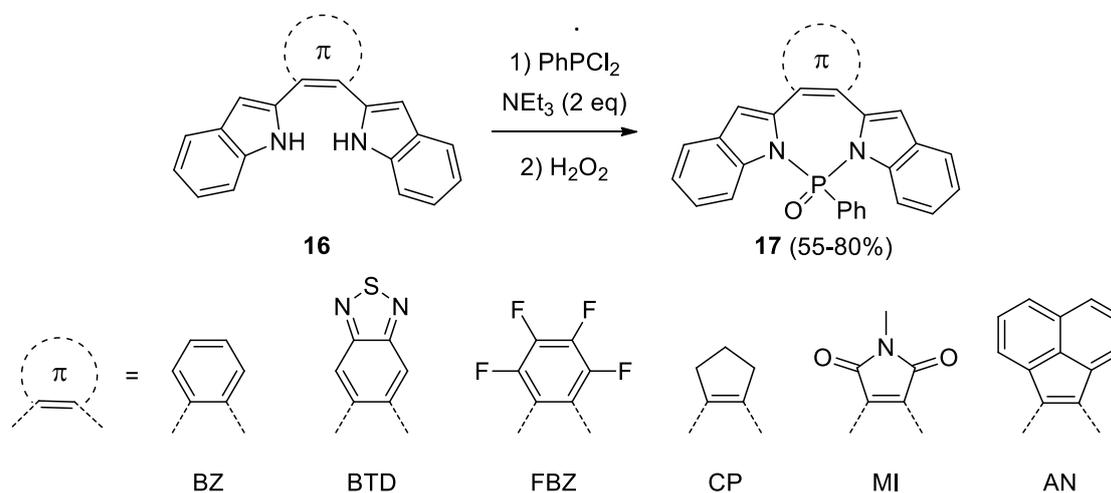
En 2013, Baumgartner *et al* ont développé une nouvelle famille de phosphépine (**Schéma 67**, composés **14a-b** et **15a-d**).<sup>17</sup> Ici, les groupements aromatiques sont fusionnés sur les faces [c] et [e] et les carbones en  $\alpha$  du phosphore portent des groupements carbonyles. Tout d'abord, les chlorures de diacide **13a-b**, en solution avec le  $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$  ont permis d'opérer la fermeture de cycle et d'obtenir les dithiéno[3,2-c:2',3'-e]-2,7-dikétophosphépines **14a-b**. Les auteurs ont diversifié ces composés en modifiant les groupements portés par les thiophènes. Ainsi, une réaction de Huisgen a été réalisée sur le composé **14b**, menant aux triazoles **15a-d** avec différents groupements portés par l'azoture. Finalement, la phosphépine **15d**, avec ses longues chaînes alkyles, possède des propriétés d'auto-assemblage ayant permis la préparation d'organogels luminescents.



**Schéma 67 : Synthèse des dithiéno[3,2-c:2',3'-e]-2,7-dikétophosphépines 14a-b et 15a-d par Baumgartner *et al***<sup>17</sup>

Enfin, d'autres hétéroatomes peuvent être insérés dans le cycle à 7 chaînons. En 2016, Loo *et al* ont décrit la synthèse de la première diazaphosphépine (**Schéma 68**).<sup>18</sup> L'insertion du phosphore a été effectuée par une substitution nucléophile à partir de l'espèce diazotée **16** sur  $\text{PhPCl}_2$  permettant ainsi la formation de deux liaisons P-N. Ensuite l'atome de phosphore a été oxydé à l'aide d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) menant au composé **17**. Les auteurs ont utilisé différents précurseurs afin de réaliser des modifications structurales en position [d] de la phosphépine. Par conséquent, différents groupements aromatiques ont pu être insérés : le benzène (BZ), le benzothiadiazole (BTD) et le

perfluorobenzène (FBZ), ainsi que des groupements non-aromatiques : le cyclopentène (CP), le maléimide (MI) et l'acénaphthylène (AN). La présence d'une intense absorption dans le visible sur une large gamme spectrale (280-600 nm) associée à la présence de groupements accepteurs d'électrons a permis à la diazépine **17-MI** d'être insérée dans des cellules photovoltaïques comme accepteur d'électrons. Malgré une faible efficacité, avec un PCE de 0,71%, les auteurs ont montré la possibilité d'utiliser ce type de matériaux moléculaires dans des dispositifs optoélectroniques.

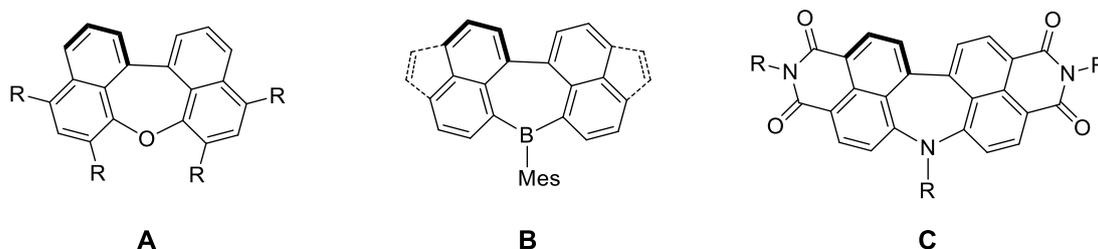


**Schéma 68: Synthèse des diazosphépines par Loo et al**<sup>18</sup>

Ainsi, un intérêt grandissant pour les phosphépines a pu être observé ces dernières années. Ces hétéropines ont été insérées dans divers systèmes  $\pi$ -conjugués. Au contraire des autres hétérocycles phosphorés, les phosphépines adoptent des structures coudées ce qui influe fortement sur la délocalisation électronique et sur l'écart HO-BV. Leurs propriétés optoélectroniques se sont révélées être intéressantes pour une utilisation comme composé actif dans des transistors ou dans des cellules photovoltaïques. Néanmoins, leur incorporation dans des hydrocarbures aromatiques polycycliques n'a jamais été décrite. Ce chapitre s'attèle donc à synthétiser des HAPs incorporant une phosphépine, afin d'étudier l'impact de ces insertions sur la structure et sur les propriétés optoélectroniques.

### III. Projet

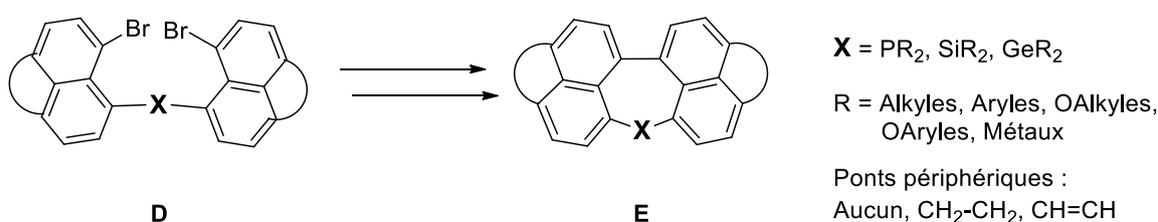
Ici, le projet est de synthétiser une nouvelle famille de HAPs incorporant un cycle à 7 chaînons avec un atome de phosphore (phosphépine) fusionné avec des groupements naphtyles. Des hétéropines fusionnées avec des groupements naphtyles ont déjà été décrites dans la littérature avec des hétéroatomes de O<sup>19</sup>, B<sup>20</sup>, N<sup>21</sup> (**Schéma 69**). L'insertion d'atome de phosphore, de silicium et de germanium dans ce type de cycle n'a jamais été décrite auparavant.



**Schéma 69** : Hétéropines fusionnées avec des groupements naphtyles décrits dans la littérature : Oxépine (A)<sup>19</sup>, Borépine (B)<sup>20</sup>, Azépine (C)<sup>21</sup>

Ces hétéropines sont émissives en solution et présentent une structure fortement déformée. Il serait donc intéressant de comparer leurs propriétés optiques et leurs distorsions à celle qu'adopteraient les cycles à 7 chaînons incorporant un atome de phosphore. Un autre intérêt serait de comparer la nouvelle phosphépine aux phosphépines précédemment synthétisées qui adoptaient quant à elles, une structure courbée.<sup>12, 16, 17</sup> En utilisant une méthodologie similaire, la synthèse de silépines et de germépines (cycle à 7 chaînons incorporant un atome de silicium ou un atome de germanium) sera aussi envisagée. En effet, seules quelques silépines et germépines ont été décrites dans la littérature.<sup>22</sup> L'étude des propriétés optoélectroniques n'a pas été réalisée et il n'y a aucun exemple d'incorporation de ces hétéropines dans un HAP. Il sera également intéressant de comparer les propriétés optiques de ces hétéropines à leur homologue phosphoré.

Pour préparer ces hétéropines **E**, des précurseurs **D** de type di(bromonaphthyl)phosphine-oxide, di(bromonaphthyl)silane ou di(bromonaphthyl)germane pourront être utilisés (**Schéma 70**). Sur ces composés seront réalisés des couplages d'Ullmann ou de Yamamoto, par analogie à la stratégie utilisée pour la synthèse de la borépine **B**. Ensuite, l'environnement autour des hétéroatomes pourra être modifié, en ajoutant des groupements alkyles et aryles mais aussi en réalisant de la chimie de coordination avec le composé phosphoré.



**Schéma 70**: Stratégie de synthèse pour les hétéropines.

## IV. Synthèse des phosphépines fusionnées avec des groupements naphtyles

### A. Synthèse des précurseurs

La première étape pour synthétiser ces phosphépines est la préparation des précurseurs oxydes de di(bromonaphtyl)phosphine. Tous ces précurseurs ont été synthétisés à partir du même produit : le dibromonaphtalène **18** (Schéma 71). La première réaction est une mono-lithiation sur le dibromonaphtalène et ensuite une substitution nucléophile est réalisée sur la dichlorophénylphosphine. Enfin, la phosphine est oxydée afin d'obtenir le précurseur **20** avec un bon rendement de 99% (Schéma 71). Les mêmes conditions réactionnelles ont été utilisées sur le dibromoacénaphtène et du dibromoacénaphtylène. Malheureusement, ces réactions n'ont pas mené à la synthèse des di(bromoaryl)phosphine-oxyde attendus, probablement dû à des problèmes de contraintes stériques apportées par les groupements acénaphtène et acénaphtylène qui sont plus encombrants que le naphtalène.

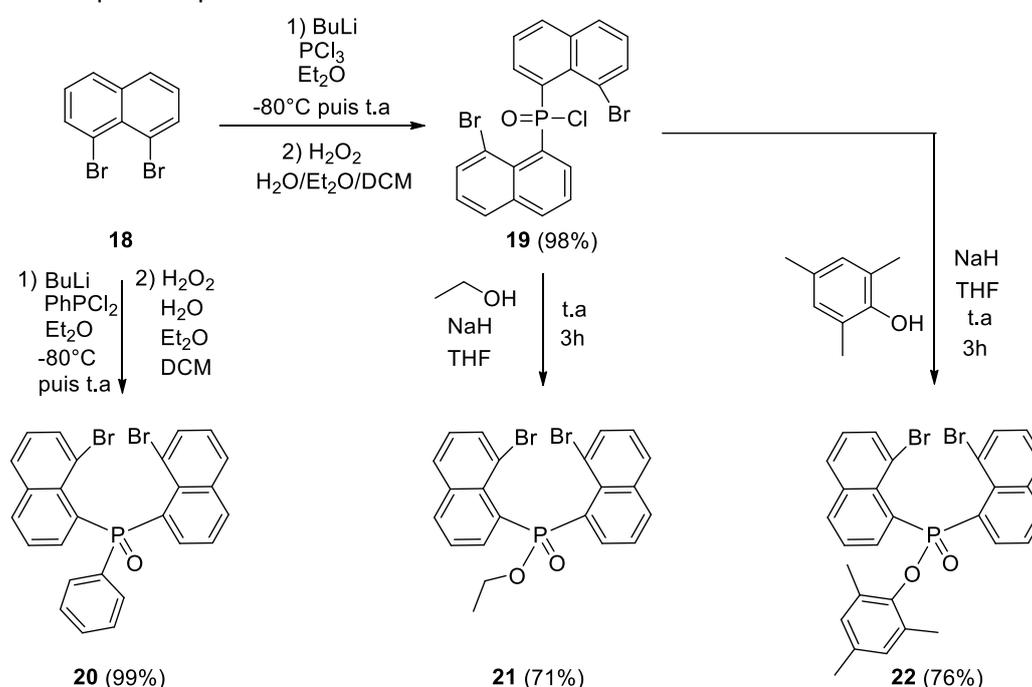
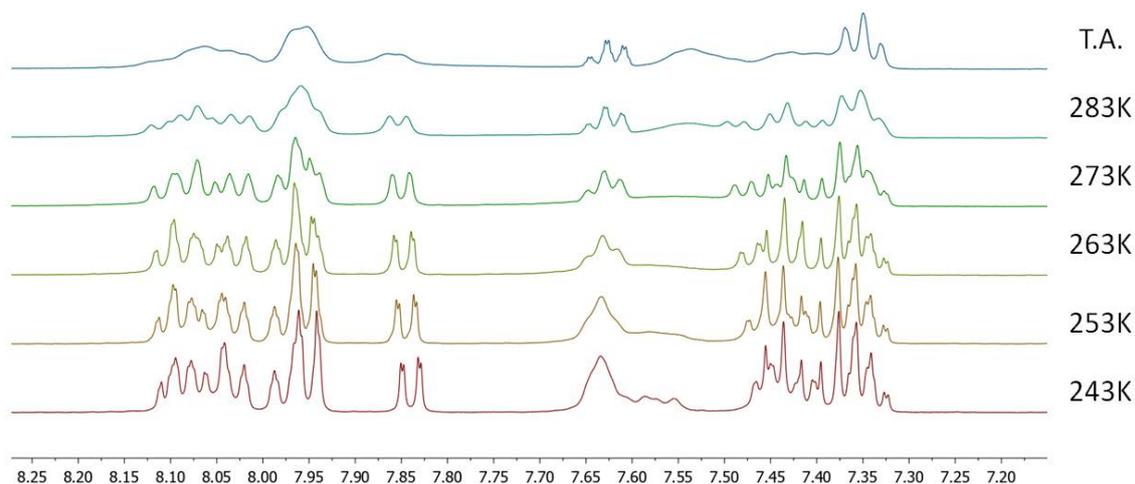


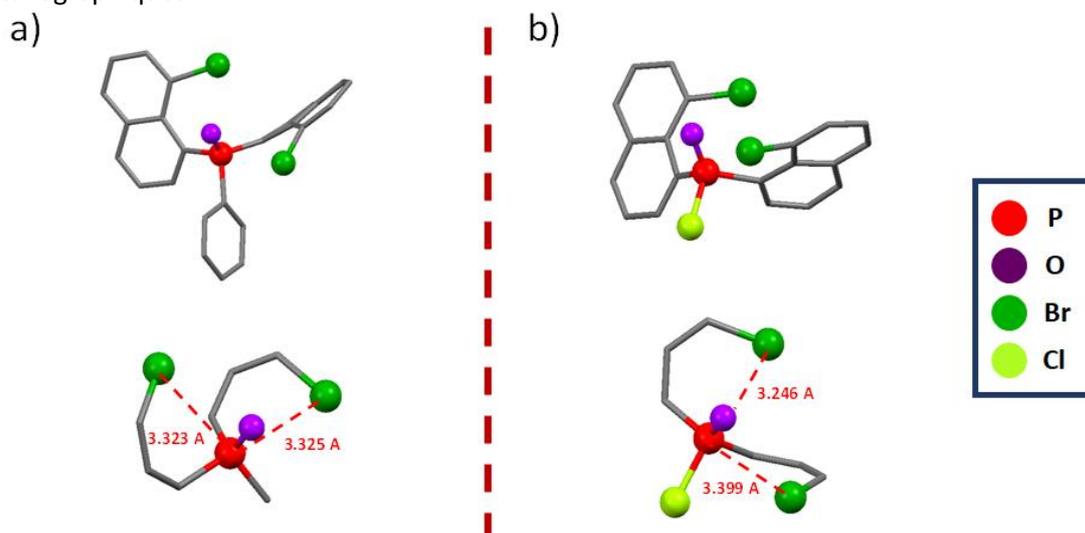
Schéma 71: Synthèse des précurseurs oxyde de di(bromonaphtyl)phosphine 20-22.

Le composé **20** a été caractérisé par spectroscopie RMN <sup>31</sup>P où il possède un singulet à +42,9 ppm mais il est plus difficilement caractérisable en spectroscopie RMN <sup>1</sup>H où seuls des signaux élargis sont observés à température ambiante (t.a.) (Figure 22). Ce phénomène peut être expliqué par la présence de rotamères qui s'interconvertissent en solution à t.a. L'abaissement de la température jusqu'à 243K permet de geler les conformations de **20** menant à un affinement des signaux en spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. Ce précurseur a également été caractérisé par cristallographie (Figure 23, a). La forte gêne stérique autour de l'atome de phosphore induit une torsion sur les groupements naphtyles. Cette structure montre également la présence de faibles distances intramoléculaires (plus faibles que les distances de Van der Waals) entre les atomes O et Br (3,122 Å < d<sub>OBr</sub> < 3,144Å, d<sub>vDW</sub>(O-Br)=3,37 Å) et particulièrement entre les atomes P et Br (3,246 Å < d<sub>PBr</sub> < 3,399Å, d<sub>vDW</sub>(P-Br)=3,65 Å). Ces observations corroborent la présence de rotamères interconvertibles en solution à t.a.



**Figure 22: Partie aromatique du spectre en spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) à température variable (243K à 293K) du composé 20**

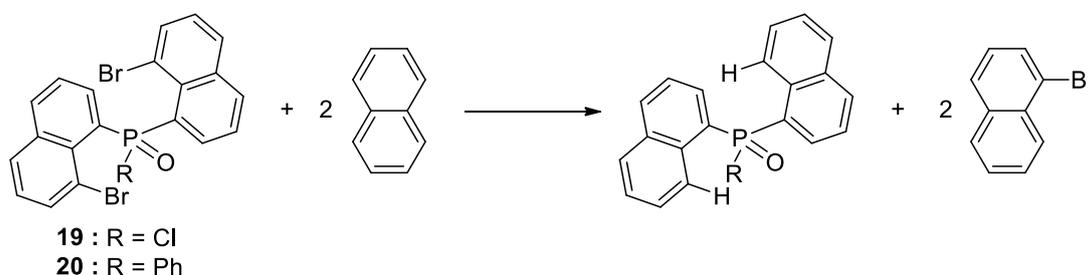
La même réaction a été réalisée avec  $\text{PCl}_3$  menant à la formation de l'intermédiaire **19** avec un rendement de 98% (**Schéma 71**). Malgré l'utilisation en excès de l'espèce lithiée, la trisubstitution n'a jamais été observée et seul l'intermédiaire **19** a pu être obtenu. L'encombrement stérique, apporté par les deux groupements naphtyles présents sur la phosphine, empêche probablement la troisième substitution. La chlorophosphine ainsi formée possède des propriétés similaires à celle du composé **18** avec des signaux élargis en spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  à t.a et des signaux qui s'affinent à basse température. Ce type de chlorophosphine est connu pour être peu stable notamment en présence d'eau or celle-ci est suffisamment stable pour résister aux conditions aqueuses de l'oxydation et à la purification par chromatographie sur gel de silice. Cette stabilité peut s'expliquer par la présence de protection stérique autour de l'atome de phosphore mais aussi par la présence de faibles distances entre les atomes O et Br ( $3,20 \text{ \AA} < d_{\text{OBr}} < 3,30 \text{ \AA}$ ) et les atomes P et Br ( $3,25 \text{ \AA} < d_{\text{PBr}} < 3,40 \text{ \AA}$ ) obtenues grâce à la structure cristallographique (**Figure 23**). Malgré sa stabilité, cet intermédiaire a cependant pu être fonctionnalisé par addition-élimination en utilisant des alcoolates, l'éthanolate et le mésylate, qui sont de forts nucléophiles permettant ainsi la formation des précurseurs **21** et **22** (**Schéma 71**) qui ont pu eux aussi être caractérisés par leurs structures cristallographiques.



**Figure 23: Structures cristallographiques de 20 (a) et 19 (b) (haut) et les zooms sur l'environnement de l'atome de phosphore avec les distances P-Br en pointillé rouge (bas).**

Dans le but d'obtenir plus d'informations sur les rotamères et interactions faibles mises en jeu, des calculs DFT (B3LYP-D3/6-31+G\*) ont été réalisés au cours d'un séjour que j'ai effectué à l'Université de Technologie et d'Economie de Budapest dans le groupe du Pr L. Nyulaszi. Pour le composé **20**, deux minima avec la même énergie ont été trouvés sur la surface énergétique potentielle et les structures correspondantes à ces minima correspondent à deux énantiomères. Finalement, les barrières d'interconversions ont été calculées,  $\Delta E^\ddagger = 15,8$  kcal/mol pour le composé **20** et  $\Delta E^\ddagger = 12,3$  kcal/mol pour le composé **19**. Ceci explique pourquoi il est possible d'observer l'interconversion des énantiomères avec des signaux élargis en spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  à t.a puisque les groupements autour du phosphore peuvent librement tourner. A basse température se produit le gel de ces conformations se traduisant par un affinement des signaux en spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ .

Afin d'estimer l'énergie de stabilisation induite par la présence des faibles interactions, la réaction isodesmique (**Schéma 72**) a été calculée pour les composés **19** et **20**. Ces calculs corrént avec la forte stabilité observée pour le composé **20** avec une énergie de stabilisation de 18,5 kcal/mol alors qu'elle est un peu plus faible (14,8 kcal/mol) pour le composé **19**.



**Schéma 72:** Réaction isodesmique pour l'estimation des effets de stabilisation des interactions secondaires

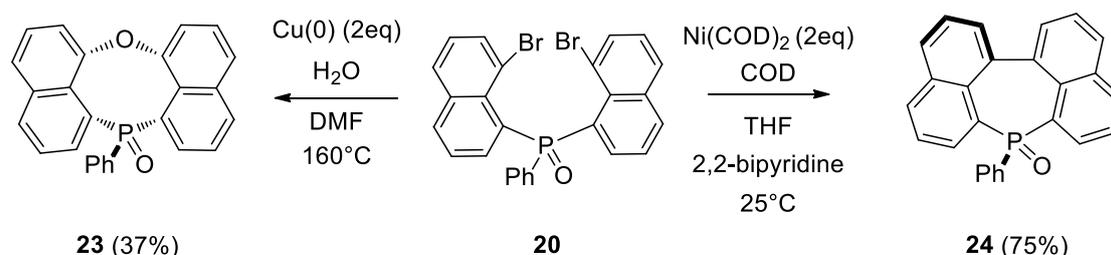
La nature des interactions intramoléculeaires P---Br et O---Br a aussi été étudiée en utilisant les indices de liaisons de Wiberg (WBI). Cette méthode a permis de mettre en évidence qu'il n'y a pratiquement aucune interaction entre O et Br (WBI=0.007) alors que le WBI est plus élevé entre les 2 Br et P (WBI=0.02) ce qui peut indiquer la présence de liaison pnictogène<sup>23</sup> entre P et Br. La présence de liaison pnictogène est corroborée par méthode AIM (Atom In Molecules) qui met en évidence la présence d'une densité électronique entre P et Br. Il semble donc que la présence d'une liaison pnictogène, en plus de la protection stérique, contribue à la stabilisation de la chlorophosphine.

## B. Réaction de fermeture de cycle

Pour réaliser la fermeture de cycle et obtenir les phosphépines cibles fusionnées avec des groupements naphtyles, deux méthodes de couplages ont été envisagées : le couplage de Ullmann utilisant le Cu(0) et le couplage de Yamamoto utilisant le Ni(0).

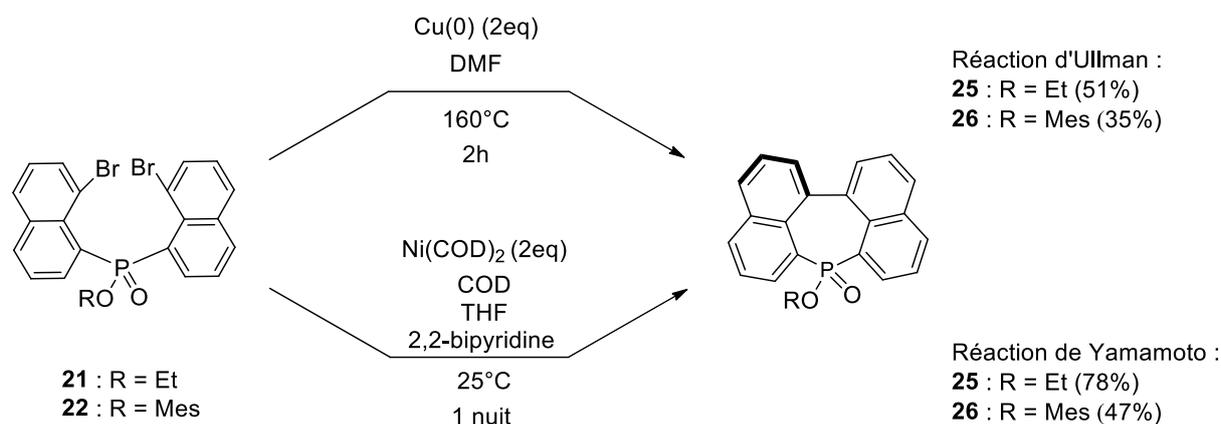
Le couplage d'Ullmann est une stratégie de synthèse bien connue pour réaliser des couplages C-C.<sup>24</sup> L'avantage de cette méthode réside dans l'utilisation du Cu(0) qui est peu sensible à l'air et à l'humidité. Pour réaliser cette réaction, le cuivre est ajouté en quantité stœchiométrique avec le précurseur **20** dans le DMF dégazé et chauffé à 160°C pendant une nuit (**Schéma 73**). Finalement, cette réaction n'a pas mené à la formation de la phosphépine désirée mais à la formation d'un cycle à 8 chaînons incorporant un atome de phosphore (phosphocine **23**,  $\delta = +25,8$  ppm) et un atome

d'oxygène. Le mécanisme de cette réaction n'est pas complètement expliqué mais une des explications la plus probable serait la présence de traces d'eau dans le milieu réactionnel. En effet, l'ajout d'eau dans le milieu réactionnel permet d'augmenter le rendement jusqu'à 37%. Le couplage C-C fut ensuite testé avec la seconde méthode, la réaction de Yamamoto. En se basant sur les conditions utilisées par Wagner *et al* pour synthétiser la borépine **B**<sup>20</sup>, la di(bromonaphtyl)phosphine-oxide **20** a été ajoutée à 2 équivalents de Ni(COD)<sub>2</sub>, du cyclooctadiène, la 2,2-bipyridine ainsi que dans le THF distillé. Cette réaction a permis d'obtenir la phosphépine **24** (<sup>31</sup>P NMR: δ = +22,7 ppm) avec de bons rendements autour de 75% (**Schéma 73**).



**Schéma 73: Couplages d'Ullmann et de Yamamoto sur le précurseur **20** menant respectivement à la phosphocine **23** et à la phosphépine **24****

Les mêmes réactions de couplage ont été utilisées sur les précurseurs **21** et **22** (**Schéma 74**). Étonnamment, le couplage d'Ullmann et le couplage de Yamamoto ont tous deux menés à la synthèse de la phosphépine désirée alors que la formation des phosphocines n'a jamais été observée. Toutefois, il est intéressant de noter que le couplage de Yamamoto est la voie de synthèse préférable à l'obtention des phosphépinines puisque les rendements obtenus sont plus élevés (47% à 78% contre 35% à 51%). Peu après la publication de ces résultats, Romero-Nieto et al ont décrit une méthode de synthèse alternative permettant de synthétiser des phosphépinines similaires.<sup>25</sup>



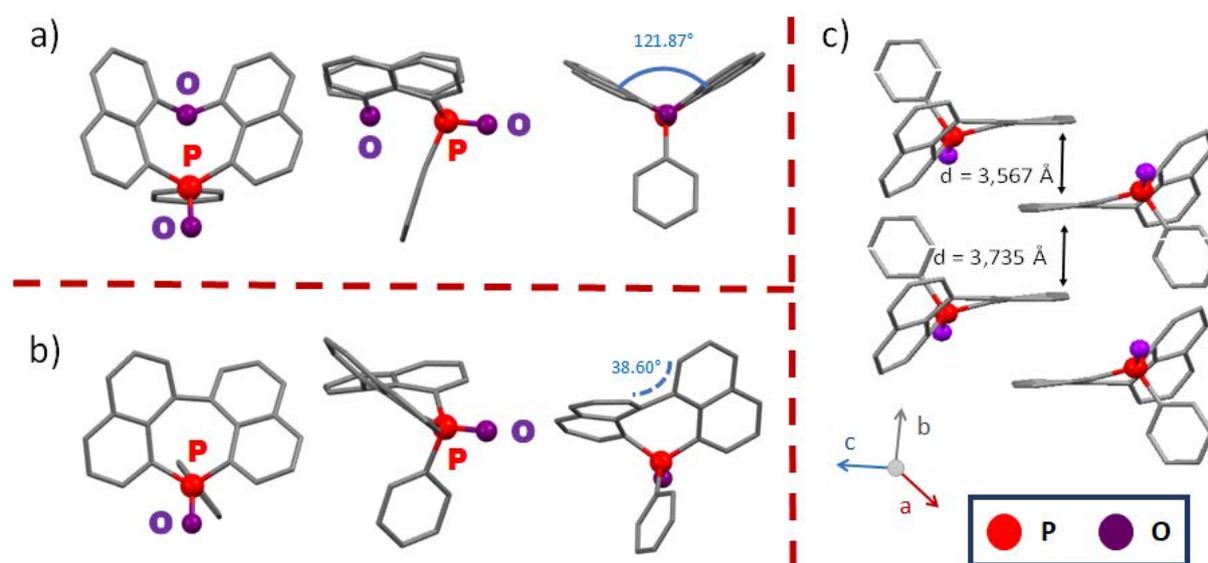
**Schéma 74: Couplages d'Ullmann et de Yamamoto sur les précurseurs **21** et **22** menant respectivement aux phosphépinines **25** et **26****

Les phosphépinines **24** et **26** ainsi que la phosphocine **23** ont été caractérisées par diffraction des rayons X (**Figure 24**). La longueur des liaisons P-C sont similaires à celle des phosphines classiques ( $d_{P-C} = 1,79-1,82 \text{ \AA}$ ) (**Tableau 1**). Dans les cycles à 7 chaînons comme dans le cycle à 8 chaînons, tous les carbones, inclus dans les groupements naphtyles, possèdent des distances C-C de type

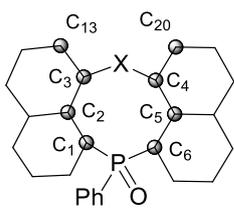
aromatique ( $1,41 \text{ \AA} < d_{C=C} < 1,44 \text{ \AA}$ ). Les liaisons reliant les composés naphtyles adoptent quant à elles, des longueurs de simples liaisons,  $1,51 \text{ \AA}$  pour les phosphépines et comprise entre  $1,39$  et  $1,40 \text{ \AA}$  pour les liaisons C-O dans la phosphocine.

La vraie différence entre ces composés demeure dans la déformation de cycle. Les deux phosphépines **24** et **26** adoptent une structure présentant de forts angles de torsion respectivement de  $38,60^\circ$  et  $30,40^\circ$  (**Figure 4, c**). Ces cycles à 7 chaînons incorporant un atome de phosphore présentent des structures analogues aux hétéropines (B, N, O) fusionnées avec des groupements naphtyles décrites dans la littérature. Par conséquent, elles sont donc en opposition avec les phosphépines précédemment décrites qui adoptaient une structure coudée.<sup>12, 16, 17</sup> En ce qui concerne la phosphocine **23**, celle-ci adopte une structure coudée avec un angle entre les deux groupements naphtyles de  $121,87^\circ$  (**Figure 24**).

Enfin, en raison de leur forte distorsion, ces composés n'adoptent pas d'empilement particulier excepté pour le composé **24**, pour lequel est observé un empilement colonnaire le long de l'axe b avec un empilement  $\pi$  des dimères distants de  $3,57 \text{ \AA}$ . Ces dimères sont eux-mêmes engagés dans un empilement  $\pi$  avec des distances de  $3,73 \text{ \AA}$ .



**Figure 24:** Vue de dessus (gauche), vue latérale (milieu) et vue de face (droite) des structures cristallographiques de **23** (a) et **24** (b). (C) Colonne observée dans l'empilement de **24**

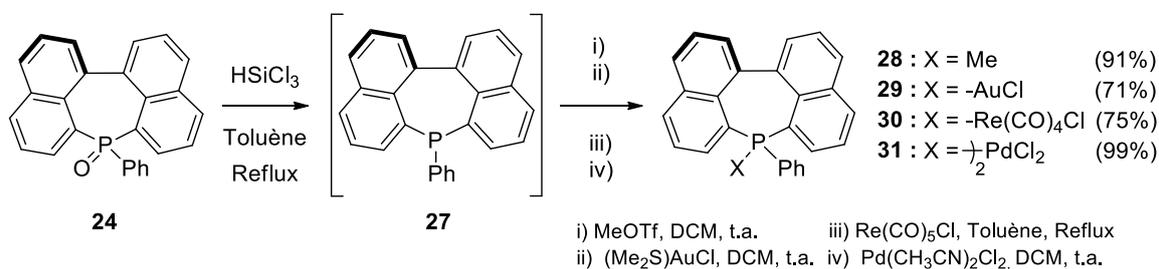
Tableau 1. Distances et angles des composés **23**, **24** et **26**.


**23** : X = O  
**24 et 26** : X = Aucun

	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>26</b>
P-C <sub>1</sub> (Å)	1.822 (2)	1.787 (4)	1.782 (15)
P-C <sub>6</sub> (Å)	1.821 (2)	1.801 (4)	1.777 (14)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1.439 (3)	1.441 (5)	1.426 (2)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1.411 (3)	1.426 (5)	1.441 (2)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	-	1.513 (5)	1.514 (18)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1.418 (3)	1.422 (5)	1.445 (19)
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> (Å)	1.433 (3)	1.426 (5)	1.435 (2)
C <sub>3</sub> -O (Å)	1.387 (2)	-	-
C <sub>4</sub> -O (Å)	1.395 (2)	-	-
C <sub>1</sub> -P-C <sub>6</sub> (°)	110.75 (9)	110.99 (16)	107.54 (7)
C <sub>13</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>20</sub>	-	38.80 (5)	30.40 (18)

### C. Réactivité de l'atome de Phosphore

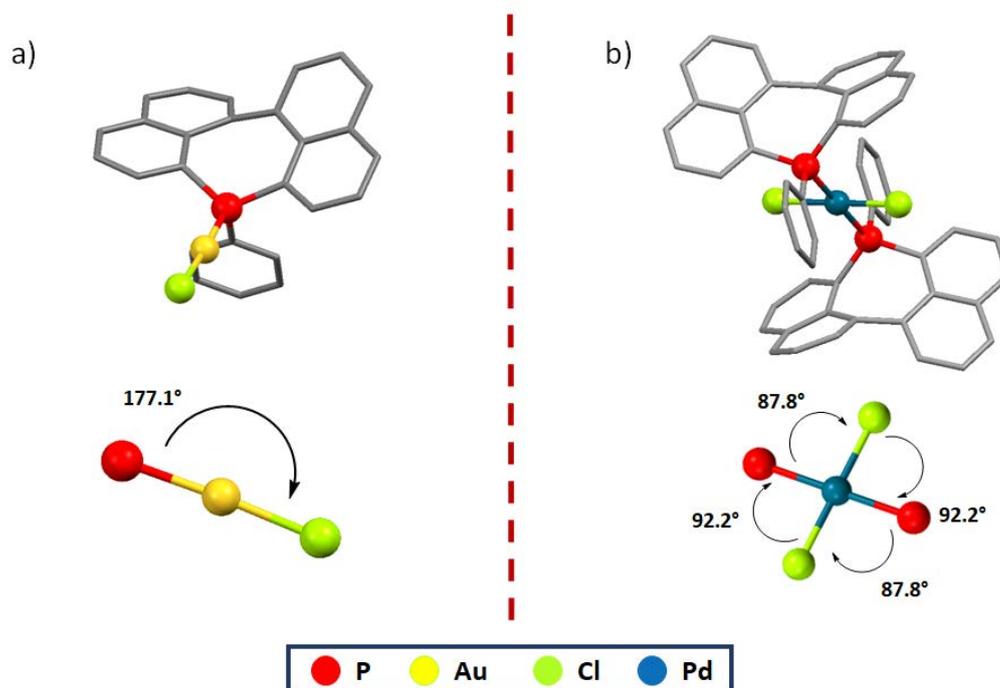
Après la synthèse de ces nouvelles phosphépines fusionnées avec des groupements naphtyles, l'intérêt s'est porté sur la réactivité de ces composés afin de savoir si au sein de ces structures l'atome de phosphore demeure réactif. Pour cela, la phosphépine- $\sigma^4, \lambda^5$  **24** a été déprotégée à l'aide d' $\text{HSiCl}_3$  afin d'obtenir la phosphépine- $\sigma^3, \lambda^3$  **27**. Une fois l'intermédiaire trivalent obtenu, différentes réactions ont pu être réalisées, à savoir une méthylation à l'aide du MeOTf permettant d'obtenir le composé **28** ainsi que des réactions de complexation sur différents ions métalliques tels qu'Au (I) (**29**), Re (I) (**30**), Pd (II) (**31**) (Schéma 75)



#### Schéma 75: Synthèse de la phosphépine cationique **28** et des complexes de phosphépines **29-31**

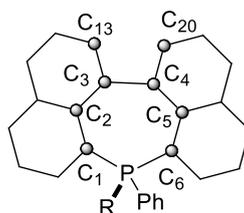
L'étude des structures cristallographiques des complexes de coordination **29** et **31** montre que la structure des ligands phosphépines reste inchangée par rapport à ce qui a précédemment été observé pour le composé **24**. La géométrie autour des ions métalliques demeure également traditionnelle, à savoir une géométrie linéaire avec Au(I) (P-Au-Cl, 177.1°) et une sphère de

coordination plan carré pour Pd(II) ( $87.8^\circ < \text{P-Pd-Cl} < 92.2^\circ$ ) (**Figure 25**) (**Tableau 2**). Ici encore, la forte distorsion de la phosphépine empêche la formation d'interactions intermoléculaires. Finalement, ces ligands adoptent une géométrie similaire à celle des phosphines traditionnellement utilisées en chimie de coordination contrairement au composé **6** (**Schéma 64**) qui est un ligand phosphine-oléfine hétérobidentate.<sup>12</sup>



**Figure 25:** Structures cristallographiques de **29** (a) et **31** (b) et zoom sur les environnements métalliques (bas)

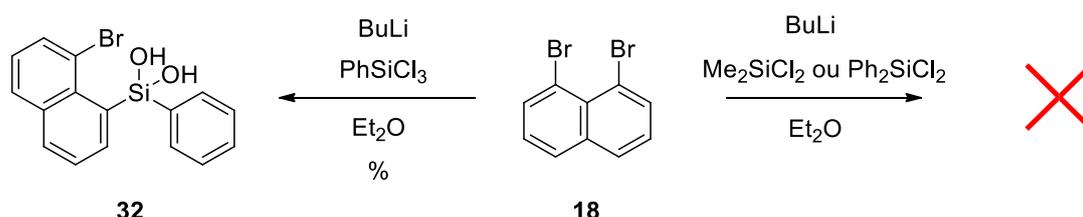
**Tableau 2.** Distances et angles des composés **28-31** obtenus avec les structures cristallographiques



	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>
P-C <sub>1</sub> (Å)	1.787 (4)	1.767 (5)	1.791 (5)	1.811 (3)
P-C <sub>6</sub> (Å)	1.801 (4)	1.774 (5)	1.797 (4)	1.814 (3)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1.441 (5)	1.426 (7)	1.429 (6)	1.432 (4)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1.426 (5)	1.434 (7)	1.431 (6)	1.439 (4)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	1.513 (5)	1.489 (7)	1.499 (6)	1.505 (4)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1.422 (5)	1.449 (5)	1.440 (6)	1.437 (4)
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> (Å)	1.426 (5)	1.437 (8)	1.442 (6)	1.429 (4)
C <sub>1</sub> -P-C <sub>6</sub> (°)	110.99 (16)	113.20 (2)	114.30 (2)	108.42 (12)
C <sub>13</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>20</sub>	38.80 (5)	35.20 (6)	37.40 (6)	36.60 (4)

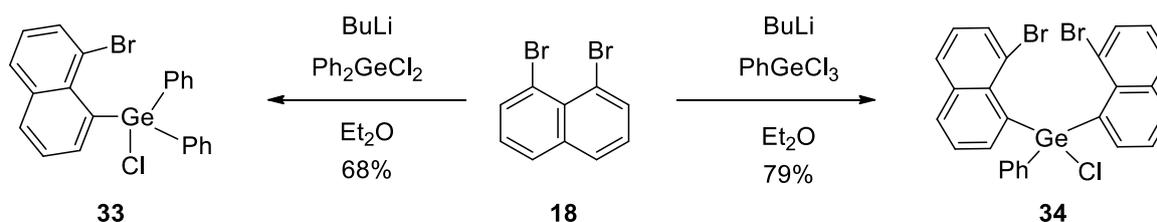
## D. Synthèse d'hétéropines incorporant un atome de silicium ou de germanium

Afin de synthétiser des HAPs incorporant des atomes de silicium ou des atomes de germanium, il a d'abord fallu synthétiser les précurseurs dibromés. En utilisant une voie de synthèse similaire à celle utilisée pour la phosphépine, une lithiation est effectuée sur le dibromonaphtalène **18** puis une espèce silylée est ajoutée. Malheureusement, lors de l'ajout de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  et de  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  aucune substitution n'est finalement observée. L'ajout de  $\text{PhSiCl}_3$  mène à une monosubstitution, puis la purification par une extraction  $\text{H}_2\text{O}/\text{DCM}$  suivie d'une colonne chromatographique sur gel de silice mène à une hydrolyse avec la formation du composé **32**. Ainsi, aucun précurseur dibromé permettant la formation d'une silépine n'a pu être obtenu.



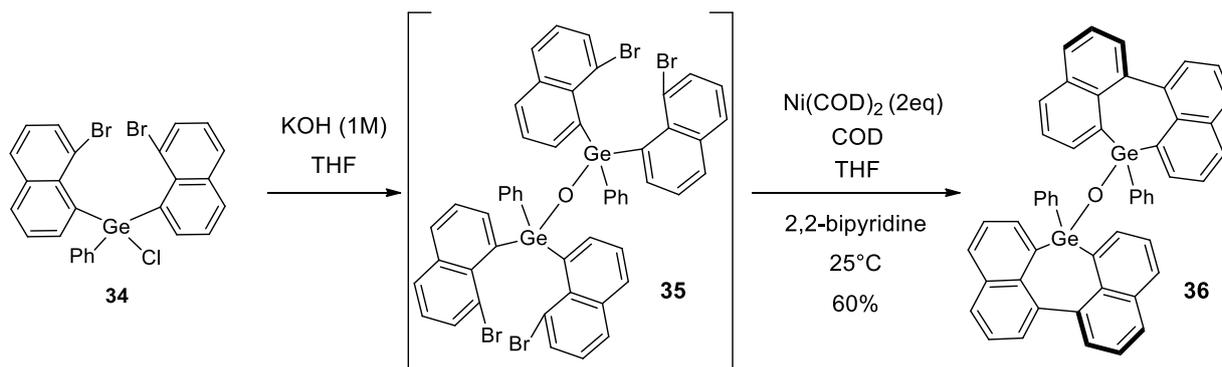
**Schéma 76 : Synthèse des précurseurs silylés**

Les mêmes réactions ont été réalisées avec des germanes. La première substitution nucléophile sur  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  ne mène pas à la di(bromonaphtyl)diphénylgermane désirée mais à la chlorogermane monosubstituée **33**. L'utilisation de  $\text{PhGeCl}_3$  a finalement permis d'obtenir la chlorodi(bromonaphtyl)phénylgermane **34**. Comme pour les intermédiaires phosphines, l'intermédiaire germane **34** présente des effets fluxionnels observés en spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . Néanmoins, ces deux chlorogermanes **33** et **34** (Schéma 77) sont stables et leurs structures ont pu être établies par diffraction des rayons X (Figure 26)



**Schéma 77 : Synthèse de la chloro(bromonaphtyl)diphénylgermane 33 et de la chlorodi(bromonaphtyl)phénylgermane 34**

Le traitement en milieu aqueux basique avec KOH permet d'obtenir l'intermédiaire **35** constitué d'une liaison Ge-O-Ge, composé qui a été confirmé par spectrométrie de masse (HRMS :  $[\text{M}+\text{H}^+](\text{C}_{52}\text{H}_{35}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{74}\text{Ge}_2)$  :  $m/z$  : 1138.7835). La formation de ce type de liaison a déjà été décrite dans la littérature<sup>26</sup>. Enfin, le composé **35** a été utilisé afin de réaliser un couplage de Yamamoto avec 2 équivalents de  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , du cyclooctadiène et la 2,2-bipyridine dans le THF distillé permettant d'obtenir le digermépine éther **36** avec un bon rendement de 60%.



### Schéma 78 : Synthèse de la digermépine éther **36**

Comme pour les intermédiaires phosphines **19** et **20**, les chlorogermanes **34** et **35** présentent des effets fluxionnels en spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. De la même façon, ces effets fluxionnels peuvent être interprétés par la présence de rotamères qui s'interconvertissent en solution. A basse température (223K), les signaux en spectroscopie RMN <sup>1</sup>H du composé **34** s'affinent correspondant au gel de la rotation des groupements naphtyles autour du germanium. De plus les structures cristallographiques des chlorogermanes **33** et **34** montrent de faibles distances entre les bromes et le germanium ( $3.104 \text{ \AA} < d_{\text{p-Br}} < 3.262 \text{ \AA}$ ), beaucoup plus courtes que la distance de Van der Waals entre les deux hétéroatomes ( $d_{\text{vdw}}(\text{Ge-Br}) = 3.99 \text{ \AA}$ ) (**Figure 26**). Ces résultats tendent à montrer la présence de faibles interactions, ici des liaisons tétrales<sup>23</sup>, ayant pour effet la stabilisation de ces intermédiaires.

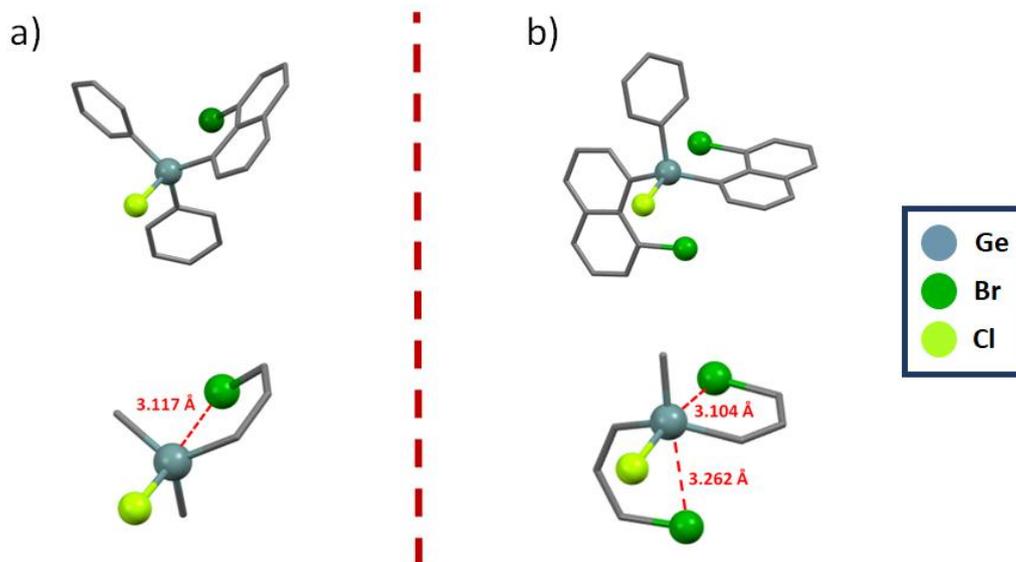


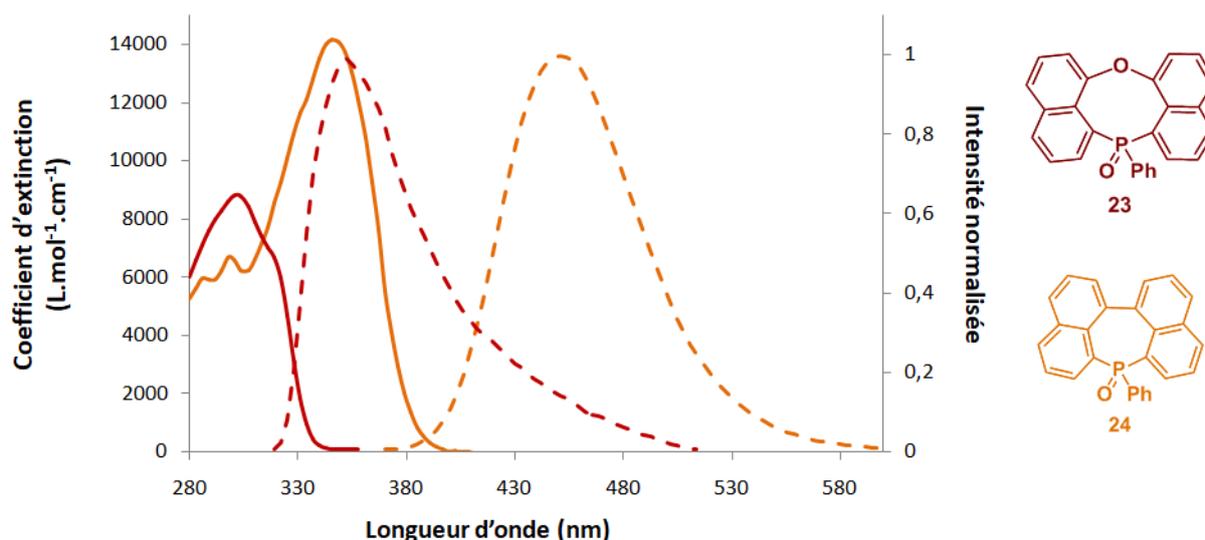
Figure 26: Structures cristallographiques **33** (a) et **34** (b) (haut) et les zooms sur l'environnement des hétéroatomes avec les distances hétéroatomes-Br en pointillé rouge (bas).

## V. Propriétés optiques et Redox

### A. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ces composés ont été mesurées dans le dichlorométhane à une concentration de  $10^{-5}$ M.

Tout d'abord, la phosphocine **23** et la phosphépine **24** ont été comparées afin d'étudier l'impact de l'insertion d'un atome d'oxygène entre les deux groupements naphtyles. La phosphépine possède une bande d'absorption à 346 nm avec un coefficient d'extinction de  $14\,200\text{ cm}^{-1}$ . L'insertion d'un atome d'oxygène entre les deux groupements naphtyles, avec la phosphocine **23**, provoque un déplacement hypsochrome de 42 nm ( $\lambda_{\text{abs}} = 304\text{ nm}$ ) (**Figure 27**). Cette observation est en total accord avec la rupture de la délocalisation entre les deux groupements naphtyles par l'ajout d'un oxygène. Ce phénomène est davantage marqué en émission, avec la phosphépine **24** qui émet autour de 446 nm et celle de la phosphocine **23** qui émet autour de 355 nm. L'insertion de l'oxygène provoque également une rigidification de la structure, mise en lumière par le plus faible déplacement de Stokes pour le composé **23** ( $\sigma = 4\,700\text{ cm}^{-1}$ ) que pour le composé **24** ( $\sigma = 6\,500\text{ cm}^{-1}$ ) (**Tableau 3**).



**Figure 27: Spectre d'absorption UV-Visible (ligne continue) et d'émission (pointillés) composés 24-26**

Les phosphépines **24-26** possèdent des spectres d'absorption similaires comme montré sur la Figure 27, avec des maxima d'absorption de 346 nm pour les composés **24** et **25**, et de 351 nm pour le composé **26**. Ces composés sont tous émissifs avec, ici encore, des maxima d'émission proches, de 446 nm pour le composé **24** et de 442 nm pour les composés **25** et **26** avec des temps de vie correspondant à des temps de vie classiques pour de la fluorescence compris entre 2,9 et 3,0 ns (**Tableau 3**). Ces trois phosphépines possèdent de bons rendements quantiques en solution autour de 46% (**Figure 28**).

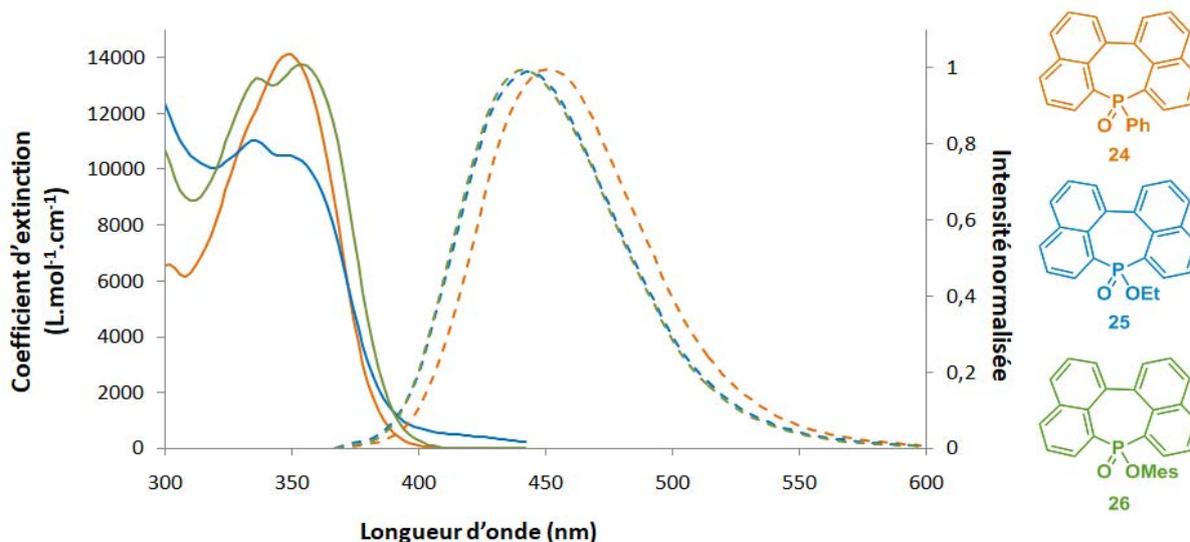


Figure 28: Spectre d'absorption UV-Visible (ligne continue) et d'émission (pointillés) composés 24-26

Ces composés sont également émissifs à l'état solide avec une émission similaire pour les composés **24** et **25** respectivement de 453 et 457 nm (Figure 29). En revanche, pour le composé **26**, deux bandes sont observées en émissions (autour de 444 nm et de 494 nm) ayant pour cause probable la présence de différents agrégats au sein de l'échantillon étudié.

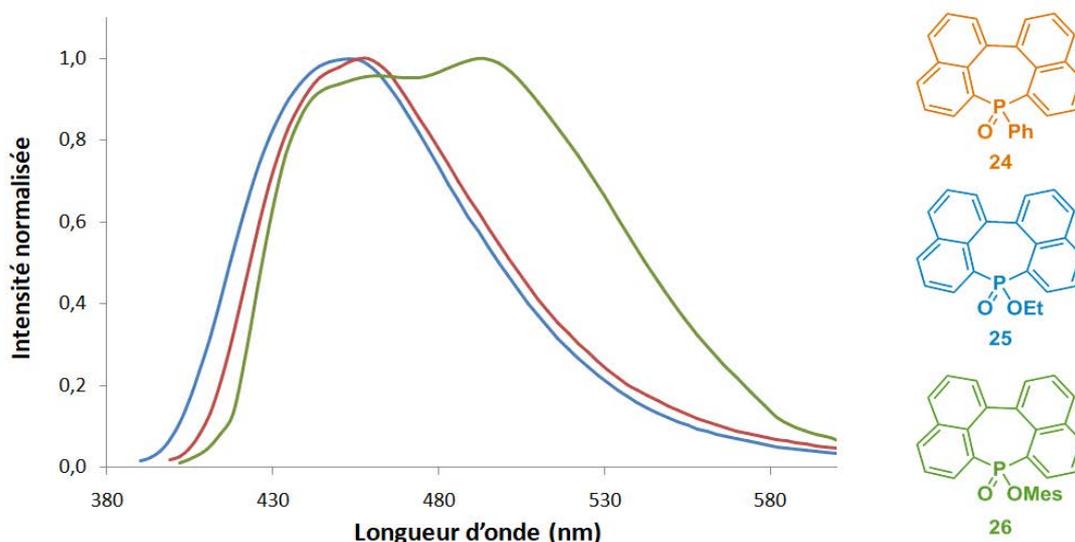


Figure 29: Spectre d'émission solide des composés 24-26

Les observations décrites, concernant les propriétés optiques des précédents composés, sont aussi valables pour la phosphépine cationique **28** et pour les complexes constitués des ligands phosphépinés **29-31**. Les maxima d'absorption sont compris entre 346 et 351 nm et ceux d'émission entre 447 et 452 nm (Figure 30). Toutefois, il peut être noté qu'une diminution de l'intensité de l'émission est observée avec des rendements quantiques en solution et à l'état solide plus faibles que les précédents composés, inférieurs à 22% en solution et inférieurs à 5% à l'état solide (Tableau 3).

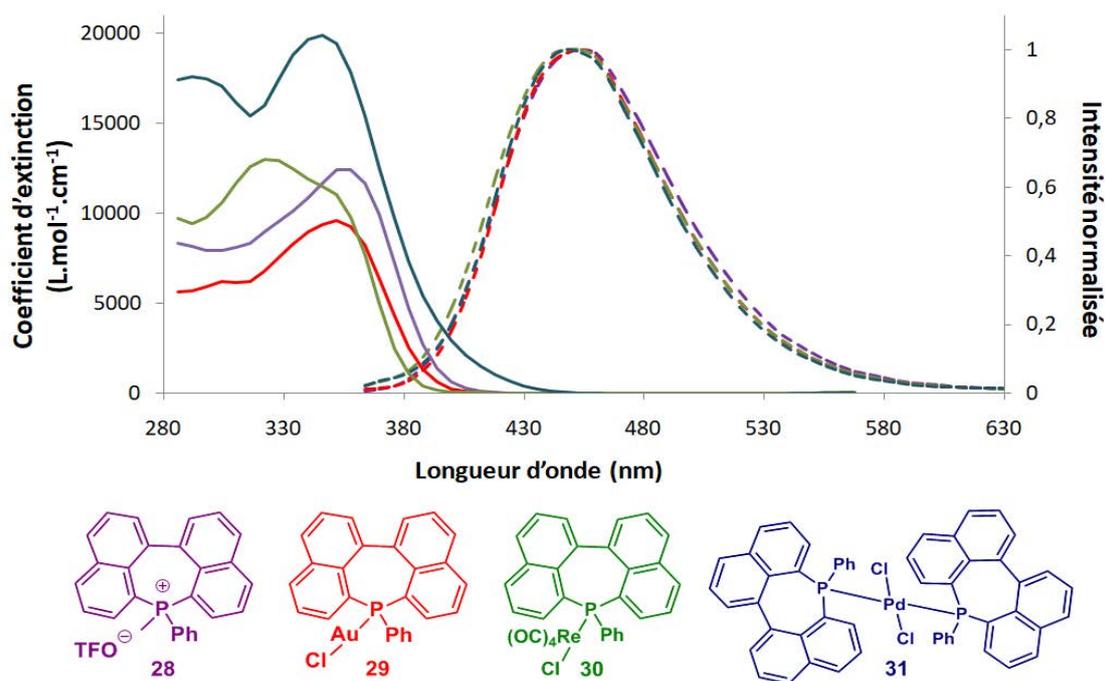


Figure 30: Spectre d'absorption UV-Visible (ligne continue) et d'émission (pointillés) des composés 28-31

Afin de mieux comprendre l'impact de la nature de l'hétéroatome introduit dans le cycle à 7 chaînons, les spectres d'absorption et d'émission de la germépine ont été enregistrés. L'ajout de l'atome de germanium conduit à un déplacement hypsochrome en absorption d'environ 27 nm (346 nm pour **24** contre 319 nm pour **36**) alors que cela conduit à un faible déplacement bathochrome de 11 nm en émission (446 nm pour **24** contre 457 nm pour **36**) (Figure 31). Ainsi, l'insertion du germanium permet d'obtenir un plus grand décalage de Stokes ( $\sigma(\mathbf{24}) = 6\,500\text{ cm}^{-1}$  pour la phosphépine contre  $\sigma(\mathbf{36}) = 9\,500\text{ cm}^{-1}$  pour la germépine) ce qui signifie que la réorganisation à l'état excité est plus importante pour la germépine (Tableau 3). En comparant à l'analogue boré **B** synthétisé par Wagner ( $\sigma(\mathbf{B}) = 1\,400\text{ cm}^{-1}$ ), ces résultats permettent d'établir un lien avec la distance de liaison entre l'hétéroatome et son atome de carbone voisin. Plus longue est la liaison hétéroatome-carbone (B-C < P-C < Ge-C), plus la structure est distordue et plus fort est le réarrangement dans l'état excité (B < P < Ge).

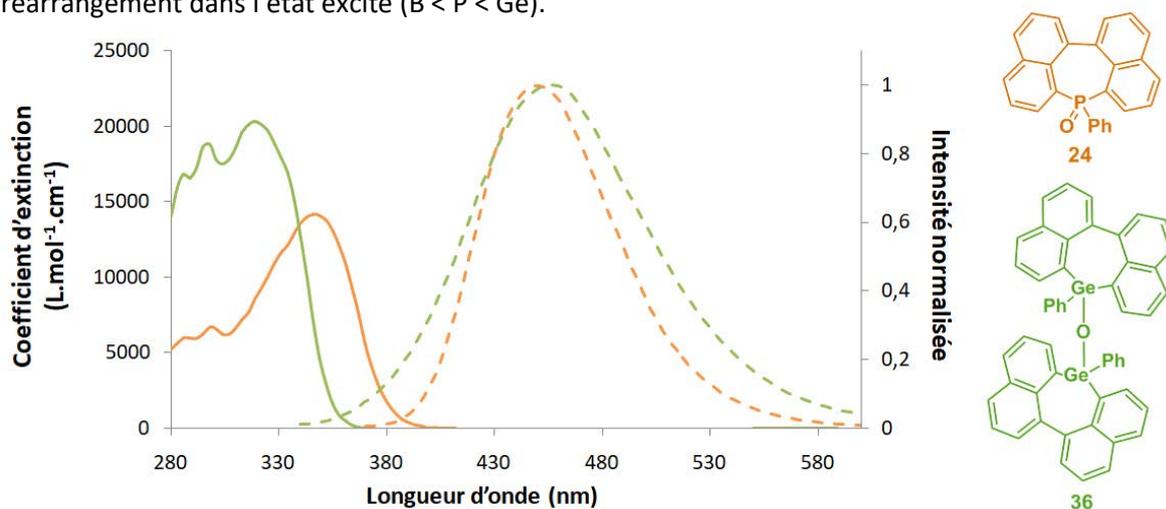


Figure 31: Spectre d'absorption UV-Visible (ligne continue) et d'émission (pointillés) des composés 24 et 36

Tableau 3. Propriétés optiques des hétéropines 24-26, 28-31 et 36

Composé	$\lambda_{\text{abs}}^a$ (nm)	$\lambda_{0-0}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{emSol}}^c$ (nm)	Déplacement de Stokes (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E_{\text{opt}}$ (eV)	$\xi_{\text{max}}$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Phi_{\text{x100liq}}$ <sub>a,b</sub>	$\Phi_{\text{x100sol}}$ <sub>c</sub>
<b>23</b>	304	330	355	-	4700	3,76	8800	0,06	-
<b>24</b>	346	386	446	441	6500	3,21	14200	0,46	0,26
<b>25</b>	346	384	442	457	6300	3,23	10500	0,46	0,27
<b>26</b>	351	386	442	494	5900	3,21	13800	0,46	0,09
<b>28</b>	351	385	454	461	6500	3,22	12800	0,22	0,05
<b>29</b>	351	385	454	430	6500	3,22	9600	0,05	0,01
<b>30</b>	339	374	452	453	7400	3,32	13200	0,03	<0,01
<b>31</b>	347	396	447	-	6500	3,13	20100	<0,01	-
<b>36</b>	319	361	457	-	9466	3,44	20300	0,27	-

<sup>a</sup> Mesuré dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 10<sup>-5</sup>M. <sup>b</sup> Mesuré par rapport à la sulfate de quinine (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1M). <sup>c</sup> Mesuré dans une sphère intégrée calibrée.

## B. Calculs théoriques

Les modifications autour de l'atome de phosphore ont donc un faible impact sur les propriétés optiques de ces composés. Ces résultats sont corroborés par les calculs théoriques TD-DFT (B3LYP/6-31G\*\*/B3LYP/6-31+G\*) qui montrent la présence d'une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour la transition HO-BV qui est la principale transition impliquée. De plus, la densité électronique de ces transitions est localisée sur la face opposée à l'atome de phosphore, entre les deux groupements naphtyles, donc l'atome de phosphore n'est pas impliqué dans les orbitales moléculaires frontières ce qui explique le faible impact des modifications autour du phosphore en absorption (**Figure 32**). C'est donc une différence notable avec les cycles à 5 et à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore précédemment décrits <sup>2c, 5a, 27</sup>.

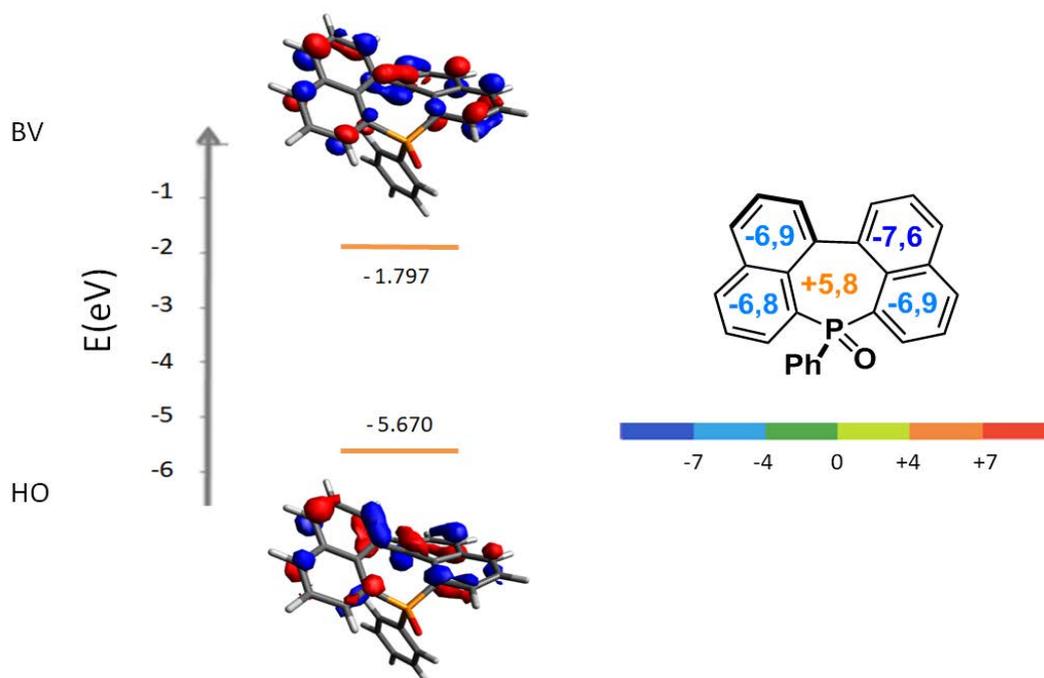
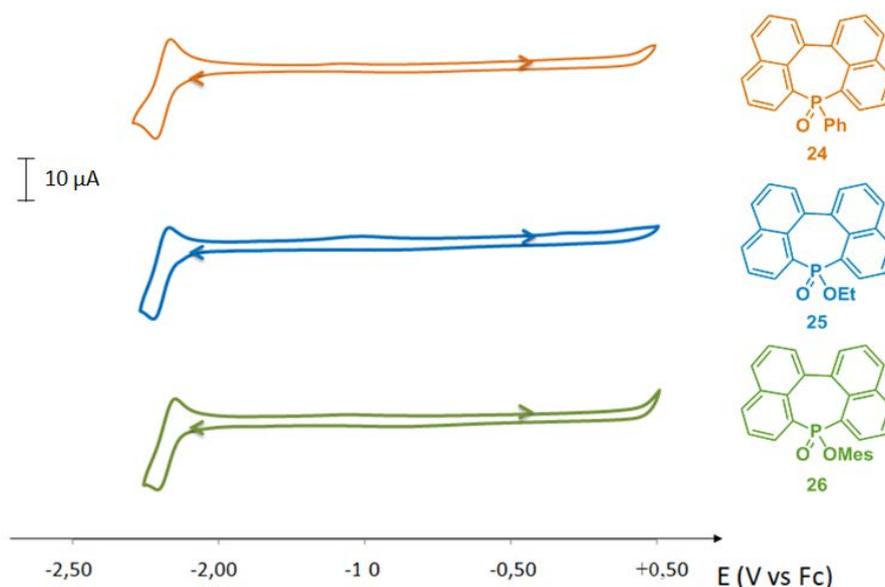


Figure 32: Orbitales moléculaires frontières (HO-BV) et valeurs de NICS(0) pour la phosphépine 24

En ce qui concerne l'aromaticité, les calculs de NICS (0) (B3LYP/6-311+G\*\*//B3LYP/6-31+G\*) montrent que le cycle à 7 chaînons est faiblement anti-aromatique (NICS (0) = +5,8) alors que les cycles à 6 du naphthalène demeurent aromatiques avec des NICS (0) compris entre -6,8 et -7,6.

### C. Propriétés redox

Les propriétés électrochimiques de tous les composés ont été mesurées dans le DMF à une concentration de  $10^{-3}M$ , avec  $Bu_4NPF_6$  (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les valeurs reportées sont mesurées par rapport au ferrocène ( $Fc^+/Fc$ ). Les composés **24** à **26** ne présentent pas de vague d'oxydation dans le DCM ou dans le DMF. Néanmoins, les 3 composés possèdent une vague réversible en réduction autour de -2,2V vs Fc dans le DMF (**Figure 33**) (**Tableau 4**). Comme attendu, la réduction n'est pas affectée lorsque l'environnement du phosphore est modifié, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en absorption et en émission et avec les calculs théoriques pour lesquels la BV restait inchangée. Ces potentiels de réductions sont également similaires à ceux des borépinines **B** synthétisées par Wagner<sup>20</sup>.



**Figure 33:** Voltampérométrie cyclique des composés **24-26** (mesurés dans le DMF à une concentration de  $10^{-3}M$ , avec  $Bu_4NPF_6$  (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

**Tableau 4.** Propriétés électrochimiques des hétéropines **23-26** et **28-31** (V vs Fc)

Composé	$E^{\text{red}}$ (V)	$E^{\text{red}}_{\text{seuil}}$ (V)	BV (eV) <sup>a</sup>
<b>23</b>	-2,25	-2,20	-2,60
<b>24</b>	-2,19	-2,12	-2,68
<b>25</b>	-2,20	-2,14	-2,66
<b>26</b>	-2,18	-2,13	-2,67
<b>28</b>	-1,90	-1,79	-3,01
<b>29</b>	-2,20	-2,13	-2,67
<b>30</b>	-2,27	-2,08	-2,72
<b>31</b>	-1,62	-1,50	-3,30

<sup>a</sup> Calculé à partir du potentiel seuil de réduction ( $BV = -(E^{\text{red}}_{\text{seuil}} + 4,80)$ ).

## VI. Fabrication d'une OLED

Puisque la phosphépine **24** possède de bons rendements quantiques de fluorescence en solution (46%) et à l'état solide (26%) (**Tableau 3**) et qu'elle possède une vague réversible en réduction, son insertion dans un dispositif type OLED à multicouche fut envisagée. Afin de déterminer la stabilité thermique de ce composé, l'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée. Cette phosphépine possède finalement une stabilité thermique suffisante pour une insertion dans un dispositif avec une décomposition thermique à 10% (TD<sub>10</sub>) de 338°C (**Figure 34**). Une OLED a été réalisée en collaboration avec Bernard Geffroy et Denis Tondelier à l'Université de Paris-Saclay. Afin de réaliser cette OLED, la phosphépine **24** a été co-évaporée avec une matrice hôte, ici le 1,3-bis(N-carbazolyl)benzene (mCP), qui est un transporteur de charge avec des niveaux HO-BV adaptés (**Figure 34**). Une anode en ITO (Indium Tin Oxide) et deux injecteurs de trous le NPB (N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine) et le CuPc (Copper(II) phthalocyanine) ont été utilisés. La cathode est quant à elle constituée d'aluminium et de fluorure de lithium et le TmPyPB a été utilisé comme injecteur d'électrons et bloqueur de trous. Les niveaux HO et BV ont été évalués à partir du potentiel seuil de réduction ( $E_{\text{red}(\text{seuil})} = -2.1 \text{ V vs Fc}$ ) et à partir de l'absorption seuil ( $\lambda_{\text{seuil}} = 385 \text{ nm}$ ) étant donné qu'aucune oxydation n'a été enregistrée ( $\text{LUMO} = 4.39 + E_{\text{red}(\text{seuil})}$ ).  $\text{HOMO} = E_{\text{LUMO}} + hc/\lambda_{\text{seuil}}$ .

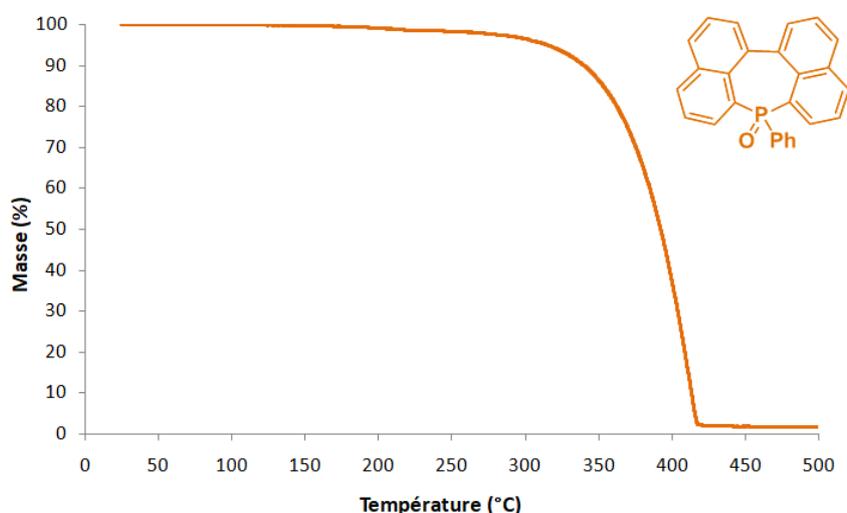


Figure 34: Analyse thermogravimétrique (TGA) de la phosphépine 24

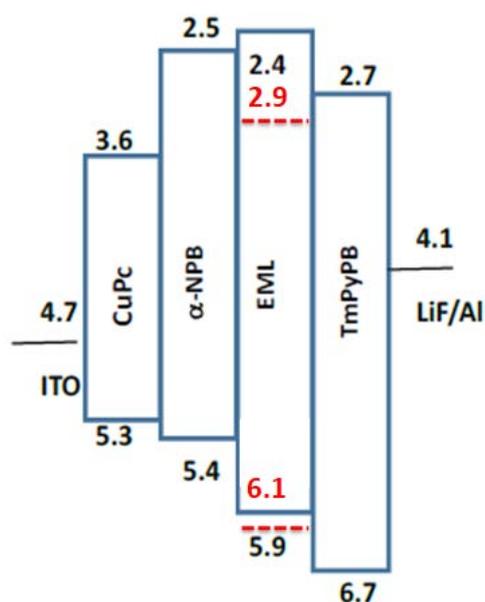


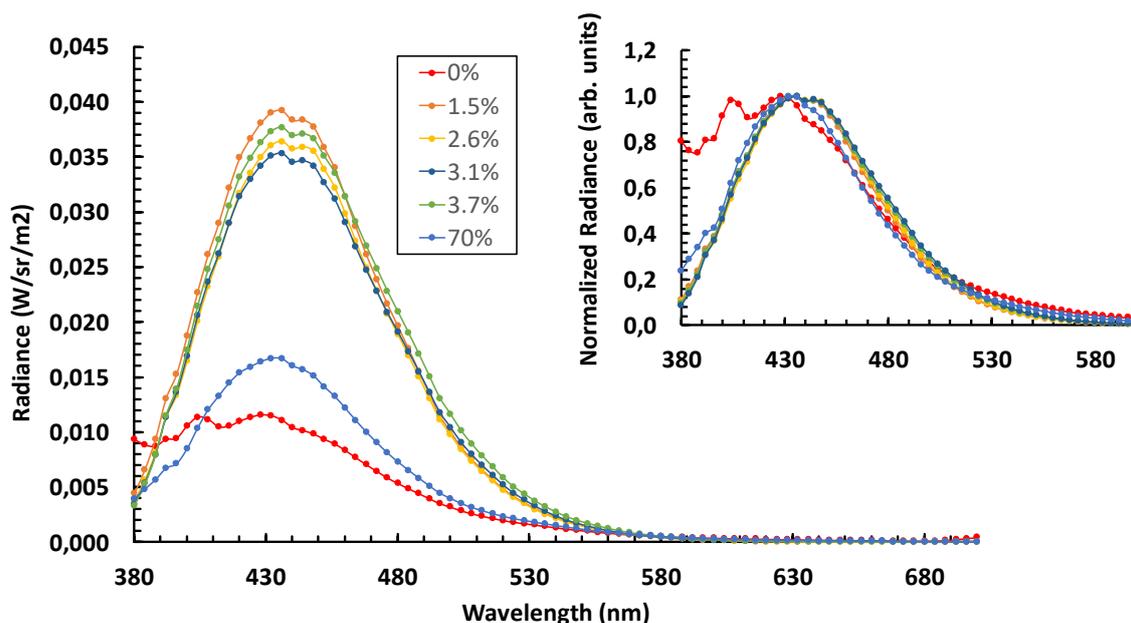
Figure 35: Composition de l'OLED avec les niveaux d'énergies HO-BV de la phosphépine 24 en rouge

Les performances des OLEDs pour différents taux de dopage de la phosphépine sont reportées (Tableau 5) et (Figure 36). Lorsque la matrice mCP est dopée avec la phosphépine 24, le spectre d'émission obtenu correspond à celui du composé 24 avec une longueur d'électroluminescence dans le bleu autour de 436 nm. Entre 1,5 et 3,7% de dopage par la phosphépine, l'efficacité du dispositif reste presque inchangée avec une EQE (External quantum efficiency) d'environ 1,6%. Cette valeur est modeste, en comparaison des dispositifs décrits dans la littérature<sup>28</sup> et en prenant en compte le fait que l'EQE maximum pour une OLEDs incorporant un composé purement fluorescent est de 5%. Lorsque le dopage est monté jusqu'à 70%, l'EQE chute à 0,7% en gardant toutefois l'émission de la phosphépine. Cette chute peut s'expliquer par la faible capacité de la phosphépine 24 pour le transport de charge.

Tableau 5. Performance des dispositifs OLEDs

Taux de dopage [%]	Von <sup>[a]</sup> [V, ±0,1]	EQE <sup>[b]</sup> [%±0,05]	CE <sup>[b]</sup> [cd/A,±0,05]	Pic <sup>[c]</sup> [nm, ±4]	CIE (x; y) <sup>[b]</sup> ±0,001
0	4,6	0,7	0,4	404	0,167; 0,110
1,5	4,1	1,6	0,9	436	0,151; 0,075
2,6	4,1	1,6	1,0	436	0,151; 0,077
3,1	4,3	1,5	0,9	436	0,150; 0,083
3,7	4,2	1,6	1,1	436	0,150; 0,086
70	3,7	0,7	0,5	436	0,161; 0,092

<sup>[a]</sup> enregistré à une luminance de 0,1 cd/m<sup>2</sup>, <sup>[b]</sup> EQE (External quantum efficiency) et CE (Current efficiency) enregistrés à 30 mA/cm<sup>2</sup>, <sup>[c]</sup> pic principal. CIE (Commission internationale de l'éclairage)

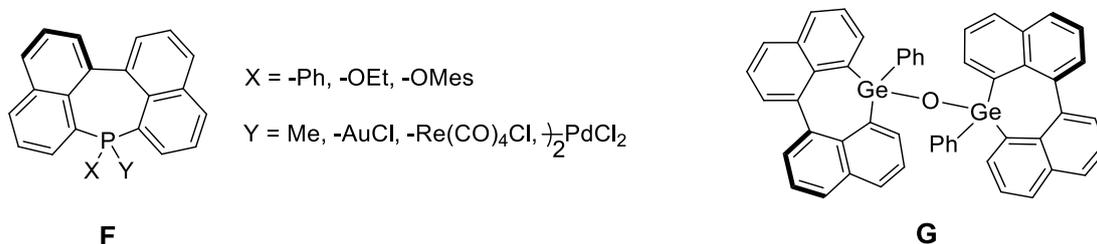


**Figure 36: Spectres d'émission des dispositifs OLEDs enregistrés à  $30 \text{ mA/cm}^2$  pour différents dopages**

Le dispositif le plus performant est celui dopé à 2,6% avec un EQE de 1,65% et un maximum d'efficacité de courant autour de  $1 \text{ cd/A}$  à  $2,5 \text{ mA/cm}^2$ . Malgré le fait que les performances de ces dispositifs soient modestes, ces résultats sont encourageants puisque c'est la première fois qu'une phosphépine est incorporée comme émetteur dans un dispositif électroluminescent. Ce dispositif possède des défauts et une modification de l'architecture multicouche peut permettre d'améliorer son efficacité. Néanmoins, ces résultats montrent donc que comme pour les cycles 4, 5 et 6 chaînons incorporant un atome de phosphore, les phosphépines sont adaptées à une insertion dans les dispositifs.

## VII. Conclusion et perspectives

Ce chapitre décrit la synthèse et l'étude des propriétés optiques et redox d'une nouvelle famille d'HAPs incorporant des hétéropines (**Figure 37**).



**Figure 37** : HAPs incorporant des hétéropines synthétisées dans ce chapitre

Une famille complète de phosphépines a été synthétisée par une méthode de fermeture de cycle à partir d'oxyde de dibromonaphtylphosphines étonnamment stables grâce à la présence combinée de protection stérique et d'interactions pnictogènes. Pour cela, le couplage de Yamamoto s'est avéré être la méthode la plus efficace menant à de bons rendements compris entre 51% et 78%. Le couplage d'Ullmann avec l'oxyde de di(bromonaphtyl)phénylphosphine **20** a étonnamment mené à la formation d'un cycle à 8 chaînons (**23**) incorporant un atome de phosphore mais aussi un atome d'oxygène. Tous ces composés sont émissifs en solution avec des longueurs d'émission maximales entre 442 et 446 nm et à l'état solide avec des longueurs d'émission maximales entre 430 et 461 nm et avec de bons rendements quantiques (46% en solution et entre 9 et 27% à l'état solide).

Par la suite l'environnement des atomes de phosphore a été diversifié afin de préparer une phosphépine cationique mais aussi des complexes de coordination avec différents ions métalliques (Au (I), Pd(II), Re(I)) à partir de la phosphépine- $\sigma^3\lambda^3$ . Ces complexes adoptent des sphères de coordination classiques de phosphines  $\sigma$ -donneurs traditionnellement utilisées en catalyse.

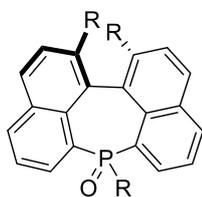
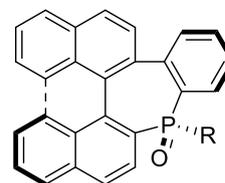
Finalement, les modifications autour de l'atome de phosphore ont un faible impact sur ces structures, aussi bien sur leur géométrie que sur leurs propriétés optiques et redox. Cette observation est corroborée par des calculs DFT.

Une hétéropine incorporant un atome de germanium (germépine) a également été synthétisée en suivant la même méthode de synthèse que pour la phosphépine. Ce composé est émissif dans le bleu et possède un déplacement de Stokes supérieur à celui de la phosphépine.

Enfin, en considérant les bonnes propriétés optoélectroniques et la bonne stabilité thermique des phosphépines, la phosphépine **24** a été insérée dans une OLED à multicouches. Ce dispositif émet dans le bleu avec une émission correspondant à l'émission de la phosphépine et avec un EQE de 1,6%.

En perspective, il serait intéressant de synthétiser une phosphépine pour laquelle la conformation due à la distorsion du cycle soit bloquée, ce qui pourrait permettre de séparer les énantiomères. Pour cela, il faudra repenser la voie de synthèse afin d'introduire des groupements encombrants (Composé **H**, **Figure 38**). Une autre possibilité est de travailler sur un squelette phosphépine polyaromatique différent. Par exemple, Widhalm *et al*, ont synthétisé la phosphépine

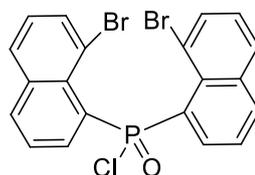
hélicoïdale **I** à partir du BINAP commercialement disponible.<sup>29</sup> Les propriétés optiques, redox et chiroptiques de cette famille de composés n'ont jamais été étudiées. Des travaux sont en cours au sein du laboratoire pour explorer le potentiel de ces composés pour des applications potentielles en optoélectroniques.

**H****I**

*Figure 38: Perspectives de synthèse*

## VIII. Partie expérimentale

All experiments were performed under argon atmosphere 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 basic alumina (Aldrich, Type 5016A, 150 mesh, 58 Å) or silica gel (Merck Geduran 60, 0.063-0.200 mm).  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were recorded on Bruker AV III 300 and 400 MHz NMR spectrometers equipped with BBO or BBFO probe heads. Assignment of proton and carbon atoms is based on COSY, NOESY, edited-HSQC and HMBC experiments.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) using residual solvent signal as reference. In the NMR description. 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 rt on a VARIAN Cary 5000 spectrophotometer. The UV-Vis emission and excitation 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 in solution were calculated relative to quinine sulfate ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.1 M),  $\phi_{\text{ref}} = 0.55$ . The absolute quantum yields were measured with a C9920-03 Hamamatsu. 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. For the measurements, concentrations of  $10^{-3}$  M of the electroactive species were used in freshly distilled and degassed DMF and 0.2 M tetrabutylammoniumhexafluorophosphate.

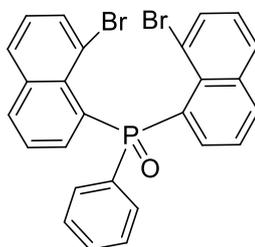


### **Compound 19** :

1,8-Dibromonaphthalene (300 mg, 1.06 mmol, 4 eq) was dissolved in 20 mL of dry  $\text{Et}_2\text{O}$ . The solution was cooled down to  $-80^\circ\text{C}$  then BuLi (0.42 mL, 1.06 mmol, 4 eq) was added dropwise and the solution was stirred for 30 min at  $-80^\circ\text{C}$  then 30 min at rt. The solution was again cooled down to  $-80^\circ\text{C}$  and  $\text{PCl}_3$  (37 mg, 0.27 mmol, 1 eq) was added dropwise. The mixture was then stirred at RT overnight. Then the solution was quenched with 4 mL of water. 6 mL of DCM and 1 mL of  $\text{H}_2\text{O}_2$  were added. After 2h of stirring, the solution was extracted with water and evaporated. The crude mixture was purified by silica gel chromatography using DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$  (85/15) to afford **19** as a white powder (134 mg, 99 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223K): 8.90 (ddd,  $J = 20.1$  Hz,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1H), 8.22-8.13 (m, 2H), 8.09-8.02 (m, 2H), 7.94 (t,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.76-7.69 (m, 2H), 7.47-7.43 (m, 1H), 7.36-7.27 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$

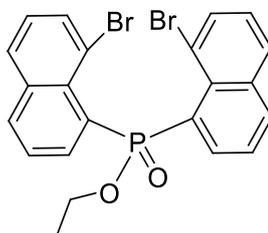
**NMR** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223K)  $\delta$  137.7 (d,  $J_{C-P}$  = 8.8 Hz), 136.6 (d,  $J_{C-P}$  = 10.5 Hz), 136.1 (d,  $J_{C-P}$  = 10.4 Hz), 135.6 (d,  $J_{C-P}$  = 20.5 Hz), 135.3 (d,  $J_{C-P}$  = 3.5 Hz), 135.1 (d,  $J_{C-P}$  = 3.7 Hz), 131.9 (d,  $J_{C-P}$  = 5.6 Hz), 129.7 – 129.1 (m), 127.1 (d,  $J_{C-P}$  = 26.2 Hz), 124.6 (d,  $J_{C-P}$  = 15.8 Hz), 124.0 (d,  $J_{C-P}$  = 20.5 Hz), 119.0 (d,  $J_{C-P}$  = 6.0 Hz). **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  +51.6. **HRMS** (ESI, CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 7/3) [M+Na]<sup>+</sup>(C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>OClBr<sub>2</sub>PNa) m/z Calculated : 514.85732, m/z Found : 514.8572.



### **Compound 20 :**

1,8-Dibromonaphthalene (2 g, 7.1 mmol, 3 eq) was dissolved in 80 mL of dry Et<sub>2</sub>O. The solution was cooled down to -80°C then BuLi (2.8 mL, 7.1 mmol, 3 eq) was added dropwise and the solution was stirred for 30 min at -80°C then 30 min at rt. The solution was again cooled down to -80°C and PhPCl<sub>2</sub> (0.423 mg, 2.37 mmol, 1 eq) was added dropwise. The mixture is then stirred at RT overnight. Then the solution was quenched with 16 mL of water. 25 mL of DCM and 4 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were added. After 2h of stirring, the solution was extracted with water and evaporated. The crude mixture was purified by silica gel chromatography using DCM/Et<sub>2</sub>O (85/15) to afford **21** as a white powder (1.26 g, 99 %)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 243 K): 8.11-8.02 (m, 4H), 7.99-7.94 (m, 3H), 7.84 (dd,  $J$  = 8 Hz,  $J$  = 2 Hz, 1H), 7.67-7.52 (m, 3H), 7.48-7.30 (m, 6H). **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 273K): 138.0 (d,  $J_{C-P}$  = 150 Hz, Cq), 137.9 (d,  $J_{C-P}$  = 14 Hz, CH), 137.4 (d,  $J_{C-P}$  = 12 Hz, CH), 137.0 (d,  $J_{C-P}$  = 7 Hz, Cq), 135.0 (d,  $J_{C-P}$  = 60 Hz, CH), 133.9 (d,  $J_{C-P}$  = 6 Hz, CH), 132.6 (d,  $J_{C-P}$  = 260 Hz, Cq), 132.4 (d,  $J_{C-P}$  = 2 Hz, Cq), 132.4 (s, CH), 131.3 (s, CH), 129.5 (d,  $J_{C-P}$  = 53 Hz, CH), 126.8 (d,  $J_{C-P}$  = 17 Hz, CH), 124.2 (d,  $J_{C-P}$  = 15 Hz, CH), 120.2 (s, Cq). **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  +42.9. **HRMS** (ESI, CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 9/1) : [M+Na]<sup>+</sup> (C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>ONaBr<sub>2</sub>P) m/z Calculated : 556.9276, m/z Found : 556.9274.

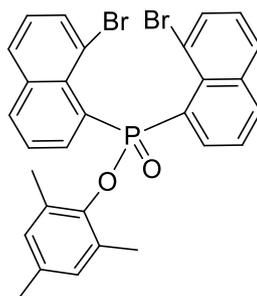


### **Compound 21 :**

**(General method A)**. NaH (129 mg, 3.235 mmol, 4 eq) was dissolved in 40 mL of THF, then EtOH (149 mg, 3.235 mmol, 4 eq) was added at 0°C. After 1.5 h stirring, **19** (400 mg, 0.809 mmol, 1 eq) was added at 0°C, and the reaction was stirred at RT during 2h. Then the solution was quenched with

water, extracted with DCM and the solvents were evaporated. The crude mixture was purified by silica gel chromatography using DCM/Et<sub>2</sub>O (9/1) to afford **21** as a white powder (320 mg, 78 %).

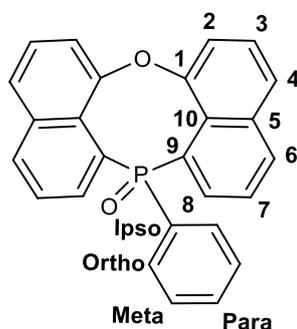
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293K) δ 8,82-7.49 (m, 8H), 7.54-7.34 (m, 4H), 4.19-3.98 (m, 2H, H<sub>CH2</sub>), 1.39-1.28 (m, 3H, H<sub>CH3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 137.2 (s, Cq), 135.4 (s, CH), 134.5 (s, CH), 133.6 (s, Cq), 129.8 (s CH), 127.0 (s, Cq), 124.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.8 Hz, CH), 120.4 (s, Cq), 62.1 (s, C<sub>CH2</sub>), 16.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.6 Hz, C<sub>CH3</sub>). 1C is not observable due to overlap. <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +38.0. HRMS (ESI, CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 9/1) [M+Na]<sup>+</sup>(C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>NaP) m/z Calculated : 524.92251, m/z Found : 524.9224.



#### Compound 22 :

**General Method A** was used with mesitol (396 mg, 2.91 mmol, 4 eq) and **19** (360 mg, 0.78 mmol, 1 eq) to afford **22** as a white powder (320 mg, 78 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.69-8.63 (m, 2H), 8.05 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.9 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.76 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.50 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 7.30 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 6.81 (s, 2H), 2.24 (s, 3H, Me), 2.06 (s, 6H, Me). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 148.8 (s, Cq), 137.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.1 Hz, CH), 137.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.4 Hz, Cq), 134.9 (s, CH), 134.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.4 Hz, CH), 133.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.3 Hz, Cq), 133.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 8,1 Hz, Cq), 133.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 142.6 Hz, Cq), 130.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.4 Hz, Cq), 130.0 (s, CH), 129.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.1 Hz, CH), 126.9 (s, CH), 125.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.4 Hz, CH), 120.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 5.1 Hz, Cq), 20.7 (s, Me), 19.1 (s, Me). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +29.7. HRMS (ESI, CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 90/10) [M+Na]<sup>+</sup>(C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>Br<sub>2</sub>NaO<sub>2</sub>P) m/z Calculated : 614,96946, m/z Found : 614.9691.

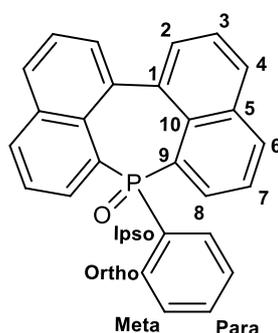


#### Compound 23 :

**20** (200 mg, 0,373 mmol, 1 eq) and Cu(0) (47 mg, 0,746 mmol, 2 eq) were dissolved in 30 mL of DMF and 1 mL of water was added. Then the reaction was heated to 160°C during 2 day. Then DMF was

evaporated and the crude mixture was purified by silica gel chromatography using DCM/AcOEt (1/1) to afford **23** as a white powder (49 mg, 35 %).

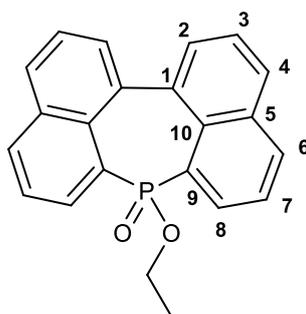
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 9.00 (ddd, 2H, J = 14.5, 7.2, 1.3 Hz, H<sub>8</sub>), 8.10 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H<sub>6</sub>), 7.81 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H<sub>4</sub>), 7.76 (t, 2H, J = 8.1 Hz, H<sub>7</sub>), 7.66 (d, 2H, J = 7.7 Hz, H<sub>2</sub>), 7.53 (t, 2H, J = 7.9 Hz, H<sub>3</sub>), 7.41 – 7.34 (m, 1H, H<sub>para</sub>), 7.29 – 7.16 (m, 4H, H<sub>meta, ortho</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 154.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.8 Hz, C<sub>q</sub>), 139.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 121.7 Hz, C<sub>ipso</sub>), 137.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 6.5 Hz, C<sub>8</sub>), 135.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.0 Hz, C<sub>q</sub>), 132.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz, C<sub>6</sub>), 130.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.9 Hz, C<sub>para</sub>), 129.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 5.5 Hz, C<sub>q</sub>), 128.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.7 Hz, C<sub>ortho</sub>), 128.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.1 Hz, C<sub>meta</sub>), 127.0 (s, C<sub>3</sub>), 126.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.8 Hz, C<sub>7</sub>), 126.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 101.4 Hz, C<sub>9</sub>), 126.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.4 Hz, C<sub>4</sub>), 119.0 (s, C<sub>2</sub>). **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +25.8. **HRMS** (ESI, CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 90/10) : [M+Na]<sup>+</sup> (C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NaP): m/z Calculated : 415.0864, m/z Found : 415.0858.



#### **Compound 24 :**

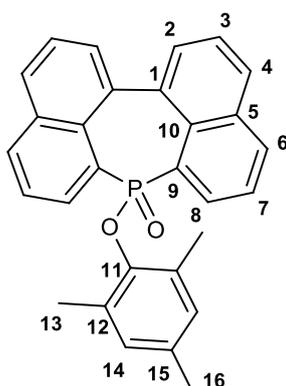
(**General method B**) **19** (200 mg, 0.372 mmol, 1 eq) and 2,2 bipyridine (116 mg, 0.746 mmol, 2 eq) were dissolved in 400 mL of dry THF and degassed for 20 min. COD (0.09, 0.746 mmol, 2 eq) and Ni(COD)<sub>2</sub> (206 mg, 0.746 mmol, 2 eq) were added and the solution was stirred overnight at 25°C then 20 mL of MeOH were added. The mixture was filtered on MgSO<sub>4</sub>, washed with Et<sub>2</sub>O and the THF was evaporated. The crude mixture was purified by silica gel chromatography using DCM/AcOEt (1/1) to afford **24** as a white powder (108 mg, 78 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.77 (ddd, 2H, J = 14.4 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.4 Hz, H<sub>8</sub>), 8.15 (d, 2H, J = 8.1 Hz, H<sub>6</sub>), 7.95 (d, 2H, J = 7.7 Hz, H<sub>2or4</sub>), 7.75 (t, 2H, J = 7.4 Hz, H<sub>7</sub>), 7.55-7.49 (m, 4H, H<sub>3</sub> and H<sub>2or4</sub>), 7.15-7.11 (m, 1H, H<sub>para</sub>), 6.95-6.99 (m, 2H, H<sub>meta</sub>), 6.82-6.77 (m, 2H, H<sub>ortho</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 140.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 2,0 Hz, C<sub>1</sub>), 137.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 118 Hz, C<sub>ipso</sub>), 136.1 (s, C<sub>q</sub>), 134.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 4,5 Hz, C<sub>8</sub>), 133.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 2,9 Hz, C<sub>6</sub>), 133.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 10,1 Hz, C<sub>5</sub>), 132.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 11,4 Hz, C<sub>10</sub>), 131.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 2,3 Hz, C<sub>para</sub>), 130.1 (s, C<sub>q</sub>), 130.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 10,4 Hz, C<sub>ortho</sub>), 128.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 12,1 Hz C<sub>9</sub>), 128.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 12,1 Hz, C<sub>meta</sub>), 126.7 (s, C<sub>q</sub>), 125.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.1 Hz, C<sub>7</sub>). **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +22.7. **HRMS** (ESI, CH<sub>3</sub>CN / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 80/20) [M+H]<sup>+</sup> (C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>OP) m/z Calculated : 377.10898, m/z Found : 377.1088.

**Compound 25 :**

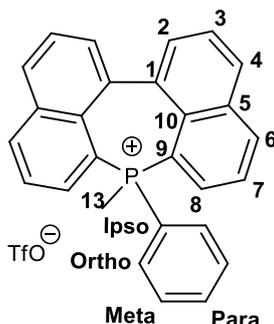
**General method B** was used with **21** (100 mg, 0.198 mmol, 1eq). The crude mixture was purified by silica gel chromatography using DCM/AcOEt (1/1) to afford **25** as a white powder (36 mg, 53 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8,58 (ddd, 2H, J = 14.9 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.5 Hz, H<sub>8</sub>), 8.15 (d, 2H, J = 8.1 Hz, H<sub>6</sub>), 7.97 (d, 2H, J = 7.7 Hz, H<sub>2or4</sub>), 7.69-7.61 (m, 6H, H<sub>7</sub>, H<sub>3</sub> and H<sub>2or4</sub>), 3.03 (q, 2H, J = 7.2 Hz, H<sub>11</sub>), 0.55 (t, 3H, J = 7.5 Hz, H<sub>12</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 140.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.9 Hz, C<sub>q</sub>), 136.2 (s, C<sub>7</sub>), 134.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz, C<sub>6</sub>), 134.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.5 Hz, C<sub>q</sub>), 134.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 5.8 Hz, C<sub>8</sub>), 132.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.6 Hz, C<sub>q</sub>), 130.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.8 Hz, C<sub>2or4</sub>), 127.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 129.5 Hz, C<sub>9</sub>), 126.8 (s, C<sub>3or7</sub>), 125.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.5 Hz, C<sub>3or7</sub>), 60.2 (s, CH<sub>2</sub>), 15.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.6 Hz, CH<sub>3</sub>). **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ +27.2. **HRMS** (ESI, CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 9/1) [M+Na]<sup>+</sup>(C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Na P) m/z Calculated : 367.0854, m/z Found : 367.0857.

**Compound 26 :**

**General Method B** was used with **22** (65 mg, 0.109 mmol, 1 eq) to afford **26** as white powder (38 mg, 47 %).

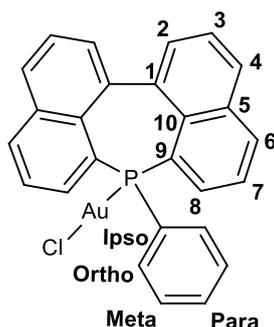
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8,58 (ddd, 2H, J = 15.3 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.5 Hz, H<sub>8</sub>), 8.19 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H<sub>6</sub>), 8.00 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H<sub>2or4</sub>), 7.75 (d, 2H, J = 7.5 Hz, H<sub>2or4</sub>), 7.69-7.64 (m, 4H, H<sub>3,7</sub>), 6.58 (s, 2H, H<sub>14</sub>), 2.10 (s, 3H, H<sub>16</sub>), 1.33 (s, 6H, H<sub>13</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 146.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.0 Hz, C<sub>11</sub>), 140.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.9 Hz, C<sub>q</sub>), 136.4 (s, C<sub>2or4</sub>), 134.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz, C<sub>6</sub>), 134.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.6 Hz, C<sub>q</sub>), 134.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.1 Hz, C<sub>q</sub>), 133.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 6.2 Hz, C<sub>8</sub>), 132.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.7 Hz, C<sub>q</sub>), 130.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz, C<sub>q</sub>), 130.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.9 Hz, C<sub>2or4</sub>), 129.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.0 Hz, C<sub>14</sub>), 128.2 (s, C<sub>q</sub>), 127.0 (s, C<sub>3or7</sub>), 125.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.7 Hz, C<sub>3or7</sub>), 20.6 (s, C<sub>16</sub>), 17.2 (s, C<sub>13</sub>). **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +28.1. **HRMS** (ESI, CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 9/1) [M+Na]<sup>+</sup>(C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NaP) m/z Calculated : 457.1328, m/z Found: 457.1311.



### Compound 28 :

(General method C) **24** (80 mg, 0.2 mmol, 1 eq) was dissolved in 6 mL of dry toluene.  $\text{HSiCl}_3$  (270 mg, 2.0 mmol, 10 eq) was added dropwise and then heated to reflux 1h. The mixture was filtered on alumina under argon and wash with distilled THF. The solvent was evaporated under the schlenk line vacuum and the resulting compound was dissolved in 10 mL of dry DCM, then MeOTf (98 mg, 0.6 mmol, 3 eq) was added to 0°C. The mixture was stirred at R.T. for 1h30 and finally washed with an extraction  $\text{H}_2\text{O}/\text{DCM}$ . The organic phase was dried on  $\text{MgSO}_4$  and the solvent evaporated. A minimum of DCM was used to dissolve the mixture, heptane was added and the flask was put in fridge during 1 night. The next day the solvent was removed to afford **28** as a white powder. (95 mg, 91 %).

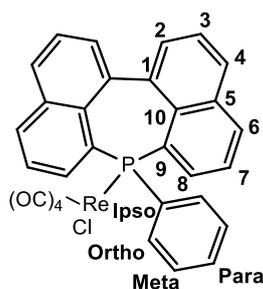
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8,38 (dt, 2H,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 1.6$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 8.09 (m, 4H,  $\text{H}_8$  et  $\text{H}_{2\text{or}4}$ ), 7.79 (m, 2H,  $\text{H}_7$ ), 7.73 (t, 2H,  $J = 7.7$  Hz  $\text{H}_3$ ), 7.63 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{para}}$ ), 7.58 (m, 2H,  $\text{H}_{2\text{or}4}$ ), 7.45 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 7.21 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 2.64 (m, 3H,  $\text{H}_{13}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  138.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.9$  Hz, Cq), 138.2 (s,  $\text{C}_{2\text{or}4}$ ), 137.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 3.4$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 136.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.6$  Hz,  $\text{C}_{2\text{or}4}$ ), 135.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 3.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{para}}$ ), 134.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10.4$  Hz, Cq), 132.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.1$  Hz, Cq), 132.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 131.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 1.6$  Hz,  $\text{C}_8$ ), 130.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 128.6 (s,  $\text{C}_3$ ), 126.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 14.5$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 122.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 91.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 114.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 86.3$  Hz,  $\text{C}_9$ ), 12.6 (d,  $J_{\text{C-P}} = 61.3$  Hz,  $\text{C}_{13}$ ).  $^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -79.9.  $^{31}\text{P NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  +23.7. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 90/10)  $\text{M}^+(\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{P})$ : m/z Calculated : 375.1297, m/z Found : 375.1298.



### Compound 29 :

**General method C** was used with **24** (60 mg, 0.153 mmol, 1 eq), 5 mL of dry toluene,  $\text{HSiCl}_3$  (207 mg, 1.53 mmol, 10 eq) and  $\text{Me}_2\text{SAuCl}$  (45 mg, 0.153 mmol, 1 eq). The compound was dissolved in DCM and filtered on celite. Then heptane was added and the flask was put in the fridge during 1 night. The next day the solvent was removed to afford the compound **29** as a white powder (64 mg, 71 %).

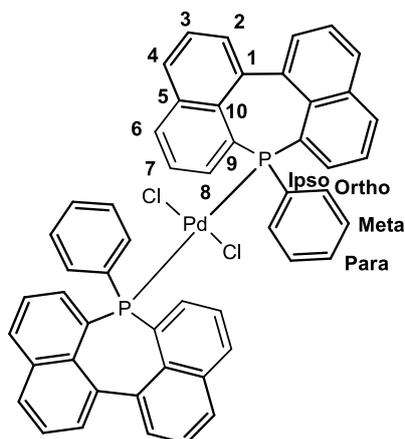
**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8,82 (ddd, 2H,  $J = 21.6$  Hz,  $J = 6.9$  Hz,  $J = 1.3$  Hz,  $\text{H}_8$ ), 8.13 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 7.90 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz,  $\text{H}_{2\text{or}4}$ ), 7.68 (t, 2H,  $J = 6.8$  Hz  $\text{H}_7$ ), 7.50 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 7.34 (d, 2H,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{H}_{2\text{or}4}$ ), 7.07 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{para}}$ ), 6.93 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 6.54 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ).  **$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  140.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 27.6$  Hz,  $\text{C}_8$ ), 139.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}_q$ ), 136.6 (s,  $\text{C}_{2\text{or}4}$ ), 134.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.9$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 134.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.1$  Hz,  $\text{C}_q$ ), 133.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 60.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 3.4$  Hz,  $\text{C}_q$ ), 130.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 130.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{para}}$ ), 130.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 0.9$  Hz,  $\text{C}_{2\text{or}4}$ ), 128.5 (s,  $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 127.3 (s,  $\text{C}_3$ ), 125.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 17.9$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 124.1 (d,  $J_{\text{C-P}} = 60.1$  Hz,  $\text{C}_9$ ).  **$^{31}\text{P}$  NMR** (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  +45.7. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) [ $\text{M}+\text{Na}^+$ ]( $\text{C}_{26}\text{H}_{17}^{35}\text{ClNaPAu}$ ) :  $m/z$  Calculated : 615.0314  $m/z$  Found : 615.0316.



### **Compound 30 :**

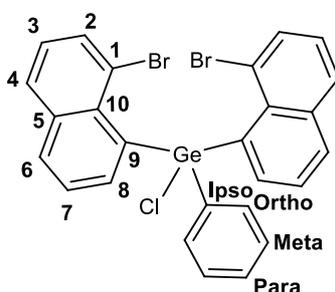
**General method C** was used with **24** (80 mg, 0.204 mmol, 1 eq), 5 mL of dry Toluene and  $\text{HSiCl}_3$  (275 mg, 2.04 mmol, 10 eq). After the phosphorus deprotection, the mixture was dissolved in 10 mL of dry toluene and  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (73 mg, 0.204 mmol, 1 eq) was added. Then the mixture was heated to reflux during 1h30. Finally the compound was dissolved in DCM and filtered on celite. Then heptane was added and the flask was put in the fridge during 1 night. The next day the solvent was removed to afford the compound **30** as a white powder (106 mg, 75 %).

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.98 (m, 6H), 7.65 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz), 7.58 (m, 3H), 7.51 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 7.41 (m, 4H).  **$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  186.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 8.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{CO}}$ ), 184.6 (d,  $J_{\text{C-P}} = 58.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{CO}}$ ), 182.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 5.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{CO}}$ ), 140.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.6$  Hz,  $\text{C}_q$ ), 137.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.3$  Hz,  $\text{CH}$ ), 136.6 (s,  $\text{CH}$ ), 135.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 49.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 135.1 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.3$  Hz,  $\text{CH}$ ), 134.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.6$  Hz,  $\text{C}_q$ ), 132.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$  Hz,  $\text{CH}$ ), 132.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.4$  Hz,  $\text{C}_q$ ), 132.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.4$  Hz,  $\text{CH}$ ), 131.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 45.5$  Hz,  $\text{C}_9$ ), 131.0 (s,  $\text{CH}$ ), 129.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 127.3 (s,  $\text{CH}$ ), 125.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.3$  Hz,  $\text{CH}$ ).  **$^{31}\text{P}$  NMR** (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  15.2. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) : [ $\text{M}-\text{Cl}$ ] $^+$ ( $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{PRe}$ ) :  $m/z$  Calculated : 659.0422,  $m/z$  Found : 659.0414.

**Compound 31 :**

**General method C** was used with **24** (60 mg, 0.153 mmol, 1 eq), 5 mL of dry Toluene,  $\text{HSiCl}_3$  (207 mg, 1.53 mmol, 10 eq) and  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2$  (19 mg, 0.075 mmol, 0.5 eq). The compound was dissolved in DCM and filtered on celite. Then heptane was added and the flask was put in the fridge during 1 night. The next day, the solid was filtrated to afford the compound **31** as a yellow powder (61 mg,  $\eta = 97\%$ ).

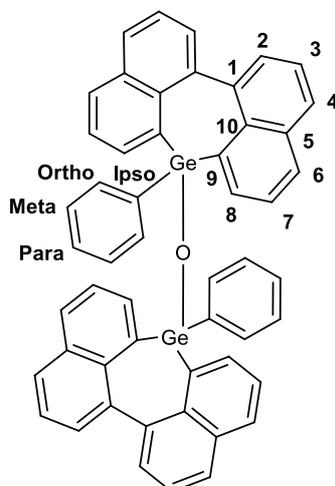
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.80 (q, 4H,  $J = 8.2$  Hz,  $\text{H}_8$ ), 8.10 (t, 4H,  $J = 8.2$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 7.92 (d, 4H,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_7$ ), 7.71 (t, 4H,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{H}_{2\text{or}4}$ ), 7.53 (t, 4H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{H}_7$ ), 7.38 (d, 4H,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{H}_{2\text{or}4}$ ), 7.12 (t, 2H,  $J = 8.1$  Hz,  $\text{H}_{\text{para}}$ ), 7.01 (t, 4H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 6.81 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  not measured for solubility reasons.  $^{31}\text{P NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  36.2. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )  $[\text{M}+\text{Na}^+](\text{C}_{52}\text{H}_{34}^{35}\text{Cl}_2\text{Na P}_2^{108}\text{Pd})$  :  $m/z$  Calculated : 921.0444,  $m/z$  Found : 921.0439.

**Compound 34 :**

1,8-Dibromonaphtalene (1.0 g, 3.53 mmol, 2.7 eq) was dissolved in 50 mL of dry  $\text{Et}_2\text{O}$ . The solution was cooled down to  $-80^\circ\text{C}$  then  $\text{BuLi}$  (1.41 mL, 3.53 mmol, 2.7 eq) was added dropwise and the solution was stirred for 30 mn at  $-80^\circ\text{C}$  then 30 mn at rt. The solution was again cooled down to  $-80^\circ\text{C}$  and  $\text{PhGeCl}_3$  (120 mg, 0.47 mmol, 1 eq) was added dropwise. The mixture was then stirred at RT overnight. Then the solution was extracted with water and the organic phase was dried on  $\text{MgSO}_4$  and evaporated. The crude mixture was purified by silica gel chromatography using  $\text{DCM}/\text{C}_7$  (1/1). The compound was dissolved in a minimum of DCM and heptane was added. The flask was put in the fridge during 1 night. The next day the solvent was removed to afford the compound **34** as colorless crystals (0.580 mg, 79 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223K)  $\delta$  8.83 – 8.68 (m, 1H), 8.05 – 7.86 (m, 5H), 7.79 – 7.70 (m, 2H), 7.67 – 7.56 (m, 3H), 7.48 – 7.28 (m, 6H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 230K)  $\delta$  142.87, 140.45, 136.30,

136.26, 135.87, 135.84, 132.06, 131.72, 131.30, 131.16, 131.04, 129.66, 129.51, 129.45, 127.85, 126.61, 126.44, 126.36, 125.55, 122.35, 121.95. **HRMS**: (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH : 9/1) [M+Na<sup>+</sup>](C<sub>26</sub>H<sub>17</sub><sup>35</sup>Cl<sup>79</sup>Br<sub>2</sub>Na<sup>74</sup>Ge<sub>2</sub>) : m/z Calculated : 618.8490, m/z Found : 618.8489.



### **Compound 36 :**

**34** (100 mg, 0.167 mmol, 1 eq) was dissolved in 5 mL of THF and 5 mL of NaOH (1M) were added. The mixture was stirred during 1h. Then an extraction DCM/H<sub>2</sub>O was realized, the organic phase was dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered on cotton and the solvent was evaporated. 2,2 bipyridine (59 mg, 0.326 mmol, 4 eq) was added and then dissolved in 200 mL of THF. The mixture was bubbled with argon during 20 min. Degazed COD (0.04 mL, 0.326 mmol, 4 eq) and Ni(COD)<sub>2</sub> (90 mg, 0.326 mmol, 4 eq) were added and the mixture was stirred 1 night to 25°C. Then MeOH (10 mL) was added and the mixture was filtered on MgSO<sub>4</sub>, washed with water and the solvent was evaporated. The crude mixture was purified by silica gel chromatography using DCM/AcOEt (8/2) to afford **36** as yellowish oil. (40 mg, 60 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8,04 (m, 4H, H<sub>8</sub>), 7.94 (m, 8H, H<sub>6,2or4</sub>), 7.56 (m, 8H, H<sub>3,7</sub>), 7.3 (m, 6H, H<sub>para,ortho</sub>), 7.27 (m, 8H, H<sub>2or4,meta</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 143.1 (s, 3C, C<sub>q</sub>), 136.8 (s, C<sub>q</sub>), 135.5 (s, C<sub>2or4</sub>), 134.72 (s, C<sub>2or4</sub>), 133.78 (s, C<sub>q</sub>), 133.76 (s, C<sub>ortho</sub>), 131.68 (s, C<sub>8</sub>), 130.08 (s, C<sub>para</sub>), 130.01 (s, C<sub>meta</sub>), 128.60 (s, C<sub>6</sub>), 126.18 (s, C<sub>3</sub>), 125.46 (s, C<sub>7</sub>). **HRMS**: (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [M+H<sup>+</sup>](C<sub>52</sub>H<sub>35</sub>O<sup>74</sup>Ge<sub>2</sub>) : m/z Calculated : 823.1106, m/z Found : 823.1111.

### **X-ray Crystallographic Study :**

**Crystal structure determination:** Single crystals suitable for X-Ray crystal analysis were obtained by slow diffusion of vapors of pentane into a dichloromethane solution of the derivatives at room temperature. Single crystal data collection were performed at 150 K with anD8 Venture Bruker-AXS diffractometer with Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The structure was solved by dual-space algorithm using the *SHELXT* program, and then refined with full-matrix least-squares methods based on *F*<sup>2</sup>(*SHELXL*). All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. H atoms were finally included in their calculated positions and treated as riding on their parent atom with constrained thermal parameters.

Table 6: Crystallographic data

Compound	19	20	21	22
CCDC	1913079	1913080	1913088	1913084
Formula	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>2</sub> OP	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> ClOP	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P
MW	536.18	494.54	504.14	594.26
a (Å)	7.7228(8)	13.8856(8)	7.9791(11)	8.0689(11)
b (Å)	11.4485(11)	7.6353(5)	8.5911(11)	8.6648(12)
c (Å)	12.2637(10)	16.8234(11)	14.764(2)	35.501(5)
α (°)	92.488(3)	90	90	90
β (°)	104.624(3)	97.323(2)	100.497(5)	89.740(5)
γ (°)	100.427(4)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	1027.30(17)	1769.08(19)	995.1(2)	2482.0(6)
Z	2	4	2	4
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.733	1.857	1.682	1.590
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
T (K)	150	150 K	150 K	150 K
Wavelength Mo-Kα (Å)	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073	0.71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	4.040	4.829	4.168	3.356
<i>F</i> (000)	532	968	500	1192
θ limit (°)	3.005 to 27.484	3.012 to 27.482	2.717 to 27.544	3.049 to 27.485
	-10 ≤ h ≤ 10	-18 ≤ h ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 10	-10 ≤ h ≤ 10
Index ranges <i>hkl</i>	-14 ≤ k ≤ 14	-9 ≤ k ≤ 9	0 ≤ k ≤ 11	-11 ≤ k ≤ 11
	-14 ≤ l ≤ 15	-21 ≤ l ≤ 19	0 ≤ l ≤ 19	-41 ≤ l ≤ 46
Reflections collected	24226	18463	2404	38675
Independent reflections	4696	4024	2404	5600
Reflections [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4174	3451	2360	5208
Data / restraints / parameters	4696 / 0 / 271	4024 / 0 / 226	2404 / 1 / 84	5600 / 0 / 266
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.105	1.059	1.084	1.203
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0255 <i>wR</i> 2 = 0.0637	<i>R</i> 1 = 0.0250 <i>wR</i> 2 = 0.0590	<i>R</i> 1 = 0.0643 <i>wR</i> 2 = 0.1564	<i>R</i> 1 = 0.0625 <i>wR</i> 2 = 0.1463
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0312 <i>wR</i> 2 = 0.0671	<i>R</i> 1 = 0.0341 <i>wR</i> 2 = 0.0625	<i>R</i> 1 = 0.0659 <i>wR</i> 2 = 0.1574	<i>R</i> 1 = 0.0672 <i>wR</i> 2 = 0.1485
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.371, and -0.767	0.375, and -0.540	1.408, and -1.004	1.256, and -1.360

Compound	23	24	26	28
CCDC	1913087	1913085	1913086	1974626
Formula	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> P	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> OP	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> OP	C <sub>113</sub> H <sub>82</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> O <sub>12</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
MW	392.36	376.36	434.44	2182.80
a (Å)	8.6155(8)	16.586(3)	8.3938(8)	14.3813(16)
b (Å)	21.320(3)	7.7912(13)	13.6554(14)	18.743(2)
c (Å)	23.613(3)	28.578(5)	18.9570(19)	21.281(3)
α (°)	90	90	90	107.288(4)
β (°)	92.190 (4)	102.858(7)	101.259(4)	101.064(5)
γ (°)	90	90	90	109.674(4)
V (Å <sup>3</sup> )	4334.1(8)	3600.4(10)	2131.0(4)	4878.0(10)
Z	8	8	4	2
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.203	1.389	1.354	1.486
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P 21/c	C 2/c	P 2 <sub>1</sub> /n	P -1
T (K)	150	150	150	150(2)
Wavelength Mo-Kα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.71073	0.167	0.154	0.307
F (000)	1632	1568	912	2244
θ limit (°)	3.030 to 27.485	2.519 to 27.645	3.178 to 27.483	2.119 to 27.576
	-10 ≤ h ≤ 11	-21 ≤ h ≤ 21	-10 ≤ h ≤ 10	-18 ≤ h ≤ 18
Index ranges hkl	-24 ≤ k ≤ 27	-10 ≤ k ≤ 10	-15 ≤ k ≤ 17	-24 ≤ k ≤ 24
	-30 ≤ l ≤ 30	-37 ≤ l ≤ 37	-24 ≤ l ≤ 24	-27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	51717	19783	19621	102996
Independent reflections	9939	4130	4849	22114
Reflections [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	6745	3287	4212	13642
Data / restraints / parameters	9939 / 0 / 523	4130 / 0 / 253	4849 / 0 / 292	22114 / 0 / 1298
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.018	1.046	1.038	1.031
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0524	R1 = 0.0857	R1 = 0.0396	R1 = 0.0958
	wR2 = 0.1147	wR2 = 0.1889	wR2 = 0.0983	wR2 = 0.2458
R indices (all data)	R1 = 0.0869	R1 = 0.1064	R1 = 0.0474	R1 = 0.1545
	wR2 = 0.1285	wR2 = 0.1989	wR2 = 0.1038	wR2 = 0.2881
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.420 and -0.327	0.782 and -0.970	0.317 and -0.468	3.852 and -1.435

Compound	29	31	33	34
CCDC	1913089	1913090	1997119	1974630
Formula	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> AuClP	C <sub>52</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> BrClGe	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>2</sub> ClGe
MW	592.78	898.03	468.30	597.26
a (Å)	10.2507(11)	13.7155(12)	12.2296(9)	27.445(2)
b (Å)	10.3436(10)	9.5132(7)	9.6604(8)	9.4412(9)
c (Å)	11.2165(11)	15.6356(14)	15.8460(11)	19.5574(17)
α (°)	98.412(4)	90	90	90
β (°)	107.168(3)	105.646(3)	90.987	113.785(3)
γ (°)	114.080(3)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	987.71(17)	1964.5(3)	1871.8(2)	4637.2(7)
Z	2	2	4	8
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.993	1.518	1.662	7.711
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P -1	P 21/n	P 21/c	C 2/c
T (K)	150(2)	150	150(2)	150(2)
Wavelength Mo-Kα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	7.674	0.728	3.915	4.894
F (000)	568	912	928	2336
θ limit (°)	2.265 to 27.531	3.085 to 27.484	2.967 to 27.483	3.001 to 27.483
	-13 ≤ h ≤ 13	-17 ≤ h ≤ 17	-15 ≤ h ≤ 15	-33 ≤ h ≤ 35
Index ranges hkl	-13 ≤ k ≤ 13	-12 ≤ k ≤ 10	-11 ≤ k ≤ 12	-12 ≤ k ≤ 12
	-14 ≤ l ≤ 14	-20 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ l ≤ 18	-25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	21832	32765	18692	26898
Independent reflections	4560	4497	4286	5320
Reflections [I > 2σ(I)]	4368	3863	3716	5320
Data / restraints / parameters	4560 / 0 / 262	4497 / 0 / 259	4286 / 0 / 226	5320 / 0 / 271
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.082	1.042	1.057	0.999
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0306	R1 = 0.0335	R1 = 0.0277	R1 = 0.0242
	wR2 = 0.0883	wR2 = 0.0796	wR2 = 0.0666	wR2 = 0.0573
R indices (all data)	R1 = 0.0323	R1 = 0.0430	R1 = 0.0361	0.0290
	wR2 = 0.0894	wR2 = 0.0866	wR2 = 0.0706	0.0592
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.587 and -2.960	1.419 and -0.923	1.275 and -0.572	0.360 and -0.889

## IX. Références

- 1) F. Mathey, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 429–453
- 2) (a) M. P. Duffy, W. Delaunay, P.-A. Bouit, M. Hissler, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5296–5310  
(b) K. Nakano, H. Oyama, Y. Nishimura, S. Nakasako, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 695–699. (c) P.-A. Bouit, A. Escande, R. Szűcs, D. Szieberth, C. Lescop, L. Nyulászi, M. Hissler, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6524–6527.
- 3) (a) M. P. Duffy, W. Delaunay, P.-A. Bouit, M. Hissler, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5296–5310.  
(b) Y. Ren, T. Baumgartner, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 7792–7800. (c) Y. Matano, H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.* 2009, **7**, 1258–1271.
- 4) H. Chen, S. Pascal, Z. Wang, P.-A. Bouit, Z. Wang, Y. Zhang, D. Tondelier, B. Geffroy, R. Réau, F. Mathey, Z. Duan, M. Hissler, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 9784–9793.
- 5) (a) C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. de Krom, J. J. M. Weemers, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2**, 187–202; (b) E. Regulska, C. Romero-Nieto, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 10344–10359.
- 6) G. Märkl, W. Burger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1984, **23**, 894–895.
- 7) M. L. G. Borst, R. E. Buló, C. W. Winkel, D. J. Gibney, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. J. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 5800
- 8) A. A. Jarzęcki, J. Gajewski, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 6928
- 9) C. C. Pye, J. D. Xidos, R. A. Poirier, D. J. Burnell, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 3371.
- 10) R. Gleiter, G. Krennrich, D. Cremer, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6874.
- 11) D. J. Le Count, In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; C. W. Rees, E. F. V Scriven, Eds.; Pergamon: Oxford, 1996.
- 12) V. Lyaskovskyy, R. J. A. van Dijk-Moes, S. Burck, W. I. Dzik, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, B. de Bruin, K. Lammertsma, *Organometallics*, 2013, **32**, 363–373.
- 13) W. Winter, *Chem. Ber.*, 1976, **109**, 2405–2419.
- 14) D. Wu, C. Hu, L. Qiu, Z. Duan, F. Mathey, *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, **2019**, 6369–6376.
- 15) T. Delouche, A. Mocanu, T. Roisnel, R. Szűcs, E. Jacques, Z. Benkő, L. Nyulászi, P.-A. Bouit, M. Hissler, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 802–806.
- 16) M. Kivala, F. Hampel, J. D. R. Ascherl, K. Padberg, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 3474–3478.
- 17) X. He, J. Borau-Garcia, A. Y. Y. Woo, S. Trudel, T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1137–1147.
- 18) Y. Ren, M. Sezen, F. Guo, F. Jäkle, Y.-L. Loo, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 4211–4219.
- 19) L. Dobelmann, A. H. Parham, A. Büsing, H. Buchholz, B. König, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 60473–60477.
- 20) K. Schickedanz, J. Radtke, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 2842–2851.

- 21) S. Hayakawa, A. Kawasaki, Y. Hong, D. Uraguchi, T. Ooi, D. Kim, T. Akutagawa, N. Fukui, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 19807–19816.
- 22) (a) V. Blasco, J. Murga, E. Falomir, M. Carda, S. Royo, A. C. Cuñat, J. F. Sanz-Cervera, J. A. Marco, *Org. Biomol. Chem.*, 2018, **16**, 5859–5870. (b) T. Matsuda, S. Sato, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 3329–3335. (c) H. Shirani, T. Janosik, *Organometallics*, 2008, **27**, 3960–3963.
- 23) L. Brammer, *Farad. Disc.*, 2017, **203**, 485–507.
- 24) (a) F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1901, **34**, 2174–2185. J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1359–1470.
- 25) E. Regulska, H. Ruppert, F. Rominger, C. Romero-Nieto, *J. Org. Chem.*, 2020, **85**, 1247–1252.
- 26) (a) M. Mastroianni, W. Zhu, M. Stefanelli, S. Nardis, F. R. Fronczek, K. M. Smith, Z. Ou, K. M. Kadish, R. Paolesse, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11680–11687. (b) A. E. Wetherby, L. R. Goeller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7579–7586. (c) R. A. Green, C. Moore, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 7510–7512.
- 27) J. P. Bard, H. J. Bates, C.-L. Deng, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, M. M. Haley, *J. Org. Chem.*, 2020, **85**, 85–91.
- 28) D. Joly, P.-A. Bouit, M. Hissler, *J. Mater. Chem. C.*, 2016, **4**, 3686–3698.
- 29) K. Mereiter, M. Widhalm, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 1233–1244.

# Chapitre 2 : Synthèse de composés hétérocycliques à 6 et à 9 chaînons incorporant un atome de phosphore

## I. Introduction

Ce chapitre traite de la synthèse de composés hétérocycliques incorporant un atome de phosphore. L'obtention de certains de ces composés demeure un challenge synthétique c'est pourquoi nous nous sommes attelés à les synthétiser en utilisant la réactivité de la liaison C-H en position ortho du phosphore.

### A. Synthèses des phosphaphénalènes et de leurs analogues

Comme décrit dans l'introduction, la synthèse d'HAPs incorporant des cycles à 6 chaînons avec un atome de phosphore- $\sigma^4, \lambda^5$  a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. A commencer par les travaux de Romero-Nieto *et al*<sup>1</sup>, qui ont développé la synthèse des premiers phosphaphénalènes obtenus à l'aide d'une réaction de phospha-Friedel-Crafts. L'utilisation de différents précurseurs a permis de modifier le fragment A (**Figure 39**, composés **1-4**). Par la suite, les auteurs ont synthétisé des phosphaphénaléniums ayant pu être utilisés en bioimagerie pour observer des cellules HeLa.<sup>2</sup> Récemment Mathey, Duan, Wang *et al*<sup>3</sup> ont décrit une nouvelle méthode catalytique avec  $\text{AgNO}_3$  permettant également de diversifier le fragment B (**Figure 39**, composés **5-8**). Finalement, ces composés ont pu être insérés dans des OLEDs avec des PE (Power efficiency) modérées autour de 0,133 et de 0,093 lm/W.<sup>4</sup>

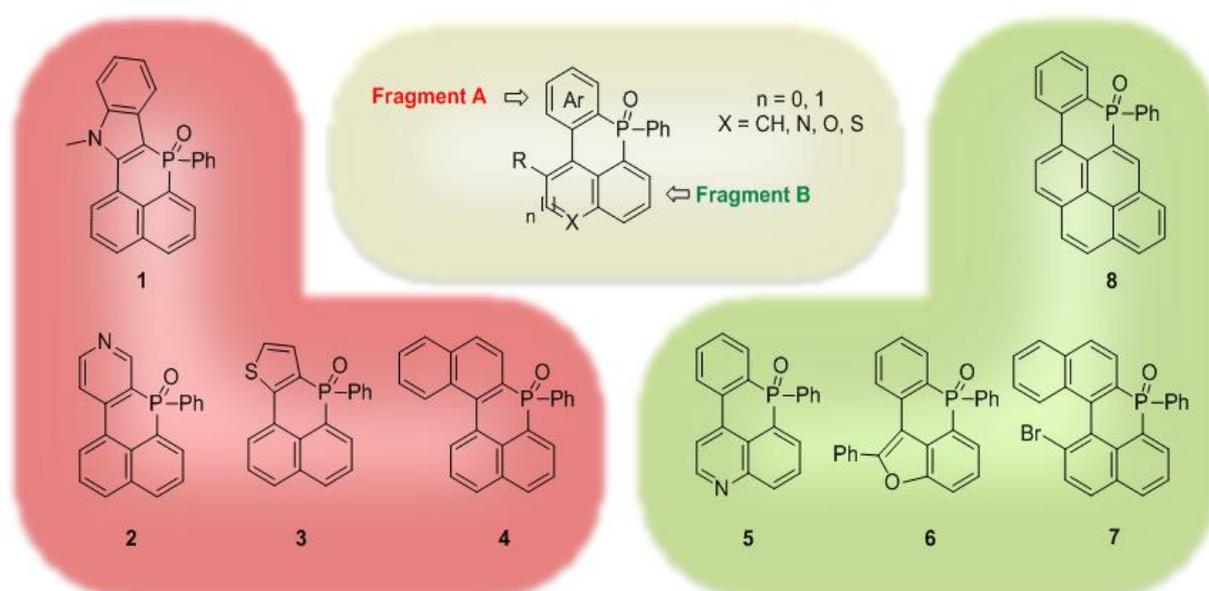
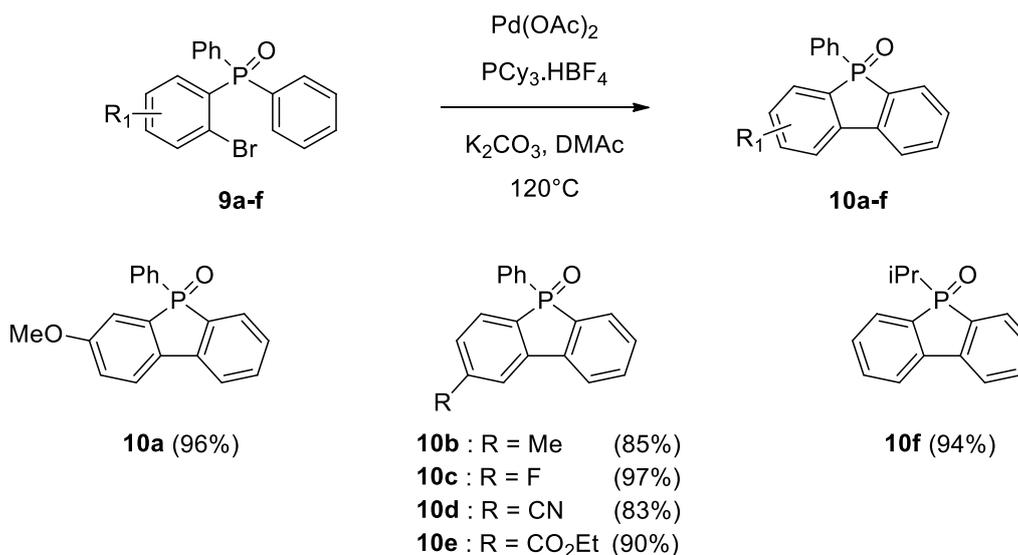


Figure 39: HAPs incorporant des cycles à 6 chaînons avec un atome de phosphore- $\sigma^4, \lambda^5$  décrits dans la littérature

L'intérêt est donc grandissant pour la synthèse et l'utilisation de ces hétérocycles comme composés actifs dans les dispositifs optoélectroniques. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à développer de nouvelles méthodes de synthèse faisant intervenir l'activation de la liaison C-H en ortho de l'atome de phosphore.

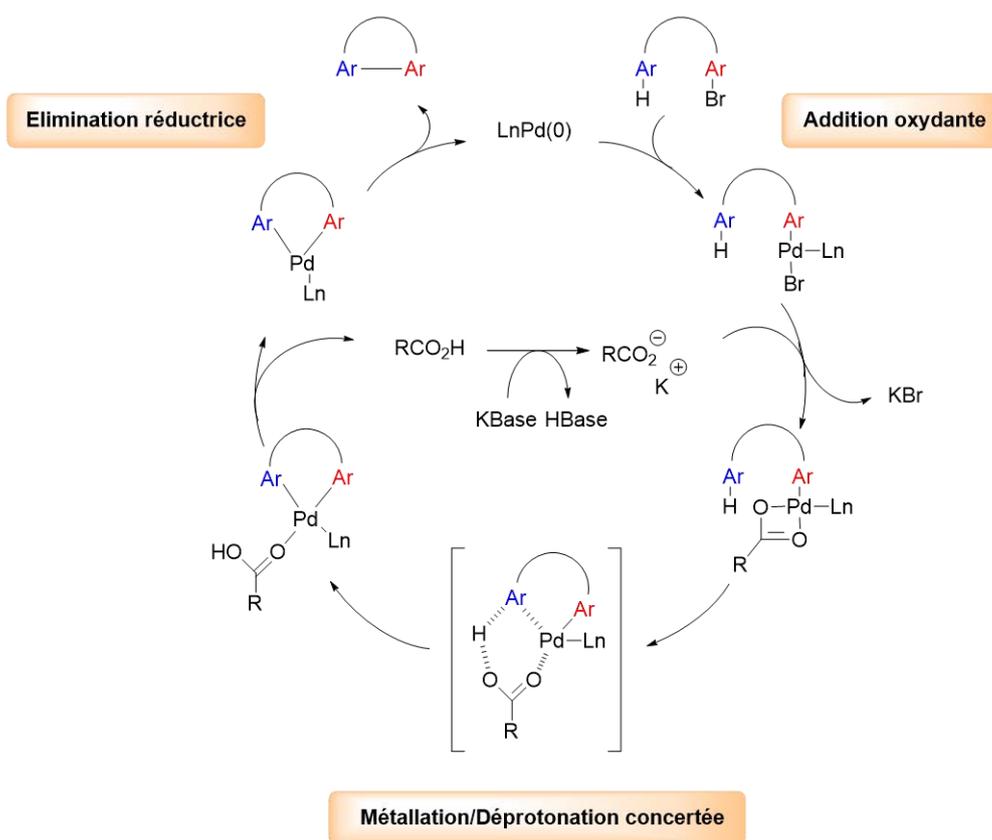
## B. Synthèse d'hétérocycliques phosphorés par ortho-activation pallado-catalysée

Cui *et al* ont décrit la synthèse des dibenzophosholes **10a-f** à l'aide d'une méthode pallado-catalysée (**Schéma 79**).<sup>5</sup> Pour cela, les auteurs ont utilisé des oxydes de diarylphosphines **9a-f** avec les conditions classiques d'activation C-H.<sup>6</sup> La réaction a ainsi été menée dans le DMAc en présence de Pd(OAc)<sub>2</sub> comme catalyseur, de PCy<sub>3</sub>.HBF<sub>4</sub> comme ligand et de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme base. Après avoir chauffé à 120°C pendant 12h, les auteurs ont obtenu les oxydes de dibenzophosholes **10a-f** avec de bons rendements entre 83 et 98 %. Cette méthode tolère de nombreux groupements fonctionnels, donateurs d'électrons avec **10a-b**, halogéné avec **10c**, accepteurs d'électrons avec **10d-e** en position 3 ou 4 par rapport au phosphore. Le substituant porté par le phosphore a pu lui aussi être modifié avec la présence d'un groupement isopropyle **10f**.



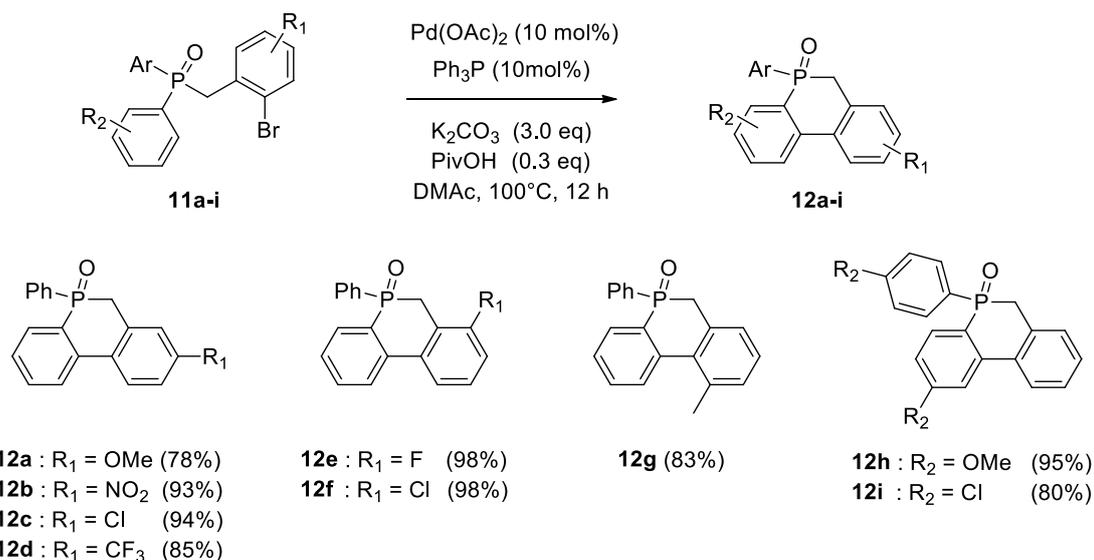
**Schéma 79** : Synthèse des dibenzophosholes **10a-e** par Cui *et al*<sup>5</sup>

La première étape de cette réaction est une addition oxydante sur la liaison C-Br (**Schéma 80**). L'utilisation d'une base mène à la libération du brome avec la coordination du groupement RCO<sub>2</sub><sup>-</sup> sur le palladium. Ensuite, un mécanisme concerté de métallation et de déprotonation permet de réaliser l'activation C-H. Enfin, la libération de l'acide RCOOH suivie par l'élimination réductrice conduit au composé cyclique final et à la récupération du palladium (0). Fagnou *et al* ont démontré que l'ajout d'acide pivalique permet de générer des catalyseurs hautement actifs permettant d'augmenter la conversion et la vitesse de la réaction catalytique.<sup>7</sup> Le pivalate PivO<sup>-</sup> provoque l'abaissement de l'énergie de la liaison C-H. Ce composé est donc un composant clé pour le clivage de la liaison C-H. Une fois l'activation C-H réalisée, le pivalate est régénéré par la base présente dans le milieu.



**Schéma 80 : Mécanisme de l'arylation directe catalysée au palladium**

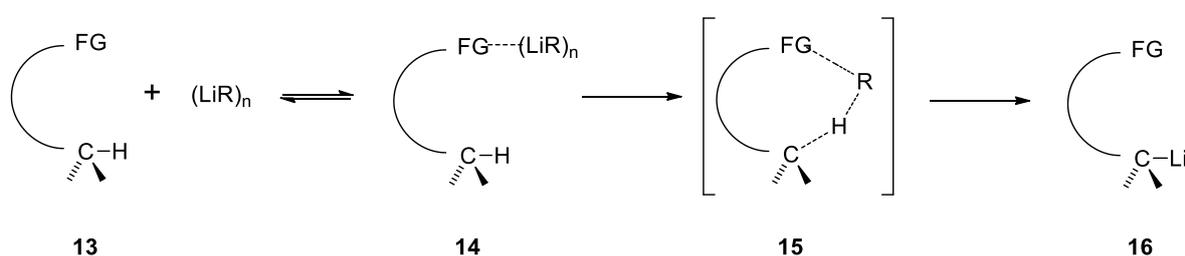
En utilisant une méthode similaire, *Duan et al* ont décrit la synthèse de composés incorporant un cycle à 6 chaînons avec un atome de phosphore et partiellement insaturés (**Schéma 81**, composés **12a-i**).<sup>8</sup> Les oxydes de phosphines initiales **11a-i** portent cette fois-ci un bromobenzyle plutôt qu'un bromophényle permettant d'augmenter la taille de l'hétérocycle. Les auteurs ont utilisé le ligand PPh<sub>3</sub> et l'acide pivalique (PivOH) comme co-catalyseur. Ici encore, de nombreuses modifications ont pu être réalisées, sur le groupement aryle contiguë au phosphore, sur l'autre groupement aryle et sur le substituant exocyclique. Toutes ces réactions fonctionnent avec de bons rendements compris entre 78 et 98 %.



**Schéma 81 : Synthèse des cycles à 6 chaînons insaturés incorporant un atome de phosphore 12a-e par Duan et al**<sup>8</sup>

### C. Synthèse de composés hétérocycliques phosphorés par ortho-lithiation

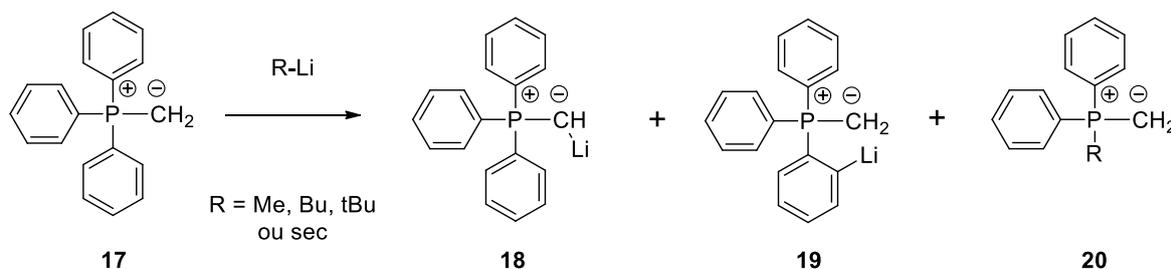
Les ortho-lithiations font partie des réactions dites CIPE (Complex-Induced Proximity Effect) (**Schéma 82**).<sup>9</sup> En effet, ce qui rend possible les ortholithiations est la présence d'un groupement fonctionnel de coordination permettant la formation du complexe lithié **14** (**Schéma 82**). Ensuite le passage par l'intermédiaire **15** provoque la déprotonation du carbone aromatique et la formation du composé lithié **16**. Les groupements fonctionnels de coordinations sont des groupements possédant des doublets non liants pouvant être portés par des carbones (-C(O)OH, -C(O)NHR, -C(O)NHOR ...) ou bien des hétéroatomes (-S(O)NHR, -S(O)<sub>2</sub>OH, -S(O)tBuNH ...). Dans le cas du phosphore, les groupements permettant de réaliser cette ortho-lithiation sont de type -P(O)R, -P(O)OR, -P(O)NR<sub>2</sub>, ou encore -P<sup>+</sup>-C<sup>-</sup>.



FG : groupement fonctionnel de coordination

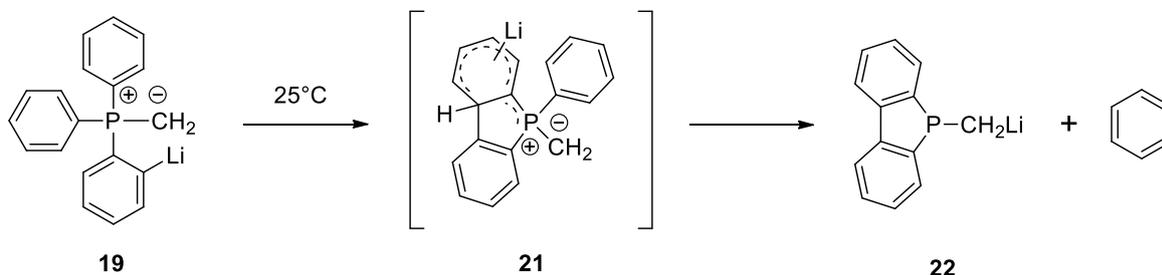
#### Schéma 82 : Schéma représentatif du mécanisme d'ortho-lithiation

Schlosser *et al* ont mené plusieurs études concernant l'ortho-lithiation d'ylures de phosphore notamment sur le triphénylméthylène phosphorane **17** (**Schéma 83**).<sup>10</sup> L'ajout d'un lithien sur ce composé a permis d'obtenir trois composés distincts avec la lithiation du méthylène menant au composé **18**, l'ortho-lithiation menant au composé **19** et la substitution de l'un des groupements phényles par le lithien menant au composé **20**. Pour cela, plusieurs espèces lithiées ont été utilisées, le MeLi, le *n*-BuLi, le *t*-BuLi, le *sec*-BuLi, permettant d'obtenir préférentiellement soit la formation d'un mélange constitué des composés **18** et **19**, soit du composé **20**. L'utilisation de *t*-BuLi et de *sec*-BuLi permet la formation préférentielle d'un mélange constitué des composés **18** et **19** (ratio (18+19)/(20) : 25/1) mais avec une conversion de l'ylure de départ inférieure à 20%. L'utilisation de MeLi et de *n*-BuLi permet des conversions de l'ylure plus élevées (supérieures à 50%) mais au bénéfice de la substitution nucléophile avec la formation plus élevée du composé **20** (ratios (18+19)/(20) : 1/3 pour MeLi et 3/1 pour *n*-BuLi). L'utilisation d'un lithien fortement encombré est donc préférable pour la réalisation d'une ortho-lithiation.



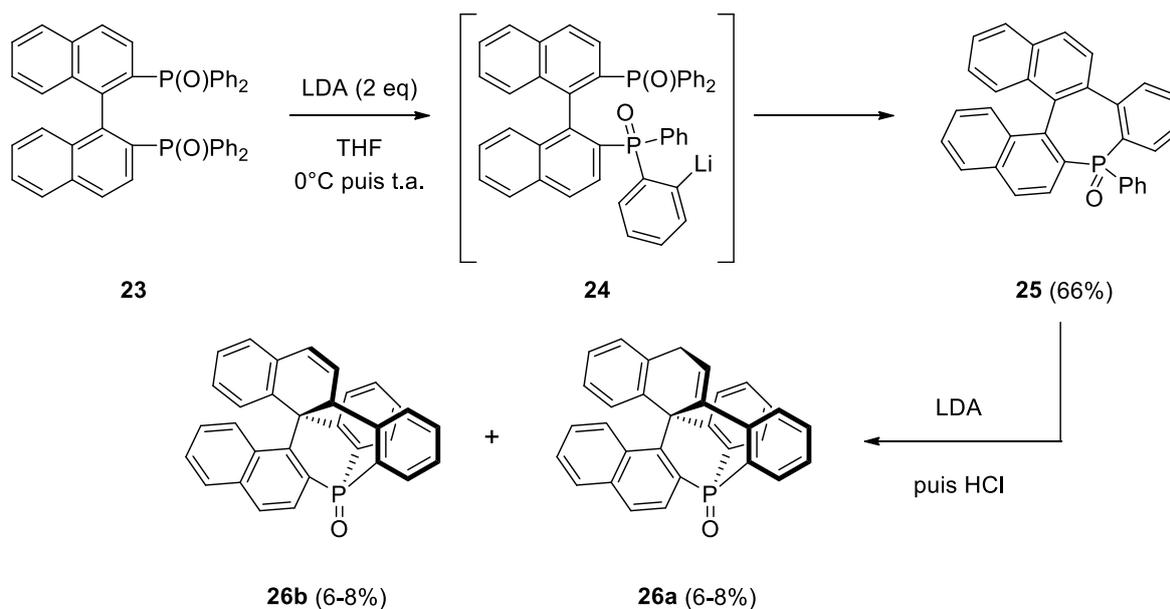
#### Schéma 83 : Ortho-lithiation du triphénylméthylène phosphorane **17** par Schlosser *et al*<sup>10</sup>

Par la suite, les auteurs ont montré la possibilité d'obtenir la formation unique du composé **19** avec la présence de LiBr lors de la lithiation (**Schéma 84**).<sup>11</sup> A 25°C, l'espèce lithiée formée effectue une substitution nucléophile sur l'un des autres phényles portés par le phosphore conduisant à la fermeture de cycle avec la formation de l'intermédiaire **21**. Enfin la libération d'un benzène a mené à l'obtention du 5-méthyle-5-H-dibenzophosphole **22**.



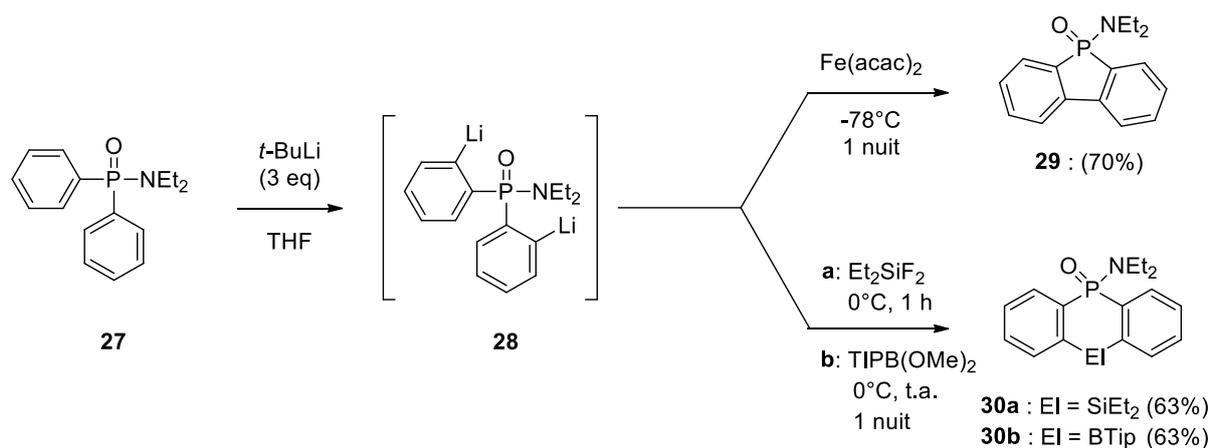
**Schéma 84 : Ortho-lithiation du triphénylméthylène phosphorane 19 menant à la formation du dibenzophosphole 22 par Schlosser et al <sup>11</sup>**

Widhalm *et al* ont décrit la formation d'une phosphépine à l'aide d'une ortholithiation (**Schéma 85**).<sup>12</sup> Pour cela, 2 équivalents de LDA ont été ajoutés au BINAP(O)<sub>2</sub> **23** permettant d'obtenir l'intermédiaire ortholithié **24**. Ensuite, une substitution nucléophile intramoléculaire sur la position 2 du naphthyle a conduit à la formation de la phosphépine **25** avec un rendement de 66%. Les auteurs ont également isolé les sous-produits de cette réaction. Le LDA étant présent en excès, une seconde ortho-lithiation sur le second phényle porté par l'atome de phosphore peut avoir lieu. L'espèce lithiée ainsi formée s'additionne sur la position 1 du naphthyle avec une seconde fermeture de cycle. Enfin, le composé a été protoné à l'aide d'HCl menant aux deux composés **26a** et **26b** avec un atome de phosphore incorporé simultanément dans un cycle à 6 et dans un cycle à 7 chaînons. Les plus faibles rendements pour ces composés (6 à 8% pour les deux) suggèrent que la phosphépine **25** possède une plus faible réactivité à l'ortho-lithiation.



**Schéma 85 : Synthèse des composés 25 et 26a-b par Widhalm et al <sup>12</sup>**

Tamao *et al* ont développé en 2006 une méthode utilisant une dilithiation qui a conduit à la formation de cycles à 5 et à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore (**Schéma 86**).<sup>13</sup> Ces composés ont été synthétisés à partir du même précurseur, l'oxyde de (diéthylamino)-diphénylphosphine. L'ajout de 3 équivalents de *t*-BuLi a opéré la lithiation d'une des positions ortho sur chacun des phényles portés par le phosphore avec une conversion totale vers l'intermédiaire dilithié **28**. Un couplage intramoléculaire oxydant au Fer (III) ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) a mené à la formation du dibenzophosphole **29** avec un rendement de 70%. L'ajout d'un électrophile difonctionnel, le diéthyldifluorosilane ou le diméthyle-2,4,6-triisopropylphénylborate a conduit à la formation des cycles à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore **30a** et un atome de silicium ou de bore **30b**, selon le réactif utilisé, avec de bons rendements de 63%.

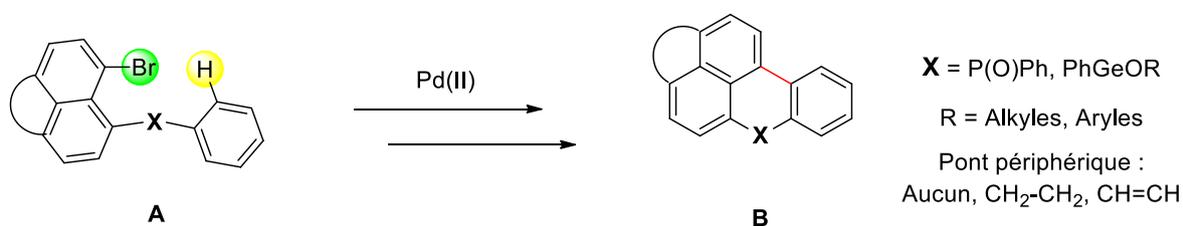


**Schéma 86** : Synthèse de cycle à 5 et à 6 chaînons **29** et **30a-b** par le biais d'une double ortho-lithiation de Tamao *et al* <sup>13</sup>

## II. Projet

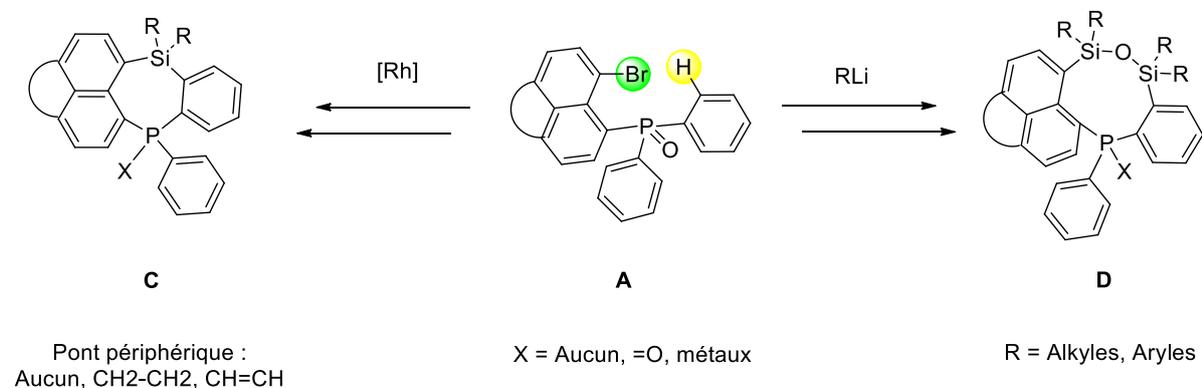
Dans cette partie, le projet est de synthétiser deux familles d'hétérocycles phosphorés : une famille de cycles à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore et une famille d'hétérocycles incorporant des atomes de phosphore et de silicium. La synthèse de ces deux familles fait intervenir deux méthodes différentes d'activation de la position ortho de l'atome de phosphore.

Comme présenté précédemment, plusieurs méthodes permettant de synthétiser des phosphaphénalènes ont été décrites. Ici, une nouvelle méthode utilisant une arylation directe catalysée au palladium (II) sera utilisée sur les oxydes de (bromoaryle)diphénylphosphines **A** (**Schéma 87**). La fermeture de cycle s'opère ici par l'activation C-H de la position en ortho du phosphore catalysée au palladium. Par la suite, des post-fonctionnalisations seront réalisées afin d'étendre le système  $\pi$ -conjugué et de modifier l'environnement du phosphore. Cette méthode pourra ensuite être adaptée afin de synthétiser les analogues germylés à partir de (bromoaryle)diphénylgermanes. L'impact de ces modifications sur les propriétés optoélectroniques sera étudié.



**Schéma 87** : Stratégie de synthèse pour les cycles à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore **B**

En ce qui concerne la seconde stratégie, le but était initialement de synthétiser un cycle à 7 chaînons, incorporant un atome de silicium et un atome de phosphore (**Schéma 88**, composés **C**), en utilisant une méthode catalytique au rhodium permettant l'activation de la position en ortho du phosphore. Finalement, une autre famille de composés, incorporant un cycle à 9 chaînons, a été isolée. Les cycles à 9 chaînons incorporant un atome de phosphore (Composés **D**) ont été très peu décrits dans la littérature<sup>14</sup>. Cette fois-ci, le proton en ortho de l'atome de phosphore est activé par une lithiation puis l'insertion d'atomes de silicium permet la formation du cycle à 9 chaînons plurihétéroatomique. Ce type de composé n'ayant jamais été décrit, la stabilité et la réactivité de l'atome de phosphore seront étudiées ainsi que leurs propriétés optiques et rédox.

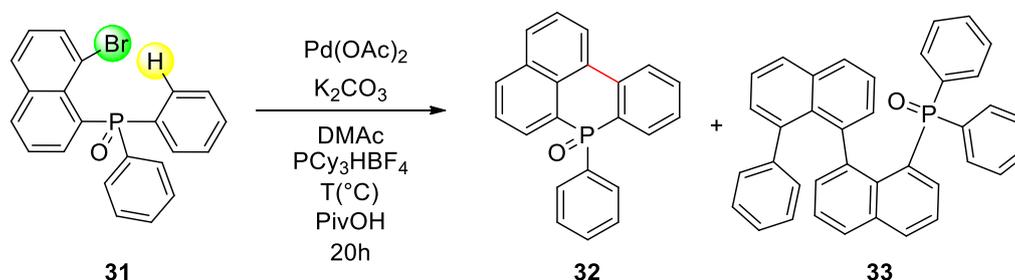


**Schéma 88** : Stratégie de synthèse pour les hétérocycles contenant des atomes de phosphore et de silicium

### III. Cycle à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore

#### A. Synthèse des cycles à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore

La première activation C-H a été réalisée avec l'oxyde de (bromonaphtyl)diphénylphosphine **31**. L'espèce catalytique utilisée est le palladium (II) ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) avec  $\text{PCy}_3\text{HBF}_4$  comme ligand, l'acide pivalique comme co-catalyseur et le mélange est chauffé pendant 20h dans le DMAc.<sup>6,7</sup> Cette réaction mène à une activation C-H intramoléculaire avec la formation du phosphaphénalène <sup>1</sup> désiré **32** mais aussi, plus inattendu, au sous-produit **33** confirmé par l'obtention de la structure cristallographique (**Schéma 89**). Ce sous-produit est probablement formé par une réaction intermoléculaire faisant intervenir deux équivalents d'oxyde de (bromonaphtyl)diphénylphosphine **31** étant donné que ce précurseur est la seule source de cycles aromatiques dans cette réaction. Afin de favoriser la formation de l'un ou de l'autre produit, différents paramètres ont pu être modifiés : l'ajout ou non de ligand ou de co-catalyseur, la concentration initiale du précurseur ainsi que le temps de la réaction (**Tableau 7**).



**Schéma 89: Synthèse des composés 32 et 33**

**Tableau 7: Différentes conditions réalisées pour la synthèse de 32 et 33**

Concentration (g/L)	Ligand	PivOH	T°C	$\eta_{32}^a$	$\eta_{33}^a$
33	X	X	120°C	25%	10%
33	$\text{PCy}_3\text{HBF}_4$	X	120°C	35%	16%
33	$\text{PCy}_3\text{HBF}_4$	✓	120°C	51%	8%
33	$\text{PCy}_3\text{HBF}_4$	✓	100°C	23%	5%
25	$\text{PCy}_3\text{HBF}_4$	✓	120°C	51%	X
75	$\text{PCy}_3\text{HBF}_4$	X	120°C	30%	33%

<sup>a</sup> Rendements produits isolés

L'ajout du ligand  $\text{PCy}_3\text{HBF}_4$  permet d'augmenter le rendement des deux composés et l'ajout de l'acide pivalique permet d'augmenter le rendement pour le phosphaphénalène **32** (**Tableau 7**). L'abaissement de la température entraîne une diminution des deux rendements. Finalement, la formation du composé **33** dépend principalement de la concentration initiale en oxyde de (bromonaphtyl)diphénylphosphine **31**. Ainsi, lorsque la réaction est réalisée à une concentration de 25g/L, la formation du composé **33** n'est pas observée. Lorsque la réaction est réalisée à 75g/L, sans PivOH, le rendement du composé **33** est plus élevé même si la formation du composé **32** est toujours observée. Afin de privilégier la formation du composé **32**, il faut donc se placer en milieu plus dilué

en présence d'acide pivalique. Au contraire, une forte concentration du précurseur bromé sans acide pivalique permet d'augmenter le rendement du composé **33**.

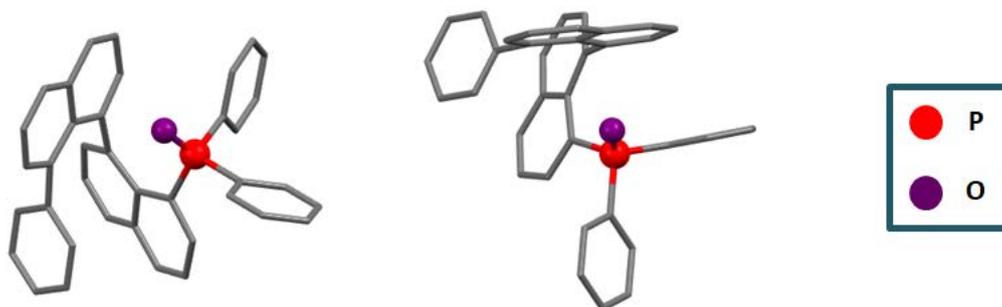


Figure 40: Structure cristallographique du composé **33**

Dans le but de réaliser des modifications périphériques, d'autres précurseurs ont été synthétisés (Schéma 90). Pour cela, l'acénaphtène **34** est dibromé à l'aide du NBS menant à l'obtention de l'acénaphtène dibromé **35**.<sup>15</sup> Ensuite ce composé est oxydé à l'aide du DDQ permettant l'obtention de l'acénaphtylène dibromé **36**.<sup>16</sup> Par la suite, une lithiation puis une substitution nucléophile sont réalisées sur chacun des réactifs dibromés permettant d'obtenir les oxydes de (bromoaryl)diphénylphosphines **37a** et **37b** avec de bons rendements supérieurs à 65%.

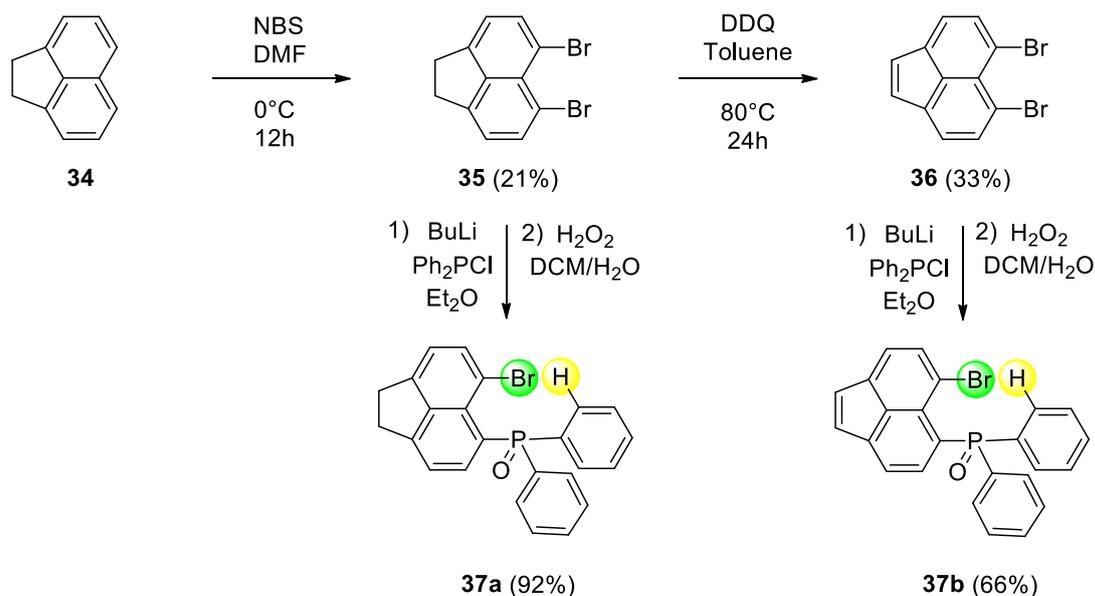


Schéma 90: Synthèse des précurseurs **37a-b**

La réaction catalytique précédemment développée a été utilisée sur les précurseurs **37a-b** permettant d'obtenir les cycles à 6 chaînons correspondant avec un groupement acénaphtène **38a** et un groupement acénaphtylène **38b** (Schéma 91). Des rendements similaires de plus de 50% ont été obtenus pour **38a** et sa formation a été confirmée par l'obtention de sa structure cristallographique (Figure 41). Comme pour les phosphaphénalènes présentés dans la littérature <sup>1</sup>, ce composé est totalement plan. Toutefois, une chute drastique du rendement est observée pour la synthèse du composé avec l'acénaphtylène **38b**, avec des rendements autour de 10%. Cette chute de rendement peut s'expliquer par la réactivité des protons portés par le pont acénaphtylène dans les conditions opératoires.

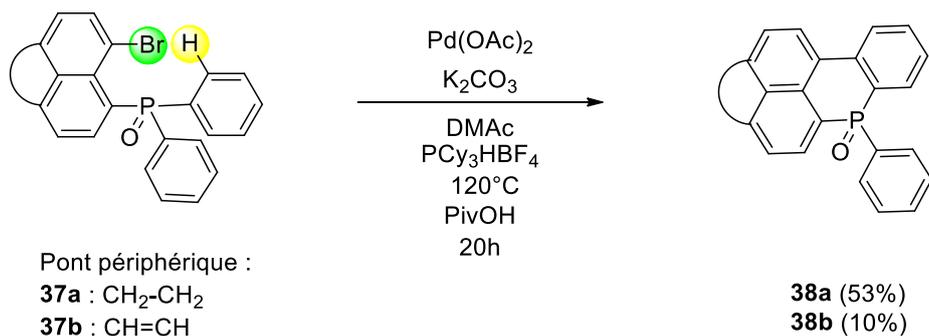


Schéma 91: Synthèse des phosphaphénalènes 38a-b

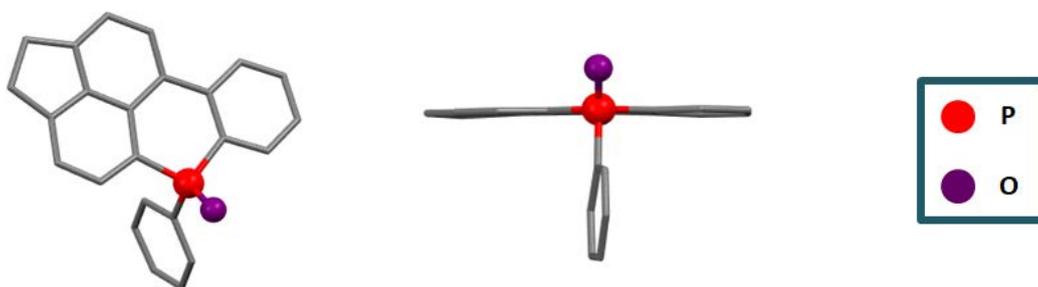


Figure 41: Structure cristallographique du composé 38a de face (gauche) et de profil (droite)

Afin de pallier la chute de rendement obtenu avec le composé **38b**, une voie de synthèse alternative a été utilisée (Schéma 92). Au lieu d'effectuer l'arylation directe sur l'oxyde de (bromoacénaphthylène)diphénylphosphine **37b**, **38b** est synthétisé en oxydant le composé **38a** à l'aide du DDQ. Cette voie de synthèse permet d'obtenir un rendement global de 19% à partir du dibromoacénaphtène **34** contre un rendement global de 3% pour la méthode précédente.

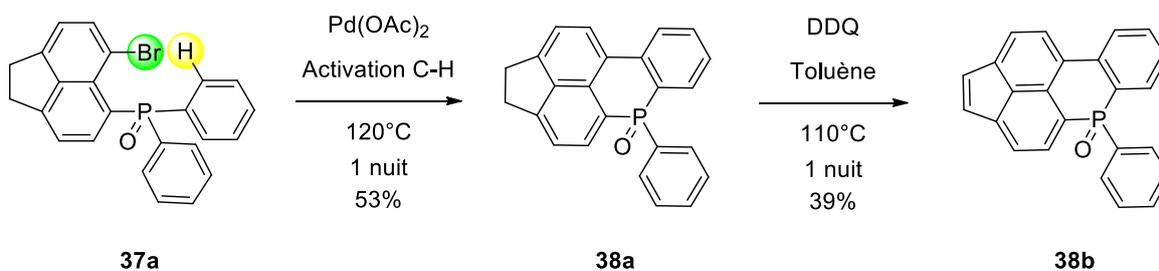


Schéma 92: Seconde voie de synthèse pour le composé 38b

Cette méthode catalytique a également été testée avec l'oxyde de di(bromonaphtyl)phénylphosphine **39** précédemment utilisée pour synthétiser les phosphépines dans le chapitre 1. Ici, l'idée est de synthétiser le composé **40**, avec un atome de phosphore interne à la structure, à l'aide d'une double activation C-H (Schéma 94). Malheureusement, la réaction n'a pas mené au composé désiré avec la formation de plusieurs sous-produits non caractérisables.

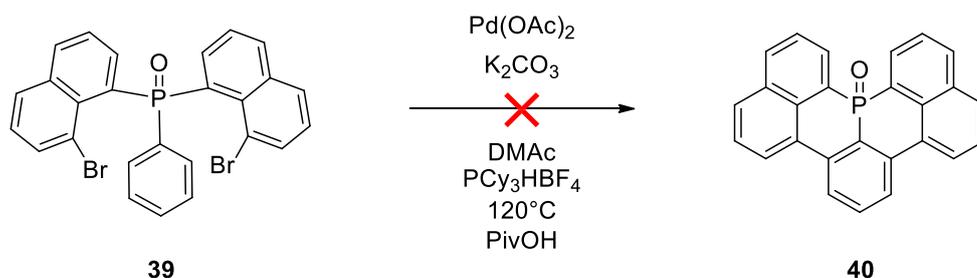


Schéma 93: Synthèse du composé 40

L'insertion d'autres hétéroatomes a aussi été envisagée. Pour cela, le (bromonaphyle)diphénylgermane **41** précédemment synthétisé dans le **chapitre 1** a été utilisé. Dans un premier temps, un alcoolate, ici l'éthanolate ou le mésylate, permet de réaliser une substitution nucléophile sur le précurseur chlorogermyle **41** menant aux précurseurs **42a-b**. Malheureusement, l'activation C-H ne mène pas aux composés finaux désirés **43a-b**. Les conditions de la réaction étant sûrement trop drastiques pour ces composés germylés.

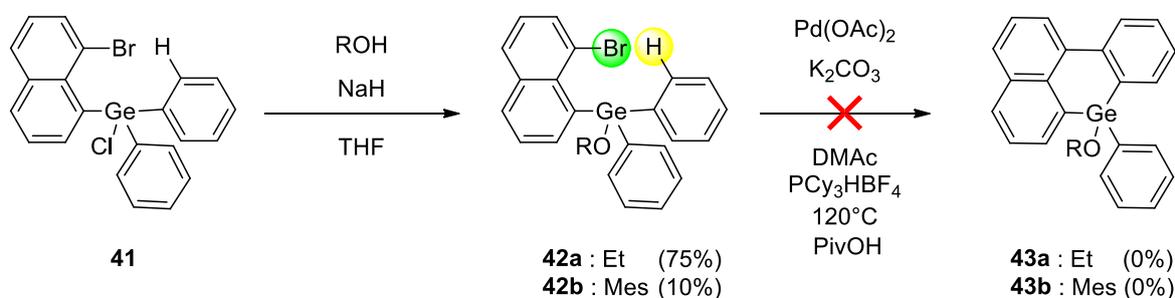


Schéma 94: Synthèse des germaphénalènes 43a-b

## B. Elongation du système pi-conjugué et réactivité de l'atome de phosphore

La réactivité des protons présents sur le pont acénaphtylène a permis d'élargir cette famille avec une post-fonctionnalisation. Pour cela, une nouvelle réaction pallado-catalysée décrite par Doucet, Soulé *et al*<sup>17</sup> mène à la réalisation d'une activation C-H. Ici, la réaction est toujours réalisée avec le  $\text{Pd(OAc)}_2$  mais cette fois-ci sans ligand, sans co-catalyseur, avec  $\text{LiCO}_3$  comme base et le dioxane comme solvant. Cette méthode permet de réaliser une activation C-H en privilégiant l'opération de l'addition oxydante sur un groupement chlorure de sulfonyle plutôt que des groupements halogénés. Ainsi des groupements aryles halogénés peuvent être insérés avec la possibilité de réaliser des post-fonctionnalisations successives. A  $140^\circ\text{C}$ , la réaction de **38b** avec le chlorure de 4-fluorobenzènesulfonyle, a conduit à une double C-H activation menant au composé **44** avec un rendement de 33% (**Schéma 95**). La structure cristallographique de ce composé a été obtenue. Comme les phosphaphénalènes précédemment décrits, ce composé est plan au niveau de la plateforme polyaromatique et les groupements fluorophényles sont positionnés perpendiculairement par rapport à la plateforme. Un empilement colonnaire est observé le long de l'axe C. Cet empilement est constitué de dimères séparés d'une distance de  $3,334 \text{ \AA}$  (**Figure 42**). Ces dimères sont eux-mêmes engagés dans un empilement avec des distances de  $4,374 \text{ \AA}$ , bien que ça ne soit pas une distance de  $\pi$ -stacking, cela reflète une tendance à une organisation intermoléculaire.

L'utilisation du chlorure de 3-bromobenzènesulfonyl n'a malheureusement pas mené à la formation du composé **45** avec l'obtention d'un mélange de sous-produits non isolables.

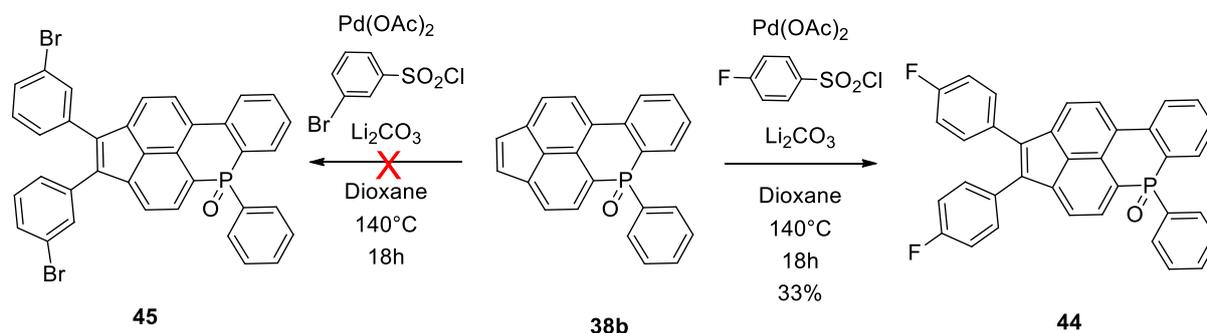


Schéma 95: Synthèse des composé **44** et **45**

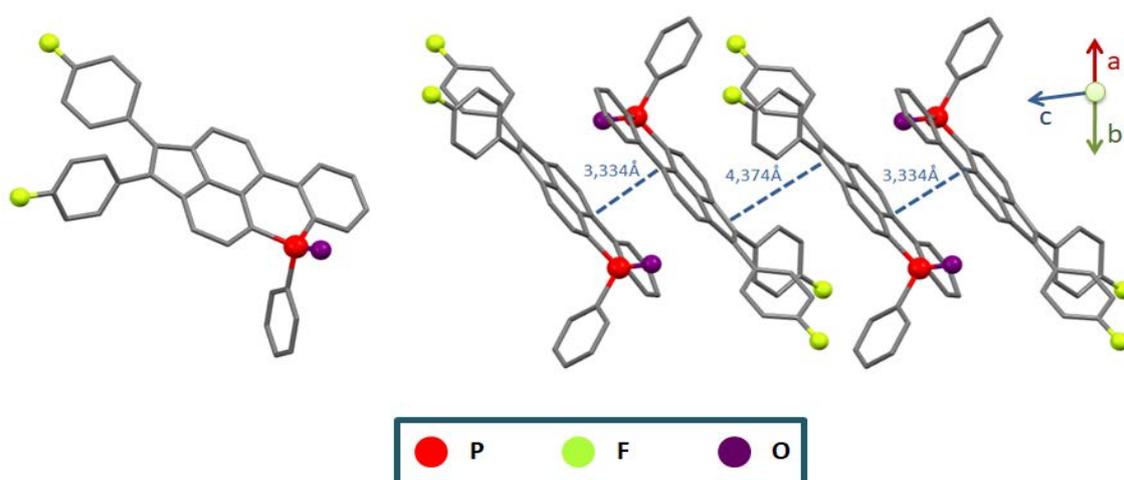


Figure 42: Structure cristallographique du composé **44** et son empilement à l'état solide

L'environnement du phosphore a pu lui aussi être modifié. Pour cela, l'oxyde de phosphine **38b** a été réduit à l'aide d' $\text{HSiCl}_3$  permettant d'obtenir l'espèce phosphoré- $\sigma^3, \lambda^3$  **46** (Schéma 96). Ensuite, l'ajout de triflate de méthyle permet de méthyler le phosphore afin d'obtenir l'espèce cationique- $\sigma^4, \lambda^4$  **47** avec un bon rendement de 94%. Ainsi, l'atome de phosphore- $\sigma^3, \lambda^3$  garde sa réactivité comme cela avait été observé pour les phosphaphénalènes décrits par Romero-Nieto *et al*<sup>1</sup>. La structure cristallographique (Figure 43) montre que l'insertion d'une charge n'a pas d'influence sur la planéité du système. Comme pour le composé fluoré **44** (Figure 42), la phosphépine cationique forme un empilement colonnaire constitué de dimères séparés d'une distance de 3,429 Å. Ces dimères sont eux-mêmes engagés dans un empilement avec des distances de 3,514 Å. Ces deux structures cristallographiques montrent une tendance pour les composés incorporant le motif acénaphthylène à former un empilement colonnaire s'avérant être intéressant pour une insertion dans un dispositif de type OFET.

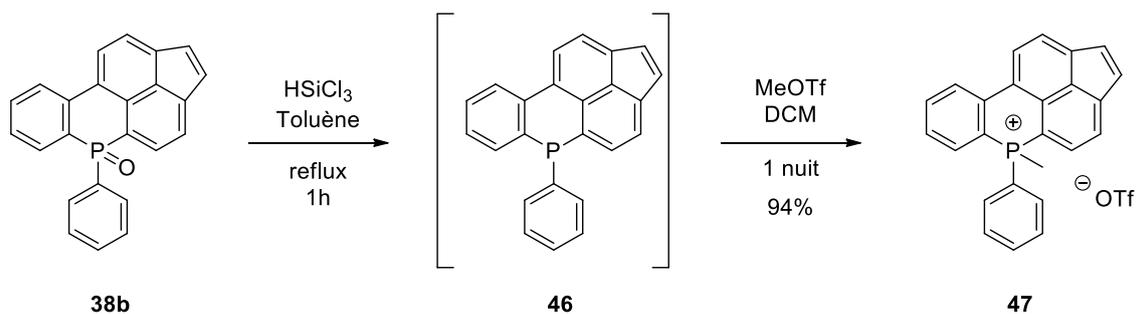


Schéma 96: Synthèse du phosphaphénalénium 47

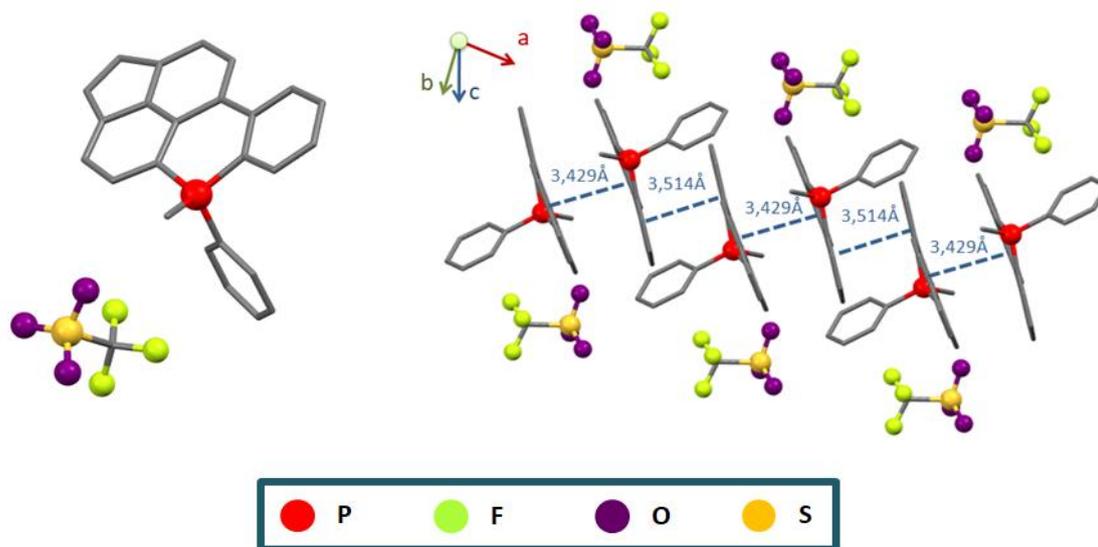
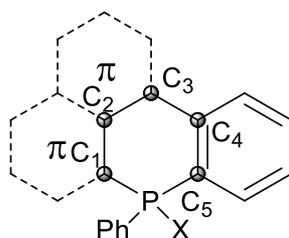


Figure 43: Structure cristallographique du phosphaphénalénium 47 et son empilement à l'état solide

Tableau 8. Distances et angles des composés 38b, 44, 47



	38b	44	47
P-C <sub>1</sub> (Å)	1,777(3)	1,790(1)	1,767(2)
P-C <sub>5</sub> (Å)	1,788(4)	1,800(2)	1,780(2)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1,415(4)	1,429(2)	1,425(2)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1,444(5)	1,441(2)	1,435(3)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	1,489(4)	1,485(2)	1,482(3)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1,398(4)	1,411(2)	1,780(2)
C <sub>1</sub> -P-C <sub>5</sub> (°)	103,60(2)	103,19(7)	106,45(8)

## C. Propriétés optiques et redox

### 1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de tous les composés ont été mesurées dans le dichlorométhane avec une concentration de  $10^{-5}$ M.

En absorption, le phosphaphénalène **32** absorbe autour de 338 nm avec un coefficient d'extinction moléculaire de  $14\,600\text{ cm}^{-1}$  (Figure 44) (Tableau 9). L'ajout du pont  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  avec l'acénaphène **38a** permet d'obtenir un léger déplacement bathochrome de 19 nm ( $\lambda_{\text{abs}} = 357\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 12\,200\text{ cm}^{-1}$ ). Pour le composé **38b** avec l'acénaphthylène, la formation d'une nouvelle bande large et peu intense est observée. Celle-ci est déplacée vers le rouge, de plus de 112 nm ( $\lambda_{\text{abs}} = 450\text{ nm}$ ), laissant suggérer la présence d'un transfert de charge. Ce phénomène a été observé par Wagner *et al* avec une borépine portant des motifs acénaphthylènes<sup>18</sup>. Les mesures d'absorption du composé **38b** dans le pentane et le DMF n'indiquent néanmoins pas de solvatochromisme. L'apparition de bandes vibroniques, pour ce composé, laisse suggérer que l'acénaphthylène apporte une plus grande rigidité à la structure.

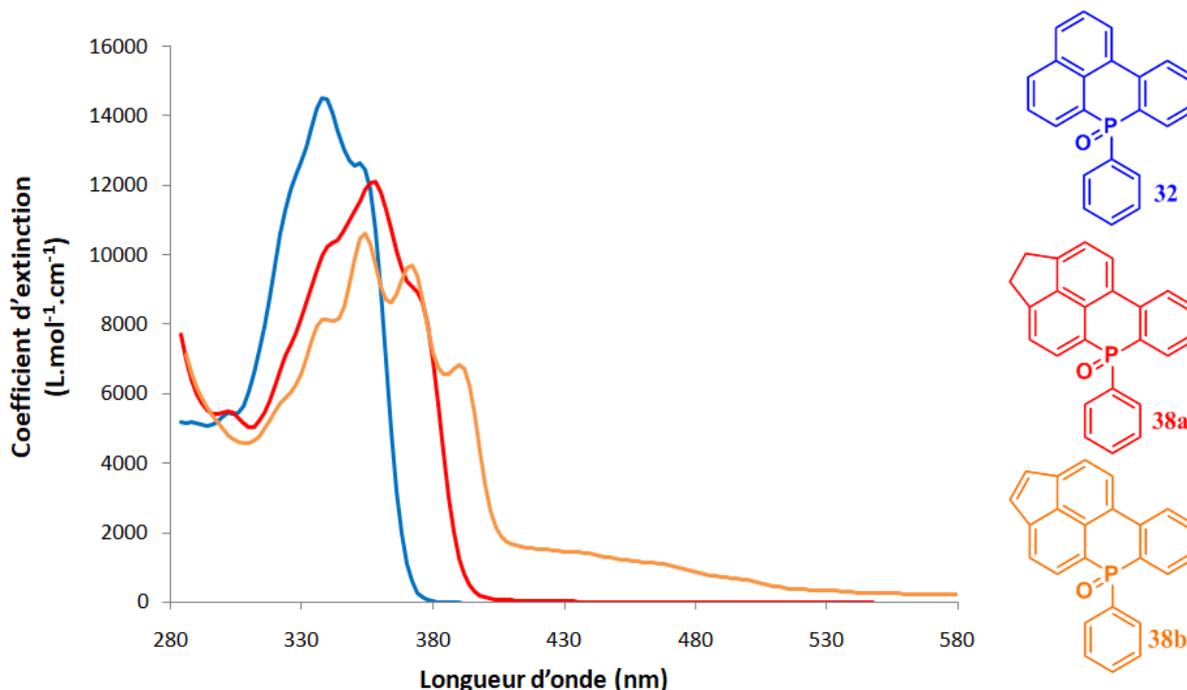


Figure 44: Spectre d'absorption des composés **32** et **38a-b**

Seul les composés **32** et **38a** sont émissifs et la même tendance qu'en absorption est observée à savoir un déplacement des maxima d'émission vers le rouge pour le composé avec l'acénaphène **38a** ( $\lambda_{\text{max}} = 406\text{ nm}$ ,  $\phi = 20\%$ ) comparé aux composés avec le naphthalène **32** ( $\lambda_{\text{max}} = 384\text{ nm}$ ,  $\phi = 17\%$ ) (Figure 45).

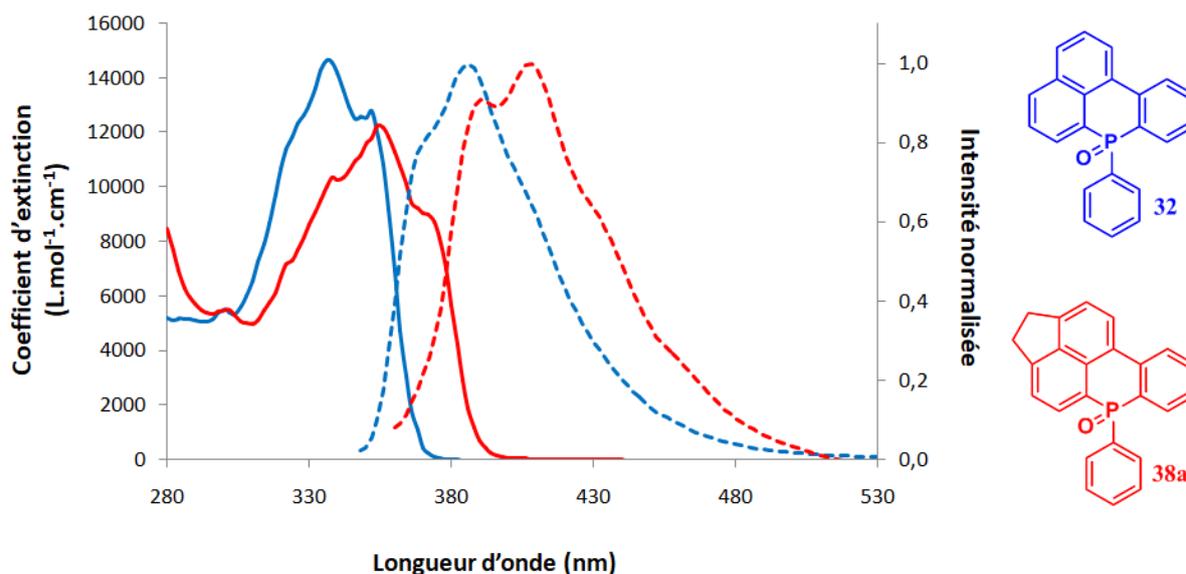


Figure 45: Spectre d'absorption (ligne continue) et d'émission normalisés (tirets) des composés 32 et 38a

En ce qui concerne le phosphonium 47, l'insertion d'une charge dans le cycle à 6 chaînons n'impacte pas les propriétés optiques avec une longueur d'onde maximale d'absorption centrée à 452 nm (Figure 46). En revanche, l'élongation du système  $\pi$ -conjugué avec le composé 44 provoque un effet bathochrome de 37 nm ( $\lambda_{\text{max}} = 487$  nm). Aucun de ces composés n'est émissif en solution ou à l'état solide.

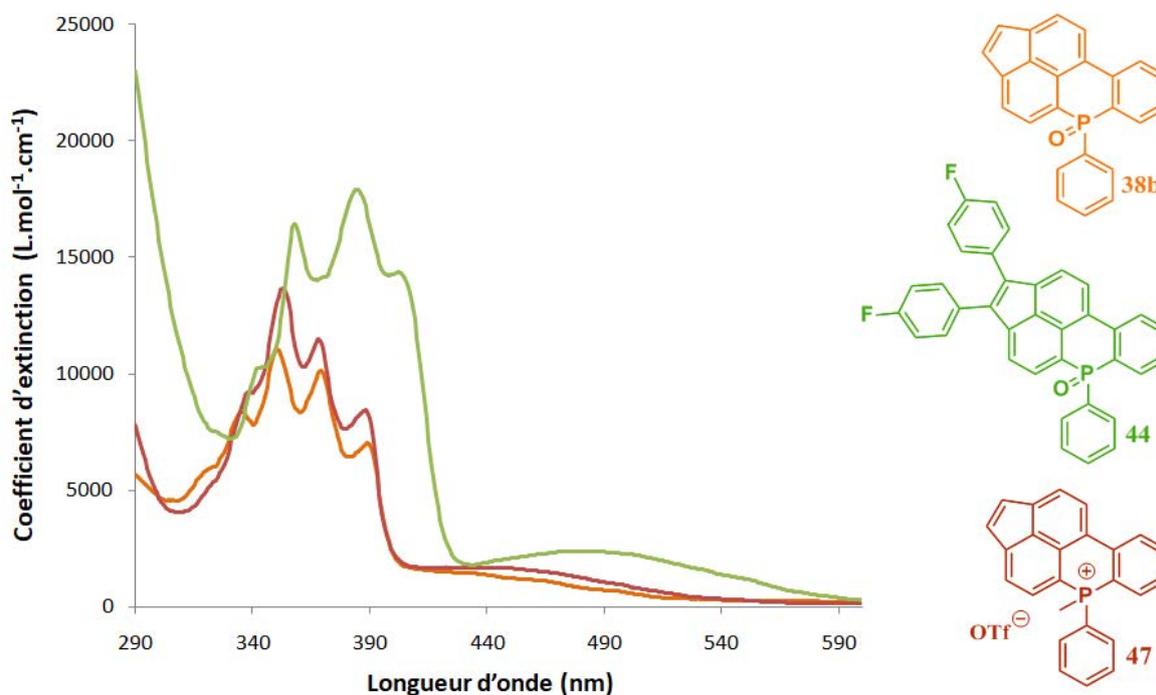


Figure 46: Spectre d'absorption des composés 38b, 44 et 47

Tableau 9. Propriétés optiques des Phosphaphénalènes 32, 38a-b, 44 et 47

Composés	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em(liquide)}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em(solide)}}$ (nm) <sup>c</sup>	$\epsilon_{\text{max}}$ (L.mol <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Phi_{\text{liquide}}$ <sup>a,b</sup>	$\Phi_{\text{solide}}$ <sup>c</sup>	$E_{\text{red}}$ (V)
<b>32</b>	338	384	441	14600	0,17	0,14	-
<b>38a</b>	357	406	472	12200	0,20	0,02	-
<b>38b</b>	450	-	-	1200	-	-	-1,62
<b>44</b>	487	-	-	2400	-	-	-1,54
<b>47</b>	452	-	-	1600	-	-	-1,31

<sup>a</sup> Mesuré dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 10<sup>-5</sup>M. <sup>b</sup> Mesuré par rapport à la sulfate de quinine (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1M). <sup>c</sup> Mesuré dans une sphère d'intégration calibrée.

## 2. Propriétés redox

Les propriétés électrochimiques de tous les composés ont été mesurées dans le DCM à une concentration de 10<sup>-3</sup>M, avec Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de 200 mV.s<sup>-1</sup>. Les valeurs reportées sont mesurées par rapport au ferrocène (Fc<sup>+</sup>/Fc). Les vagues d'oxydations de ces composés n'ont pas pu être observées dans le dichlorométhane. Dans ces conditions, seules les espèces incorporant le motif acénaphthylène possèdent une vague réversible en réduction observable dans le dichlorométhane (**Figure 47**). Ce motif permet donc d'abaisser le potentiel de réduction de ces composés. L'élongation du système  $\pi$ -conjugué avec le composé **44** permet à nouveau de réduire (en valeur absolue) ce potentiel de réduction ( $E_{\text{red}} = -1,62$  V vs Fc pour **38b** et  $E_{\text{red}} = -1,54$  V vs Fc pour **44**). Comme attendu, l'insertion d'une charge avec le phosphaphénalène **47** permet de réduire encore davantage ce potentiel de réduction ( $E_{\text{red}} = -1,31$  V vs Fc pour **47**).

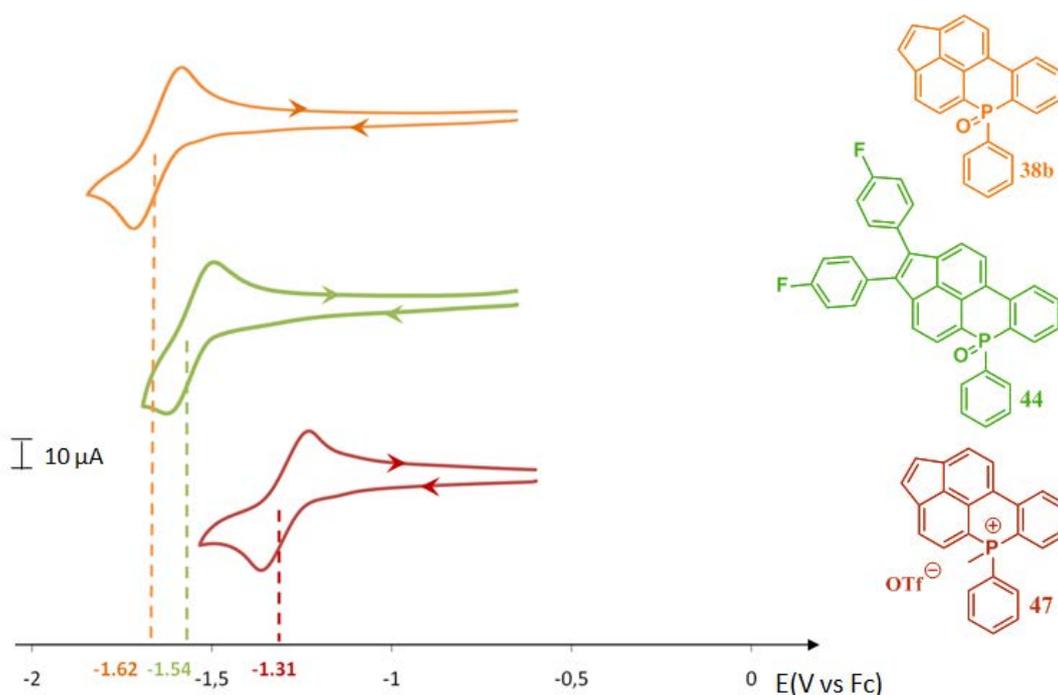
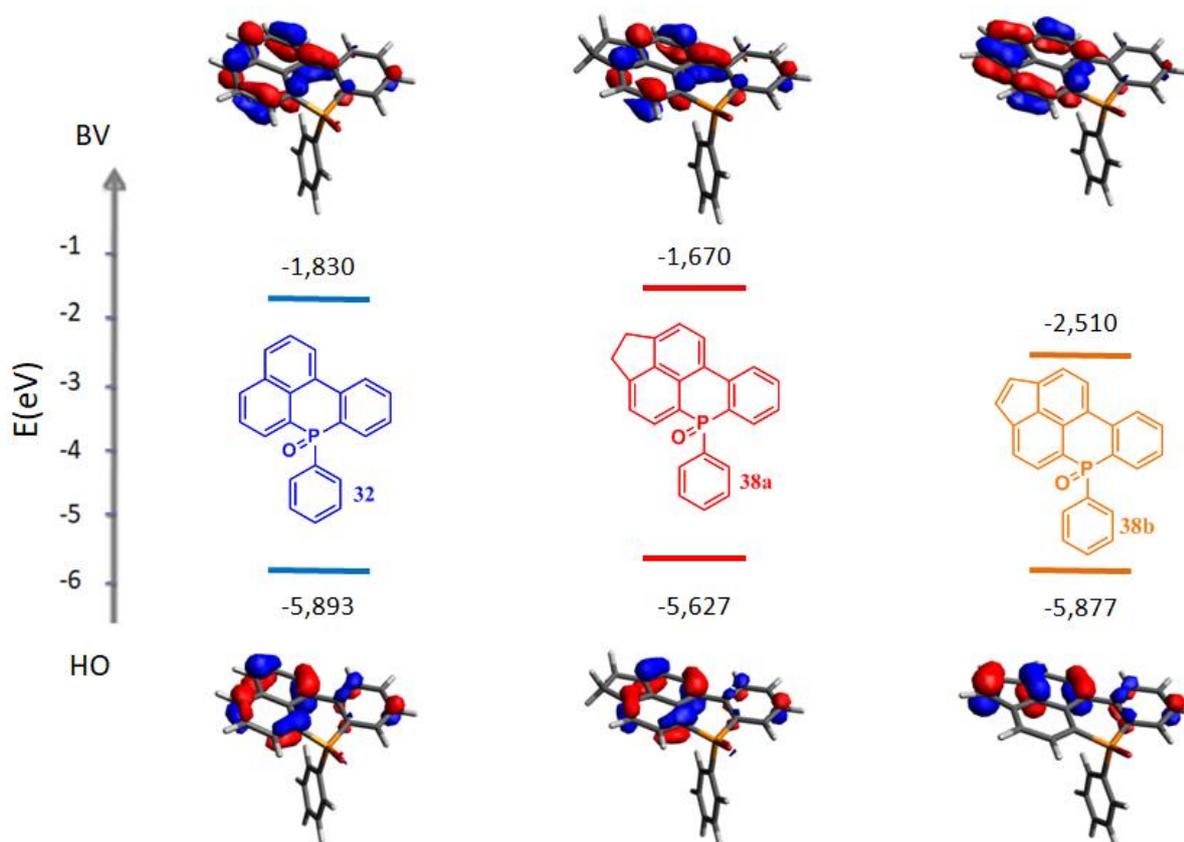


Figure 47: Voltampérométrie cyclique des composés 38b, 44, 47 (mesurés dans le DCM à une concentration de 10<sup>-3</sup>M, avec Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de 200 mV.s<sup>-1</sup>)

## D. Calculs théoriques

Les calculs théoriques ont été réalisés au cours d'un séjour que j'ai effectué à l'Université de Technologie et d'Economie de Budapest dans le groupe du Pr L. Nyulaszi. Ceux-ci permettent d'avoir une meilleure compréhension sur ces composés, notamment grâce à la TD-DFT (**Figure 48**). Pour les espèces **38a-b** avec le motif naphthalène et le motif acénaphène, les orbitales frontières moléculaires montrent une transition  $\pi-\pi^*$  pour la transition principalement impliquée en absorption, comme cela avait été décrit par Romero-Nieto *et al*<sup>1</sup>. L'écart HO-BV est légèrement plus faible pour le composé **38b** (4,06 eV pour **38a** et 3,96 eV pour **38b**) ce qui est en accord avec le léger déplacement bathochrome observé en absorption. Pour le composé **38b** avec un groupement acénaphylène, la transition est un mélange entre une transition  $\pi-\pi^*$  et un transfert de charge, ce qui se traduit par une forte stabilisation de la LUMO. Ainsi l'écart HO-BV est réduit (3,37 eV) expliquant alors la formation de la bande à faible énergie en absorption autour de 450 nm.



**Figure 48: Orbitales moléculaires frontières (HO-BV)**

La même tendance est observée pour les composés **44** et **47** avec un motif acénaphylène. Ceux-ci possèdent des transitions constituées d'un mélange d'une transition  $\pi-\pi^*$  et d'un transfert de charge (**Figure 49**). L'extension du système pi-conjugué avec **44** permet une réduction supplémentaire de cet écart HO-BV (2,94 eV) ce qui se traduit par un déplacement des maxima d'absorption vers le rouge. Pour le composé cationique **47**, la méthylation du phosphore ne mène pas à une forte réduction de l'écart HO-BV mais à une stabilisation de la BV et de la HO se traduisant par un fort abaissement, en valeur absolue, du potentiel de réduction en voltampérométrie cyclique.

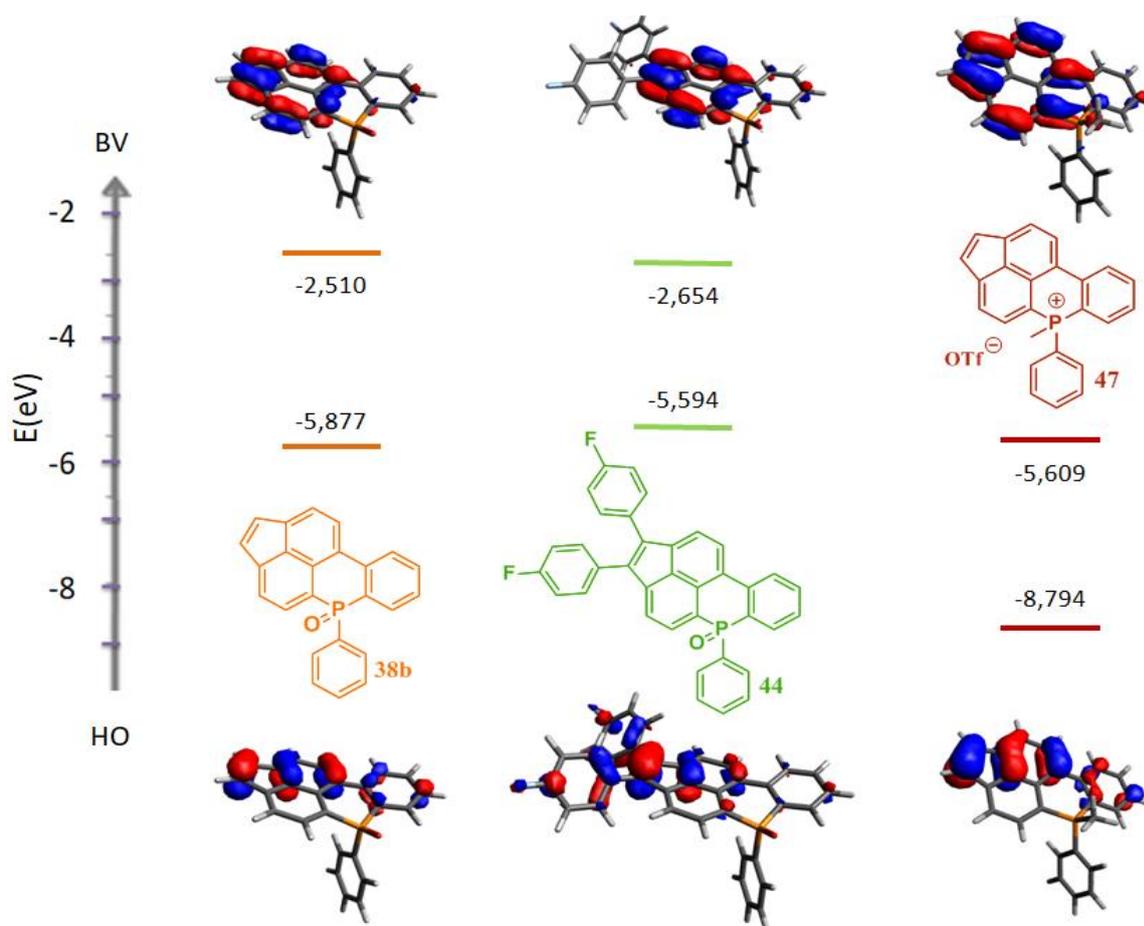


Figure 49: Orbitales moléculaires frontières (HO-BV)

## E. Dispositif

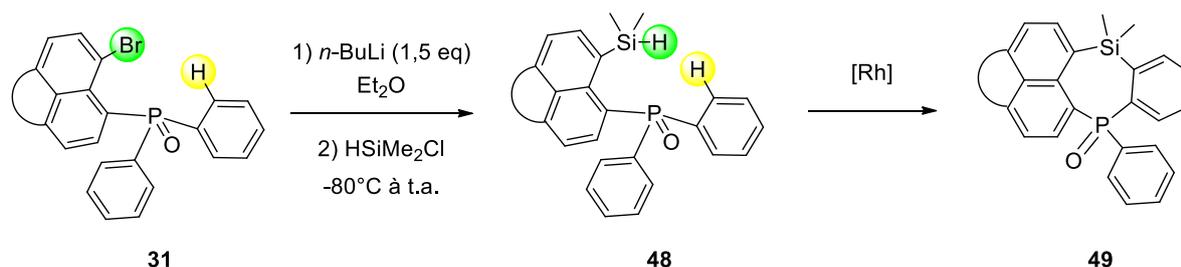
En collaboration avec Emmanuel Jacques (IETR), la préparation d'OFET a été testée avec les composés **38b** et **44**. Aucun de ces deux dispositifs ne montre d'effet transistor. Néanmoins des mesures de SCLC (Space Charge limited Current) ont été effectuées. Le composé **38b** agit comme un transporteur d'électrons avec un transport de charge de  $5,27 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V.s}$ . Le composé **44** agit, lui aussi comme transporteur d'électrons mais avec un transport de charge plus faible autour de  $9 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{V.s}$ . Ces valeurs peuvent être optimisées en effectuant un travail sur la morphologie de la couche active. Ces résultats préliminaires montrent que ce type de composés, qui sont décrits comme des émetteurs dans des OLEDs <sup>4</sup>, pourraient également être utilisés comme transporteurs de charge dans des dispositifs.

Ainsi, ce paragraphe traite de la synthèse d'hétérocycles phosphorés à 6 chaînons synthétisés à l'aide d'une activation C-H palladocatalysée. Le paragraphe suivant traite d'une autre activation C-H réalisée, cette fois-ci, à l'aide d'une lithiation et menant à des hétérocycles phosphorés à 9 chaînons.

## IV. Phosphonine

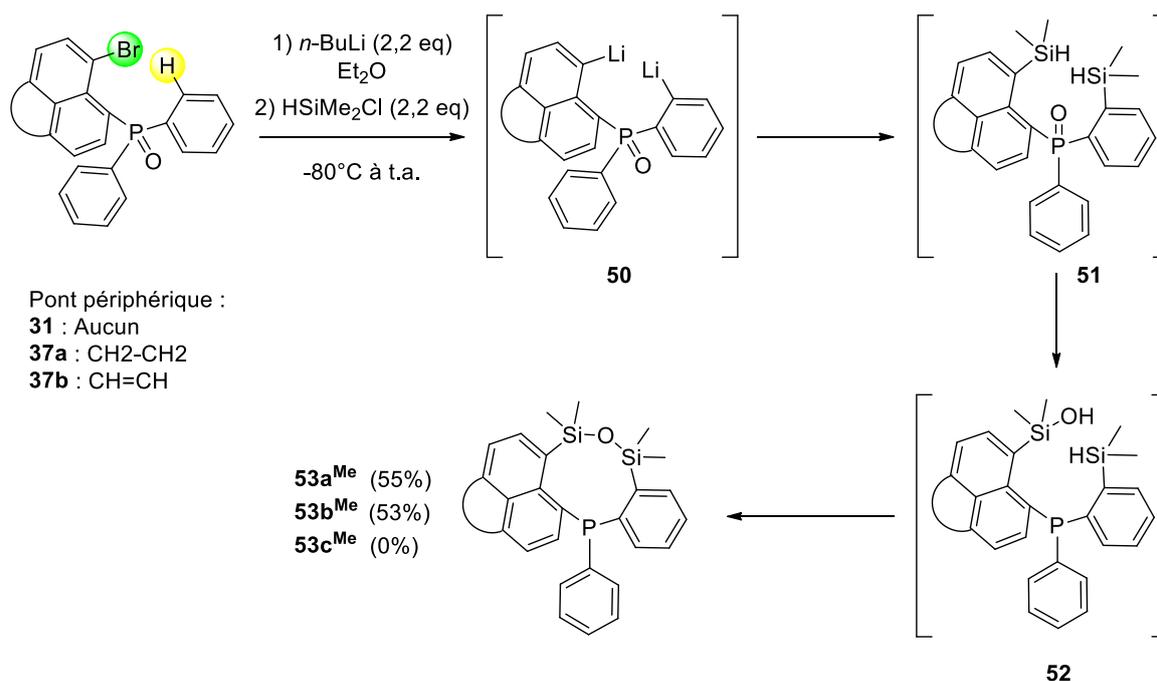
### A. Synthèse des phosphonines

Initialement, le but était de synthétiser un cycle à 7 chaînons incorporant un atome de silicium et un atome de phosphore (**Schéma 97**, composé **49**), afin d'étudier l'impact de l'insertion d'un atome de silicium sur les propriétés physico-chimiques. A partir du précurseur **48** silylé, une réaction catalytique au Rhodium basée sur les travaux de Xu, Tan *et al*<sup>19</sup> aurait permis d'obtenir le clivage de la liaison Si-H. Ensuite, une activation C-H en ortho du phosphore aurait ainsi mené à la fermeture de cycle avec la formation du composé **49**.



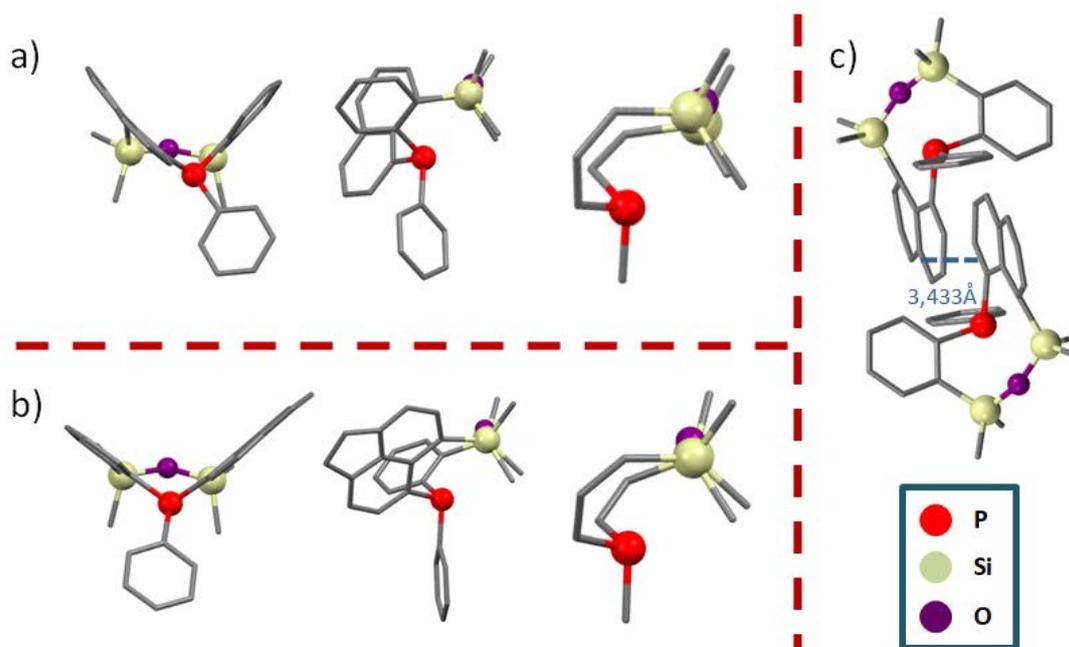
**Schéma 97 : Synthèse du cycle à 7 chaînons incorporant un atome de phosphore et un atome de silicium initialement envisagée**

Néanmoins la synthèse du précurseur **48** n'a pas mené à la formation du composé à 7 chaînons désiré mais à la synthèse du cycle à 9 chaînons **53a<sup>Me</sup>** incorporant un atome de phosphore (phosphonines) et un fragment siloxane (SiMe<sub>2</sub>O) (**Schéma 98**). Cette structure originale a été caractérisée sans ambiguïté par sa structure cristallographique (**Figure 50**) en adéquation avec les spectres RMN multinoyaux (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P). Cette cyclisation inattendue peut cependant s'expliquer par la séquence réactionnelle suivante : à partir des oxydes de (bromoaryle)diphénylphosphines **31** et **37a-b**, l'ajout d'excès de *n*-BuLi permet d'opérer l'échange halogène-lithium souhaité mais aussi de réaliser une ortho-lithiation sur l'un des phényles portés par le phosphore menant à l'espèce dilithié **50**. Par la suite, une disubstitution nucléophile est réalisée sur deux équivalents d'HSiMe<sub>2</sub>Cl conduisant au composé disilylé **51**. La présence des groupements Si-H mène à la réduction de l'oxyde de phosphine avec le passage par l'intermédiaire **52** puis à la formation d'un pont Si-O-Si menant à la formation du cycle à 9 chaînons (**Schéma 98**) (<sup>31</sup>P = -20,9 ppm pour **53a<sup>Me</sup>** et <sup>31</sup>P = -24,2 ppm pour **53b<sup>Me</sup>**). La formation de siloxane à partir de groupements Me<sub>3</sub>Si-H et HO-SiMe<sub>3</sub> a été décrit dans la littérature<sup>20</sup>. Toutefois ces réactions nécessitent l'assistance d'un acide de Lewis B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> utilisé en quantité catalytique or, ici, la formation du siloxane est réalisée sans la présence d'acide de Lewis. Cette réaction fonctionne avec de bons rendements de 55% et de 53% respectivement pour les composés **53a<sup>Me</sup>** et **53b<sup>Me</sup>**. La réaction ne fonctionne pas avec le précurseur **37b**, probablement en raison de la réactivité des protons présents sur le pont acénaphtylène. Contrairement aux exemples décrits dans la littérature, cette ortho-lithiation ne nécessite pas l'utilisation d'une espèce lithiée fortement encombrée.



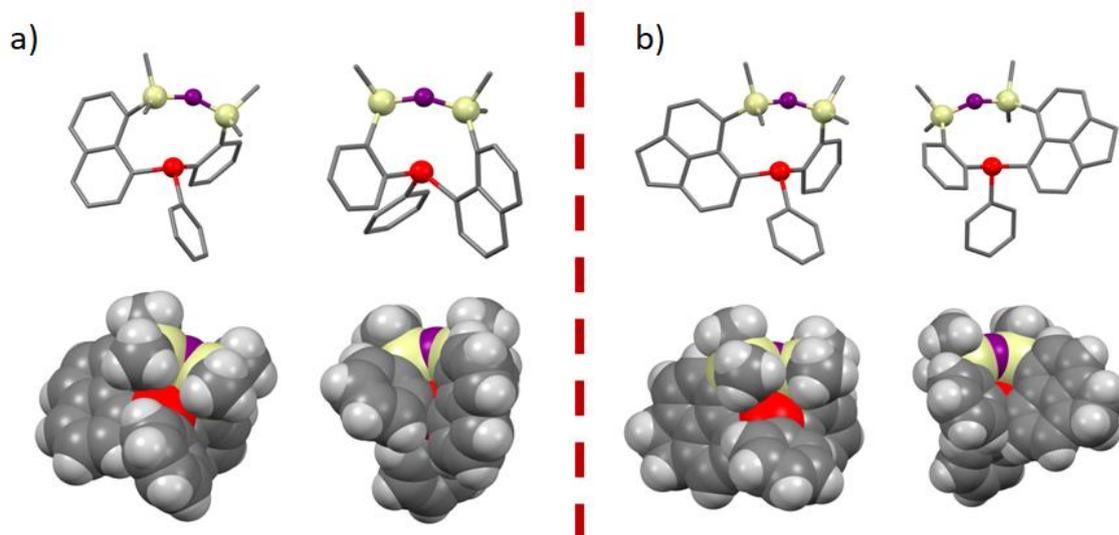
**Schéma 98: Synthèse des phosphonines 53a-c<sup>Me</sup>**

Les structures cristallographiques des composés **53a<sup>Me</sup>** et **53b<sup>Me</sup>** ont été obtenues et montrent une forte distorsion (**Figure 50, a et b**). Tridimensionnellement difficilement descriptibles, ces composés possèdent une courbure dans l'axe P-O et le cycle à 9 chaînons est fortement distordu avec une structure type bateau. En termes d'empilement, seule la formation de dimère entre les deux énantiomères (dus à l'asymétrie et à la non planéité du composé) est observée, avec un empilement des groupements naphthalènes distants de 3,433Å pour **53a<sup>Me</sup>** (**Figure 50, c**) et un empilement des groupements acénaphtènes distants de 3,756Å pour **53b<sup>Me</sup>**



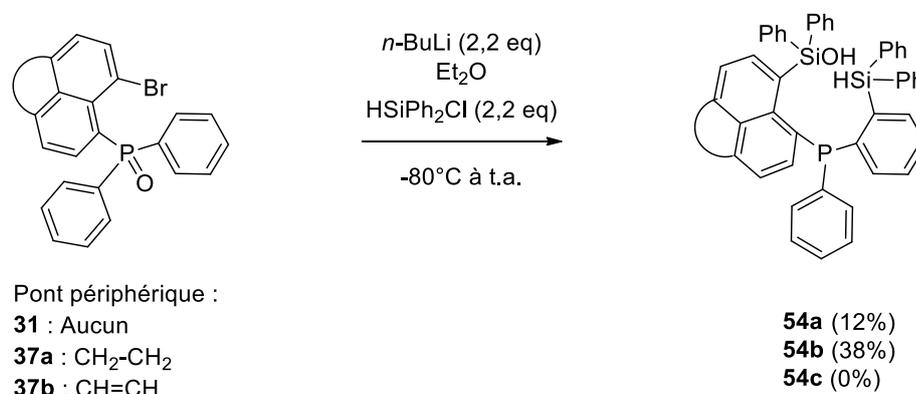
**Figure 50 : Structure cristallographique des phosphonines 53a<sup>Me</sup> (a) et 53b<sup>Me</sup> (b) profil arrière (gauche) profil latéral (centre), zoom sur le cycle à 9 chaînons (droite) et dimère observé pour 53a<sup>Me</sup>**

Etonnamment, ces phosphines sont très stables à l'oxydation et à l'hydrolyse puisqu'elles ont pu être purifiées par chromatographie sur gel de silice et être cristallisées en milieu non inerte. Cette stabilité peut s'expliquer par la présence d'un fort encombrement stérique autour de l'atome de phosphore comme illustré par les structures cristallographiques (**Figure 51**). La face arrière de ces composés est très encombrée rendant inaccessible l'atome de phosphore tandis que la face avant est moins encombrée, même si, stériquement protégée.



**Figure 51:** Structures cristallographiques des phosphonines, structure en bâtonnets (haut) structure avec remplissage de l'espace (bas) des composés **53a<sup>Me</sup>** (a) vue de face (gauche), vue arrière (droite) et **53b<sup>Me</sup>** (b) vue de face (gauche), vue arrière (droite).

L'utilisation du silane HSiPh<sub>2</sub>Cl permet d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme de cette réaction. Ainsi, comme vu précédemment, la dilithiation permet d'effectuer l'échange Halogène-Lithium ainsi que la lithiation en ortho de l'atome de phosphore. Lors de l'ajout du HSiPh<sub>2</sub>Cl, la disubstitution a bien lieu entraînant alors la réduction de l'oxyde de phosphine grâce au groupement Si-H qui s'oxyde en Si-OH (<sup>31</sup>P = -15,6 ppm pour **54a** et <sup>31</sup>P = -18,0 ppm pour **54b**) (**Schéma 99**). Toutefois l'étape finale de cyclisation avec le pontage Si-O-Si n'a pas lieu. La formation du composé **54b** a été confirmée par l'obtention de la structure cristallographique (**Figure 52**). La stabilité de cet intermédiaire s'expliquant probablement par la présence de contraintes stériques et électroniques imposées par les phényles. Comme précédemment, la réaction sur la phosphine **37b** avec l'acénaphène n'a pas mené à la formation du composé **54c**.



**Schéma 99:** Synthèse des phosphonines **54a-c**

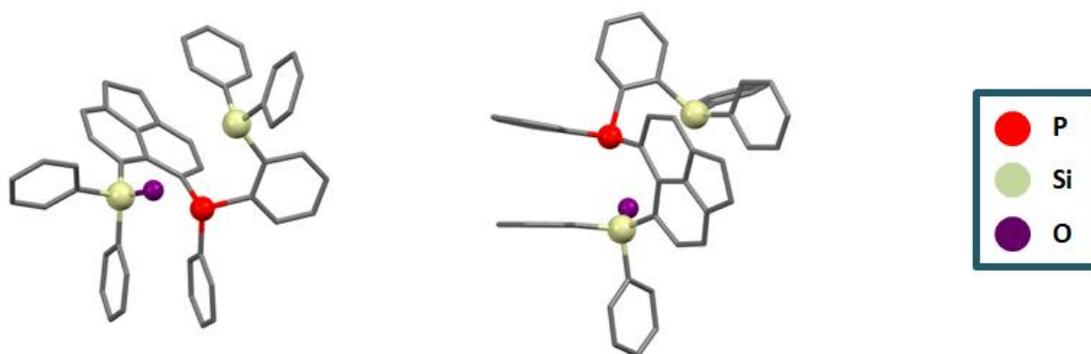


Figure 52: Structure cristallographique de l'intermédiaire 54b

Afin de former les phosphonines **55a-b<sup>Ph</sup>** mais aussi afin de prouver que les espèces Si-OH/Si-H sont bien des intermédiaires à la formation des cycles à 9 chaînons, un traitement thermique à 130°C a été appliqué sur les composés **54a-b**. Ainsi la formation du cycle à 9 chaînons a pu être observée en spectroscopie RMN <sup>1</sup>H avec la disparition des pics caractéristiques des protons portés par les groupements silylés Si-OH et Si-H à 6,12 ppm et 3,29 ppm pour **54a** et 5,90 ppm et 5,41 ppm pour **54b** (Schéma 100) mais aussi en spectroscopie RMN <sup>31</sup>P avec la formation de nouveaux pic à -23,3 ppm pour **55a<sup>Ph</sup>** et à -25,5 ppm pour **55b<sup>Ph</sup>** et la disparition des pics initiaux. La conversion est totale. Ici encore, la formation du siloxane est réalisée sans la présence d'acide de Lewis montrant l'originalité de cette méthodologie. Ces composés sont aussi très stables, tout d'abord thermiquement puisque la réaction est réalisée à 130°C sur 2 jours mais aussi à l'hydrolyse et à l'oxygène. Comme pour les précédentes phosphonines, le cycle à 9 chaînons adopte une forme en bateau comme le montre la structure cristallographique de **55b<sup>Ph</sup>** (Figure 53). Les groupements phényles, par rapport aux groupements méthyles, ajoutent davantage de contraintes stériques autour de l'atome de phosphore comme illustré par la structure avec remplissage de l'espace (Figure 53). Comme pour les composés précédents, seule la formation d'un dimère composé des deux énantiomères est observée, avec un empilement des motifs acénaphthènes distants de 3,564Å.

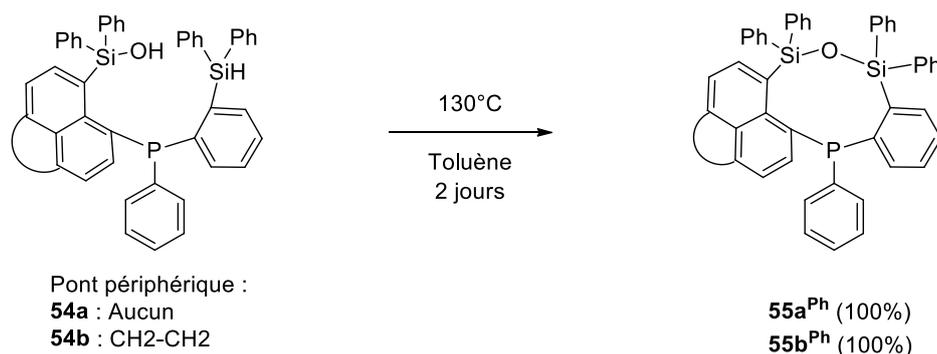


Schéma 100: Synthèse des phosphonines 55a-b<sup>Ph</sup>

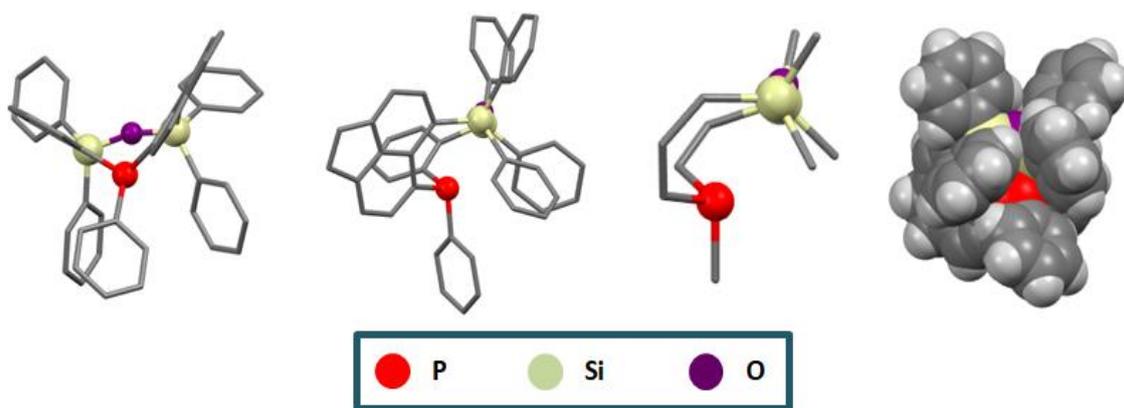
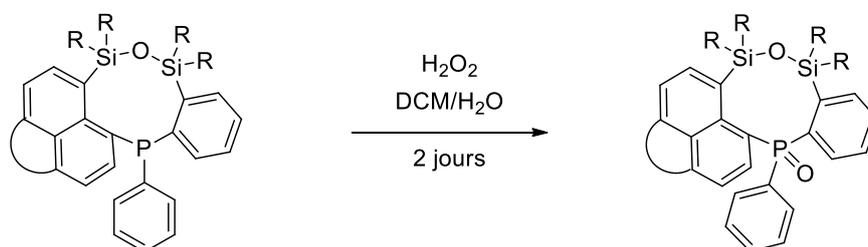


Figure 53: Structure cristallographique du composé  $55b^{Ph}$  profil arrière (gauche) profil latéral (centre gauche), zoom sur le cycle à 9 chaînons (centre droite) et structure avec remplissage de l'espace de la vue de face (droite)

## B. Réactivité de l'atome de phosphore

Etant donné que ces phosphonines- $\sigma^3, \lambda^3$  sont stables grâce à un fort encombrement stérique et que ces hétérocycles à 9 chaînons incorporant un atome de phosphore, deux atomes de siliciums et un atome d'oxygène n'ont jamais été décrits dans la littérature, il est intéressant de tester la réactivité de l'atome de phosphore. Pour cela,  $53a-b^{Me}$  et  $55a-b^{Ph}$  ont été oxydés dans un mélange DCM/ $H_2O$  en présence d' $H_2O_2$  (Schéma 101). Ici encore, la conversion est presque totale avec des rendements compris entre 96% et 99% ( $^{31}P = +33$  à  $+36$  ppm). Le long temps de réaction nécessaire à l'oxydation (2 jours en présence d' $H_2O_2$  en large excès) est une preuve supplémentaire de la bonne stabilité de ces composés à l'oxydation. Les structures cristallographiques des composés  $56b^{Me}$  et  $56b^{Ph}$  ont été obtenues et ceux-ci adoptent une distorsion différente à celles obtenues précédemment. En effet, l'insertion de l'atome d'oxygène entraîne une contrainte stérique et électronique ayant pour effet la répulsion du pont Si-O-Si et la planarisation du cycle à 9 chaînons. Pour le composé  $56b^{Ph}$ , aucun empilement particulier n'est observé à l'état solide. Au contraire, le composé  $56b^{Me}$  possède un empilement colonnaire le long de l'axe  $a$  avec une superposition  $\pi$  des motifs acénaphtènes. Chaque dimère est distant de 3,368 Å et sont eux-mêmes engagés dans un empilement  $\pi$  avec des distances de 3,564 Å.



Pont périphérique/R :

$53a^{Me}$  : Aucun/Me

$53b^{Me}$  :  $CH_2-CH_2/Me$

$55a^{Ph}$  : Aucun/Ph

$55b^{Ph}$  :  $CH_2-CH_2/Ph$

$56a^{Me}$  (100%)

$56b^{Me}$  (99%)

$56a^{Ph}$  (100%)

$56b^{Ph}$  (99%)

Schéma 101: Synthèse des phosphonines  $56a-b^{Me}$  et  $56a-b^{Ph}$

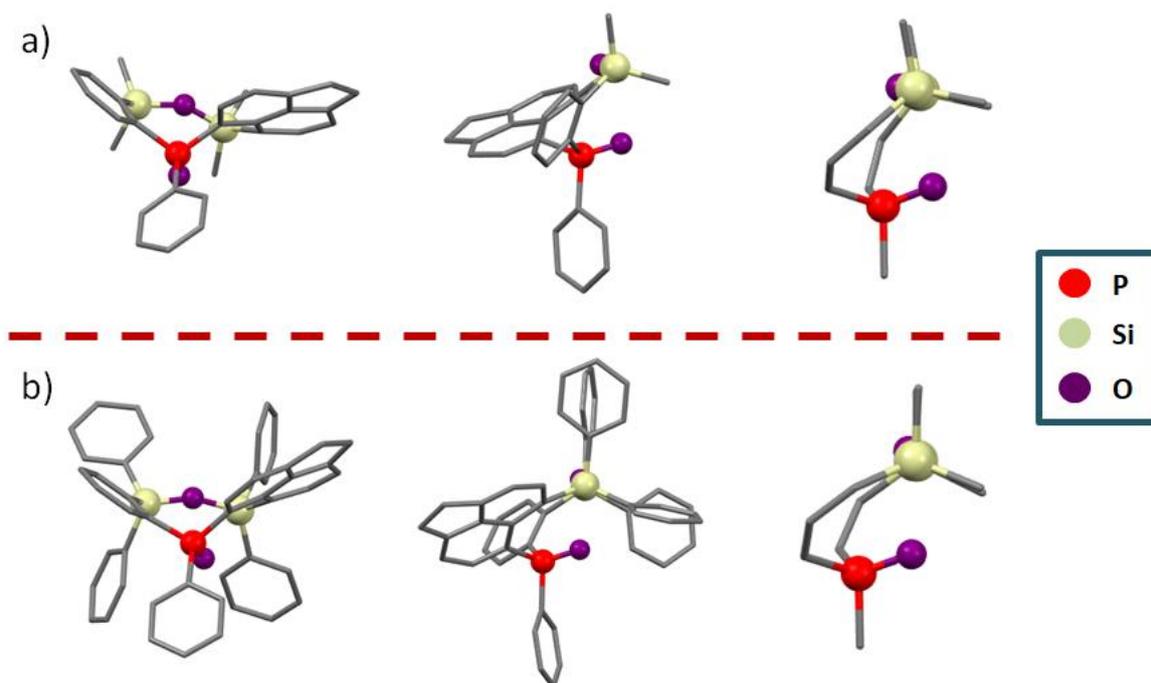


Figure 54 : Structure cristallographique des phosphonines  $56b^{Me}$  (a) et  $56b^{Ph}$  (b) profil arrière (gauche) profil latéral (centre) et zoom sur le cycle à 9 chaînons (droite)

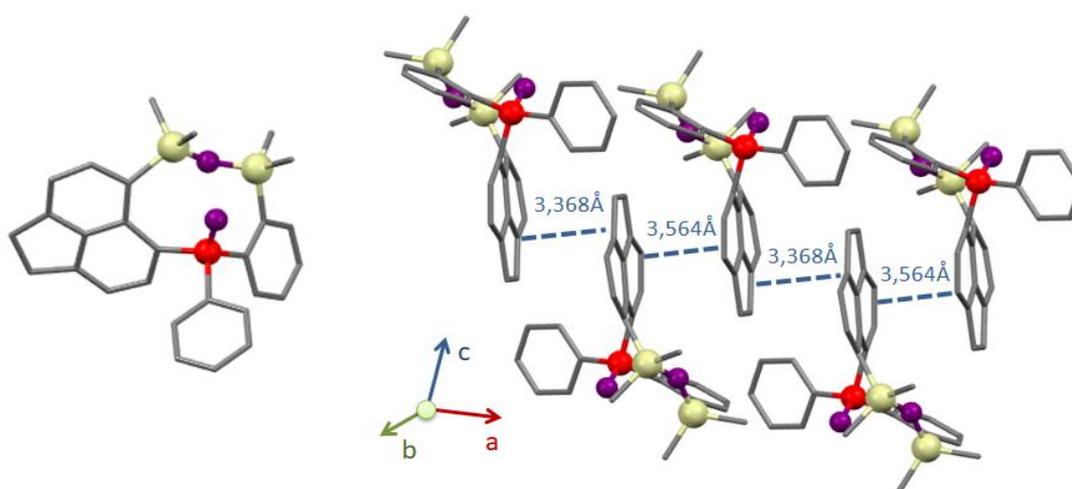


Figure 55 : Structure cristallographique de la phosphonine  $56b^{Me}$  et son empilement à l'état solide.

La coordination d'ions métalliques a aussi été testée avec le palladium (II)  $((CH_3CN)_2PdCl_2)$  et l'or (I)  $(MeSAuCl)$ . La coordination sur le palladium n'a pas fonctionné (**Schéma 102**). La présence d'un atome d'oxygène dans la structure peut s'avérer être une entrave à la complexation de la phosphine sur le métal puisque l'oxygène possède aussi une affinité avec le palladium. Un autre facteur pouvant expliquer cet échec est la nécessité d'accommoder deux ligands dans la sphère de coordination stériquement très encombrée. L'utilisation d' $Au(I)$  et sa géométrie linéaire permet de s'affranchir de la contrainte stérique autour de l'atome de phosphore. En effet, la coordination sur l'or a mené avec succès au complexe **58**. La structure cristallographique montre un fort encombrement autour de l'or, avec une face indisponible et l'autre moins encombrée. Comme attendu, ce ligand adopte une géométrie quasi-linéaire classique pour un fragment P-Au-Cl ( $173,1^\circ$ ).

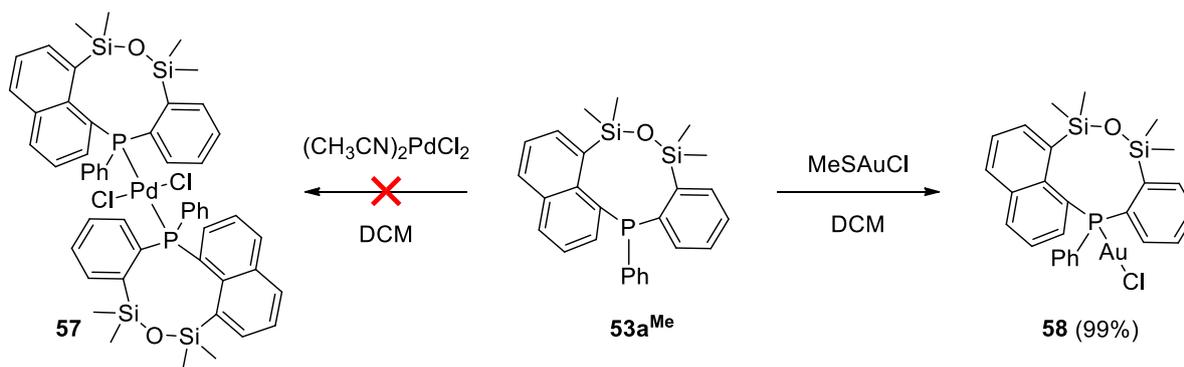


Schéma 102: Synthèse des complexes 57 et 58

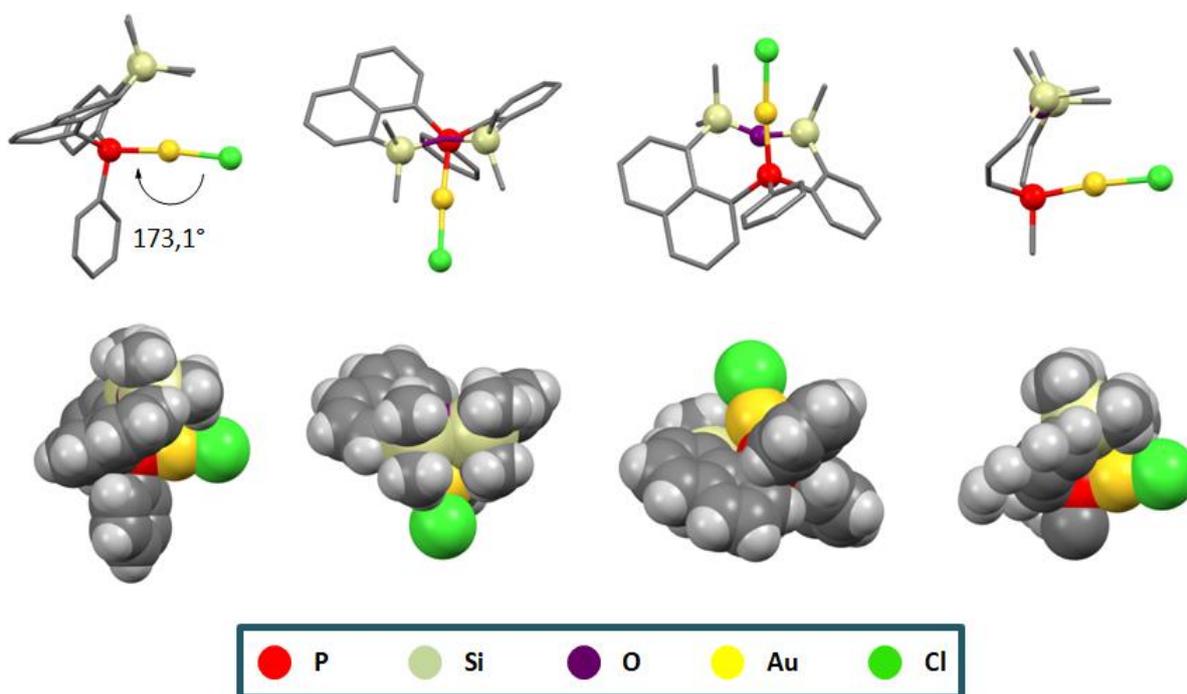
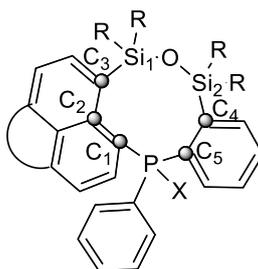


Figure 56: Structure cristallographique du complexe 58, vue latérale (gauche), vue du dessus (centre gauche), vue du dessous (centre droite) et zoom sur le cycle à 9 chaînons (droite)

Globalement, la longueur des liaisons P-C dans toutes ces phosphonines sont similaires à celles des phosphines classiques ( $1,80 < d_{\text{P-C}} < 1,84 \text{ \AA}$ ). Dans les cycles à 9 chaînons, tous les carbones, inclus dans les cycles aromatiques (naphtalène et phényle), possèdent des distances C-C de type aromatique ( $1,40 \text{ \AA} < d_{\text{C-C}} < 1,45 \text{ \AA}$ ). Les liaisons Si-C ( $1,88 \text{ \AA} < d_{\text{Si-C}} < 1,92 \text{ \AA}$ ) et Si-O ( $1,62 \text{ \AA} < d_{\text{Si-O}} < 1,64 \text{ \AA}$ ) respectent elles-aussi des distances de liaisons standards pour ce type de liaison simple. (Tableau 10).

Tableau 10. Distances et angles des phosphonines



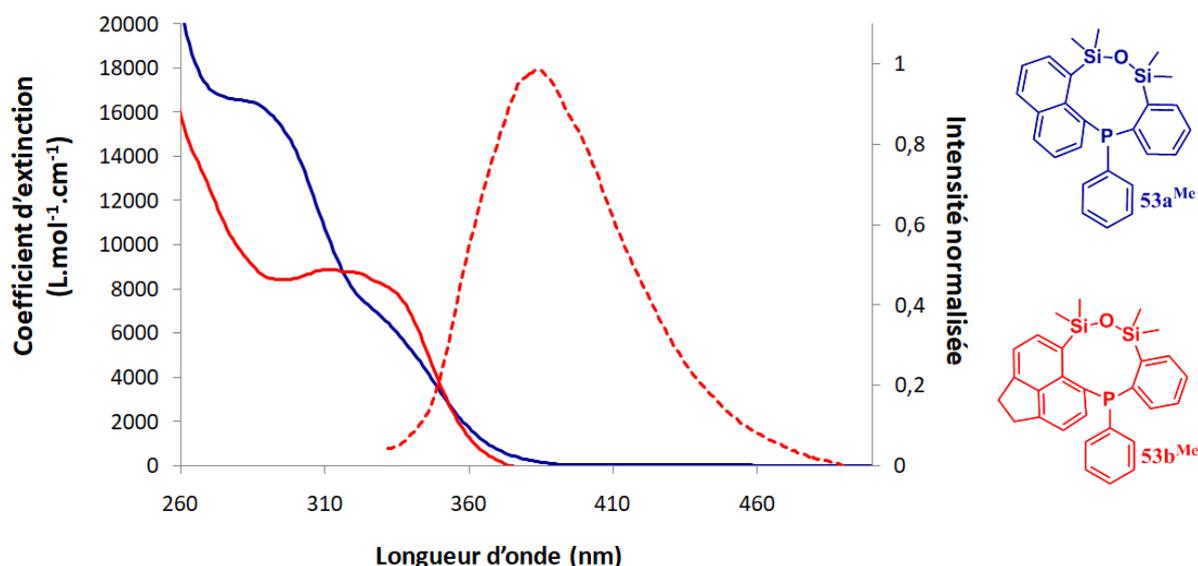
	<b>53a<sup>Me</sup></b>	<b>53a<sup>Me</sup></b>	<b>55b<sup>Ph</sup></b>	<b>56b<sup>Me</sup></b>	<b>56b<sup>Ph</sup></b>	<b>58</b>
P-C <sub>1</sub> (Å)	1,829(2)	1,835(2)	1,830(4)	1,811(2)	1,801(2)	1,821(8)
P-C <sub>5</sub> (Å)	1,835(2)	1,839(1)	1,829(4)	1,817(3)	1,820(2)	1,829(7)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1,435(3)	1,445(2)	1,433(6)	1,441(4)	1,438(2)	1,440(1)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1,455(3)	1,452(2)	1,450(7)	1,439(4)	1,449(3)	1,440(1)
C <sub>3</sub> -Si <sub>1</sub> (Å)	1,921(2)	1,897(2)	1,878(5)	1,887(2)	1,893(2)	1,890(1)
Si <sub>1</sub> -O (Å)	1,641(2)	1,639(1)	1,629(2)	1,632(2)	1,624(1)	1,642(5)
O-Si <sub>2</sub> (Å)	1,637(2)	1,634(1)	1,625(3)	1,627(2)	1,624(1)	1,626(6)
Si <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	1,897(2)	1,890(1)	1,879(6)	1,886(3)	1,887(2)	1,886(9)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1,415(3)	1,410(2)	1,401(6)	1,414(3)	1,418(2)	1,410(1)
C <sub>1</sub> -P-C <sub>5</sub> (°)	103,00(1)	104,72(7)	101,00(2)	106,20(1)	105,50(8)	106,40(4)

## C. Propriétés optiques et redox

### 1. Propriétés optiques

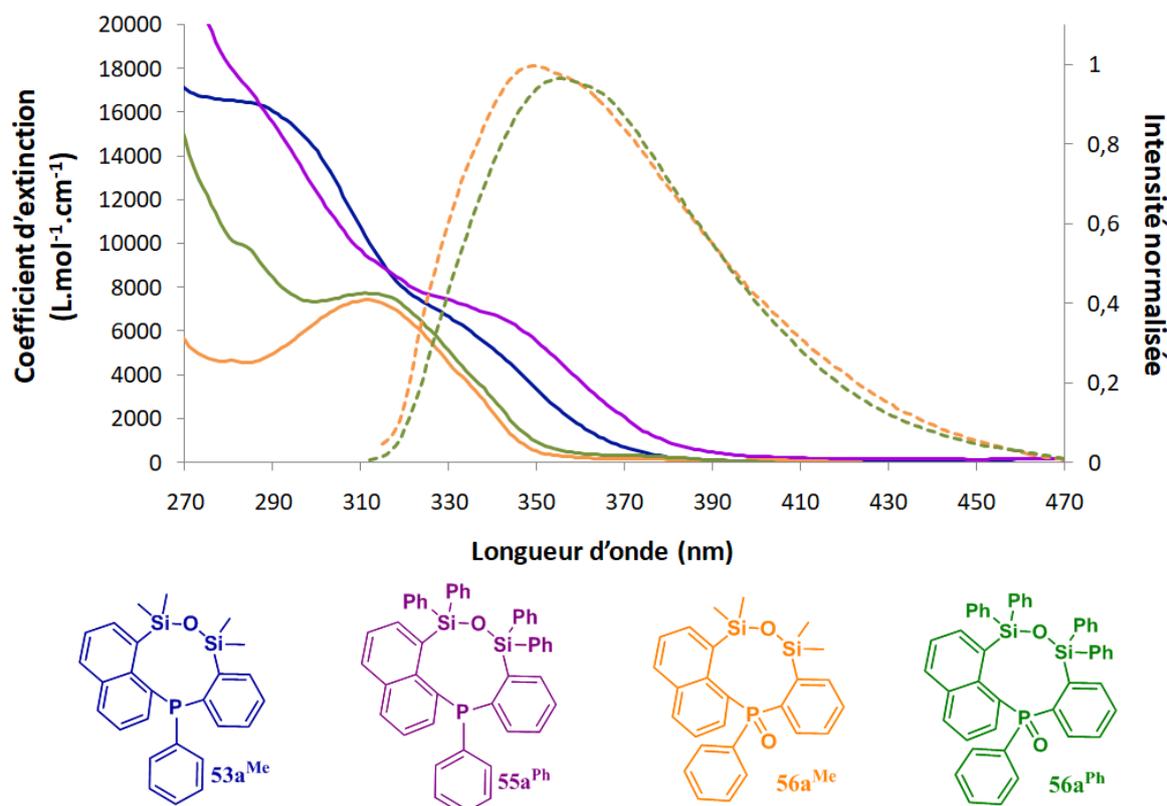
Les propriétés optiques de tous les composés ont été mesurées dans le dichlorométhane avec une concentration de  $10^{-5}$ M.

La phosphonine **53a<sup>Me</sup>** présente une longueur d'onde d'absorption maximale autour de 322 nm avec un coefficient d'extinction de  $7\,400\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (**Figure 57**). Ce composé n'est pas émissif en solution. Au contraire le composé **53b<sup>Me</sup>** avec l'acénaphène est émissif en solution ( $\lambda_{\text{abs}} = 308\text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{em}} = 381\text{ nm}$ ,  $\phi < 0,01$ ).



**Figure 57:** Spectre d'absorption et d'émission des composés **53a<sup>Me</sup>** et **53b<sup>Me</sup>**

Pour la famille des phosphonines incorporant le motif naphthalène, les composés trivalents **53a<sup>Me</sup>** et **55a<sup>Ph</sup>** ont des longueurs d'absorption maximale similaires, respectivement de 322 nm et 327 nm et ne sont pas émissifs en solution (**Figure 58**). Les maxima d'absorption des phosphonines oxydées sont quant à elles déplacées vers le bleu ( $\lambda_{\text{abs}} = 309\text{ nm}$  pour **56a<sup>Me</sup>** et  $\lambda_{\text{abs}} = 310\text{ nm}$  pour **56a<sup>Ph</sup>**) et ces phosphonines sont toutes deux émissives en solution ( $\lambda_{\text{max}} = 347\text{ nm}$  pour **56a<sup>Me</sup>** et  $\lambda_{\text{max}} = 353\text{ nm}$  pour **56a<sup>Ph</sup>**) avec de faibles rendements quantiques ( $\phi = 7\%$  pour **56a<sup>Me</sup>** contre  $\phi = 5\%$  pour **56a<sup>Ph</sup>**).



**Figure 58: Spectre d'absorption et d'émission des composés 53a<sup>Me</sup>, 55a<sup>Ph</sup>, 56a<sup>Me</sup>, 56a<sup>Ph</sup>**

Des tendances similaires sont observées pour la famille des phosphonines incorporant le motif acénaphtène (**Figure 59**). Les composés trivalents ont des longueurs d'onde d'absorption maximales similaires, respectivement de 308 nm pour **53b<sup>Me</sup>** et 309 nm pour **55b<sup>Ph</sup>**. L'oxydation de ces composés mène à un déplacement bathochrome en absorption ( $\lambda_{\text{abs}} = 327$  nm pour **53b<sup>Me</sup>** et  $\lambda_{\text{abs}} = 322$  nm pour **55b<sup>Ph</sup>**). Contrairement aux phosphonines incorporant le motif naphthalènes tous ces composés sont émissifs en solution. L'émission de la phosphonine trivalente portant les groupements phényles est légèrement déplacée vers le bleu comparée à celle portant des groupements méthyles ( $\lambda_{\text{em}} = 381$  nm pour **53b<sup>Me</sup>** et  $\lambda_{\text{em}} = 371$  nm pour **55b<sup>Ph</sup>**). L'oxydation de **53b<sup>Me</sup>** n'a pas d'influence sur la longueur d'onde maximum en émission ( $\lambda_{\text{em}} = 382$  nm pour **56b<sup>Me</sup>**) mais a pour effet d'augmenter drastiquement le rendement quantique ( $\phi = 1\%$  pour **55b<sup>Me</sup>** contre  $\phi = 64\%$  pour **56b<sup>Me</sup>**). L'oxydation de **55b<sup>Ph</sup>** provoque un faible déplacement bathochrome ( $\lambda_{\text{em}} = 386$  nm pour **56b<sup>Ph</sup>**) et entraîne une diminution du rendement quantique ( $\phi = 11\%$  pour **55b<sup>Ph</sup>** contre  $\phi = 6\%$  pour **56b<sup>Ph</sup>**).

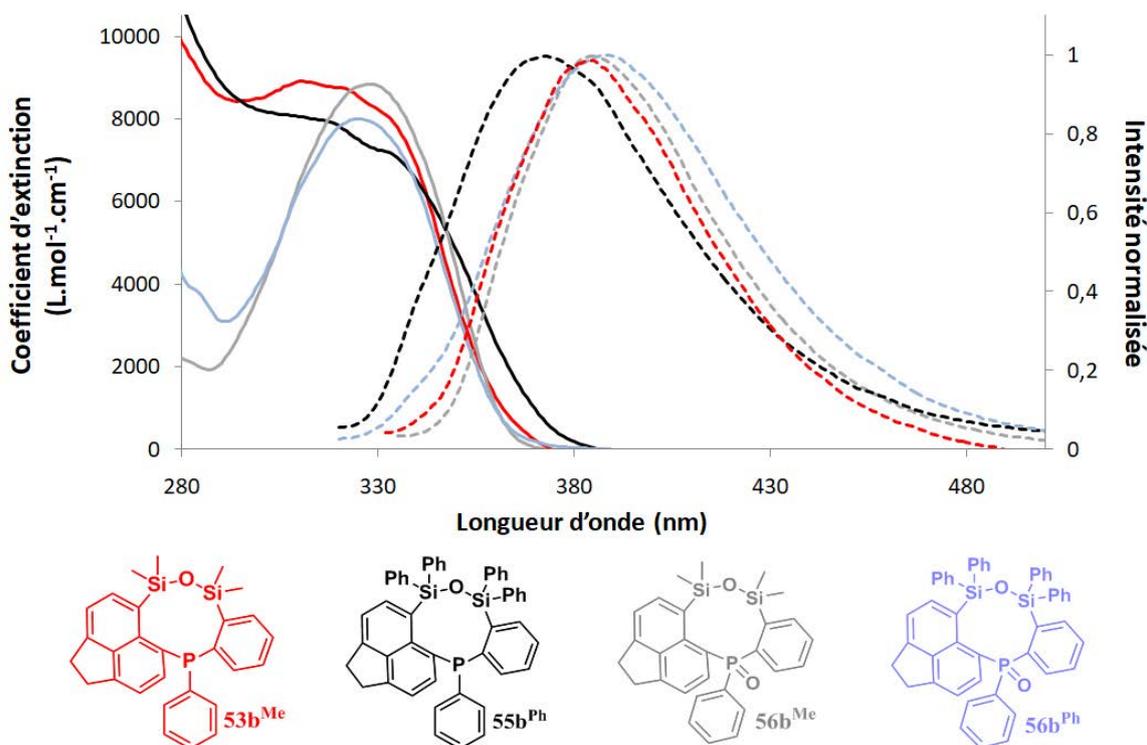


Figure 59: Spectre d'absorption des composés 53b<sup>Me</sup>, 55b<sup>Ph</sup>, 56b<sup>Me</sup>, 56b<sup>Ph</sup>

Ces composés sont également émissifs à l'état solide (Figure 60). Les mesures d'émission à l'état solide ont été réalisées avec les cristaux, lorsque ceux-ci ont été obtenus, sinon avec les poudres (à noter que pour un même composé en poudre ou en cristal, des propriétés similaires sont observées). Pour les composés avec un atome de phosphore- $\sigma^4, \lambda^5$ , ceux-ci sont émissifs avec des longueurs d'ondes maximales comprises entre 398 et 428 nm et avec de faibles rendements quantiques à l'état solide entre 1 et 8%.

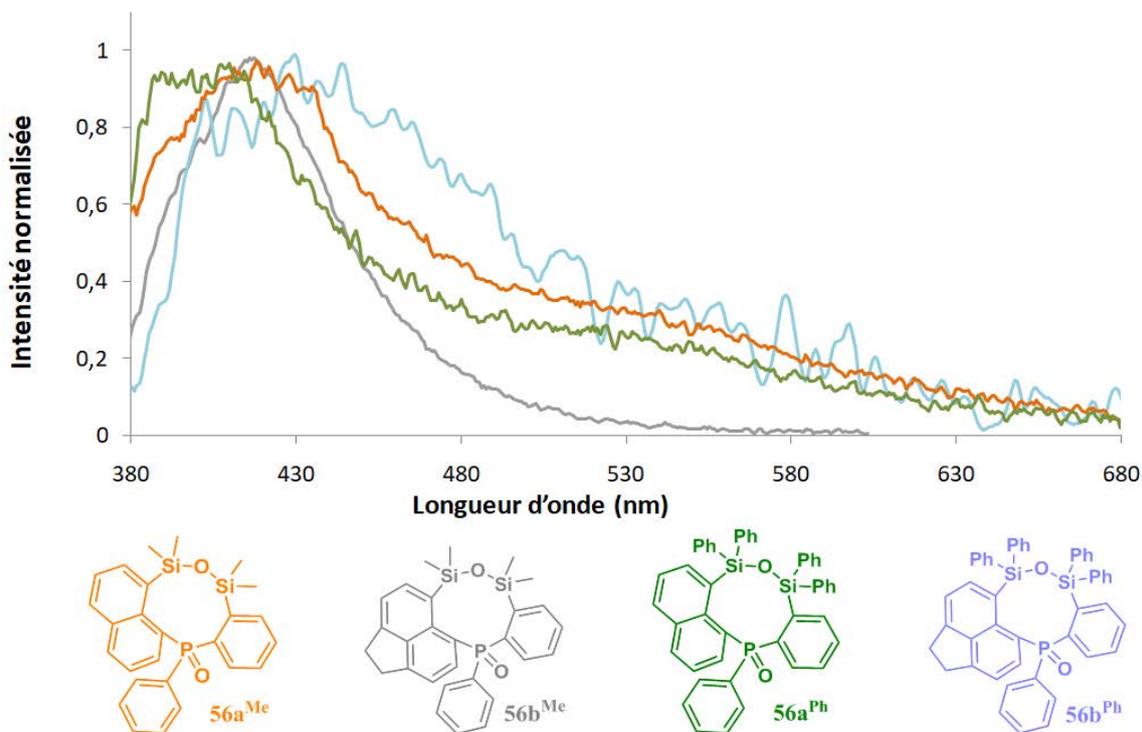


Figure 60: Spectre d'émission à l'état solide des composés 56a-b<sup>Me</sup>, 56a-b<sup>Ph</sup>

Tous les composés possédant un atome de phosphore trivalent sont émissifs à l'état solide alors que ça n'était pas le cas en solution. Leurs émissions sont comprises entre 495 et 504 nm ce qui représente un déplacement vers le rouge considérable par rapport à leur version oxydée ( $\Delta\lambda = 75\text{-}100\text{ nm}$ ) (**Figure 57**) (**Tableau 11**). Aucune tendance générale concernant l'empilement à l'état solide n'est observée dans les structures cristallographiques, certains composés forment des dimères et d'autres non, ce qui ne permet pas d'expliquer le déplacement bathochrome ni que ces composés soient plus émissifs à l'état solide qu'en solution. Les durées de vies de luminescence correspondent à des temps de vies classiques pour de la fluorescence (entre 4 et 6 ns), ce qui exclut à priori l'émission depuis un état triplet. L'explication la plus probable est la simple rigidification de la structure à l'état solide permettant d'augmenter l'émission mais aussi les rendements quantiques qui sont compris entre 9% et 32%.

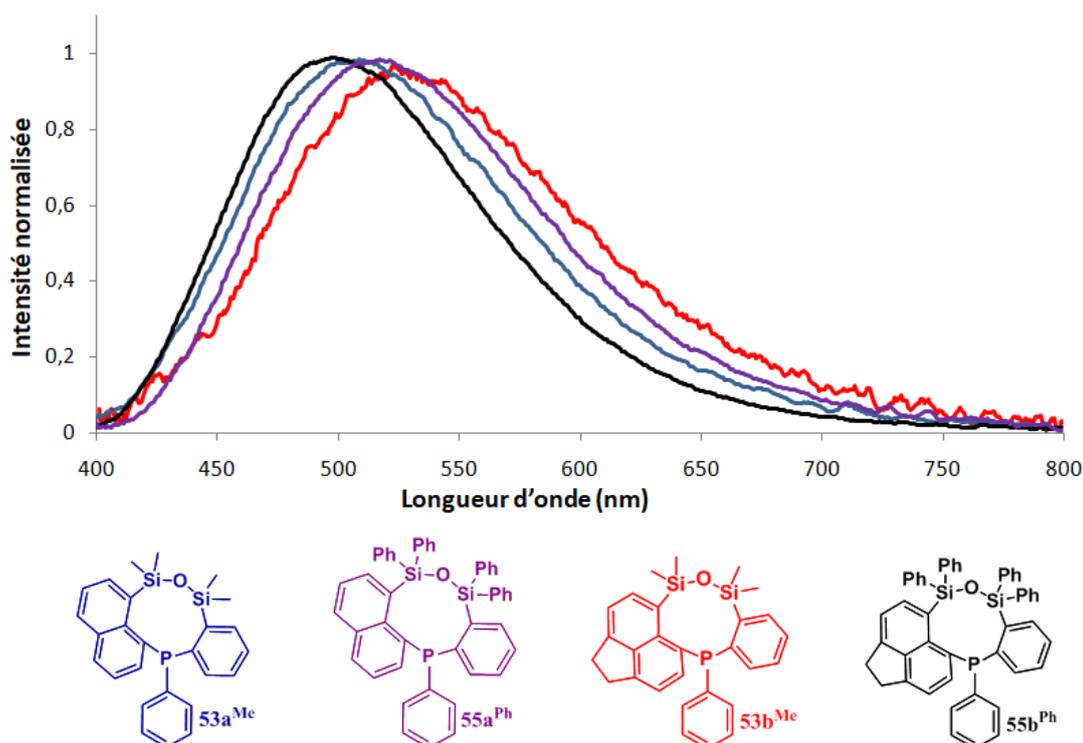


Figure 61: Spectre d'émission à l'état solide des composés 53a-b<sup>Me</sup>, 55a-b<sup>Ph</sup>

Tableau 11. Propriétés optiques des phosphonines

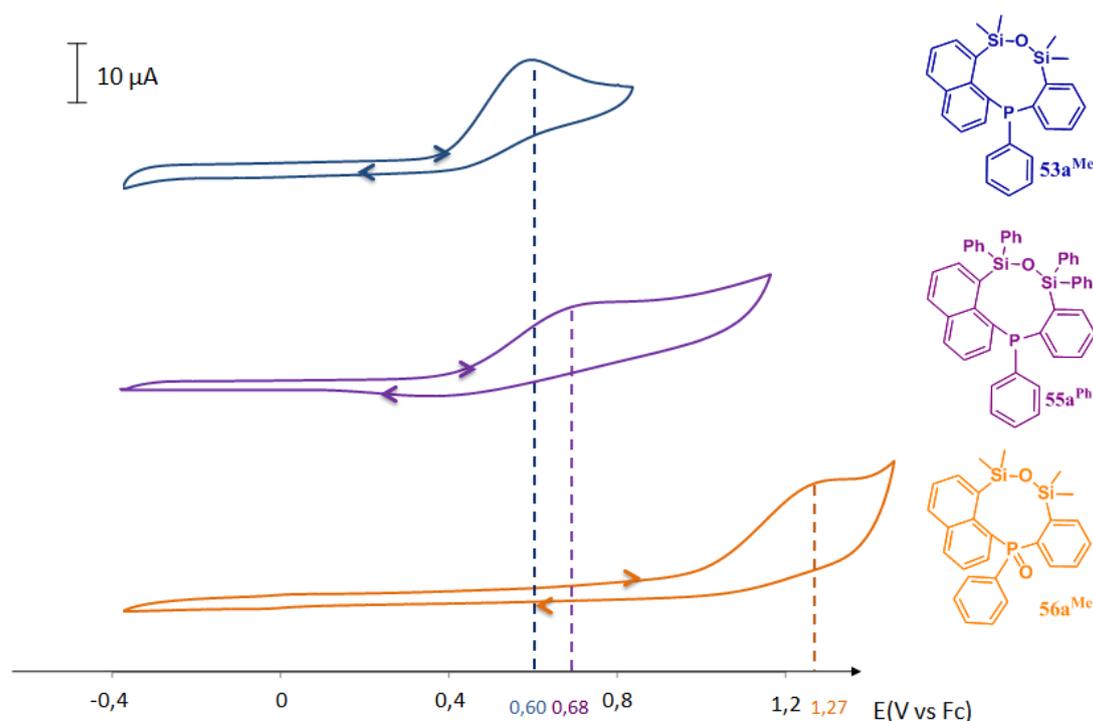
Composé	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{0-0}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{solide}}^{\text{b}}$ (nm)	Déplacement de stokes ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\Delta E_{\text{opt}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\Phi_{\text{liquide}}^{\text{b}}$	$\Phi_{\text{solide}}^{\text{b}}$
53a <sup>Me</sup>	322	-	-	495	-	-	7400	-	0,32
53b <sup>Me</sup>	308	350	381	504	6200	3,54	8900	<0,01	0,09
55a <sup>Ph</sup>	327	-	-	498	-	-	7500	-	0,14
55b <sup>Ph</sup>	309	345	371	495	5400	3,60	8000	<0,01	0,11
56a <sup>Me</sup>	310	328	347	418	3400	3,78	7700	0,07	0,07
56b <sup>Me</sup>	327	353	382	414	4400	3,51	8900	0,64	0,08
56a <sup>Ph</sup>	309	329	353	398	4000	3,77	8200	0,05	0,05
56b <sup>Ph</sup>	322	350	386	420	6600	3,54	8000	0,06	0,01

<sup>a</sup> Mesuré dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $10^{-5}\text{M}$ . <sup>b</sup> Mesuré dans une sphère d'intégration calibrée.

En conclusion, la modification du groupement aryle, avec les motifs naphthalènes ou acénaphtylènes, ainsi que la modification des substituants portés par les siliciums, avec les groupements méthyles ou phényles, ont un faible impact sur les propriétés optiques. Au contraire les modifications apportées à l'environnement du phosphore permettent d'en moduler les propriétés optiques. En conséquence, les phosphonines- $\sigma^3, \lambda^3$  sont peu ou pas émissives ( $\phi < 1\%$ ) en solution alors qu'elles le sont toutes à l'état solide ( $\phi = 9 - 32\%$ ). Au contraire les phosphonines- $\sigma^4, \lambda^5$  sont davantage émissives en solution ( $\phi = 5 - 64\%$ ) qu'à l'état solide ( $\phi = 1 - 8\%$ ). Des calculs de TD-DFT sont en cours d'investigation afin de rationaliser les propriétés optiques de ces phosphonines.

## 2. Propriétés redox

Les propriétés électrochimiques de tous les composés ont été mesurées dans le DCM à une concentration de  $10^{-3}\text{M}$ , avec  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les valeurs reportées sont mesurées par rapport au ferrocène ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). En ce qui concerne les phosphonines avec les motifs naphthalène, seules des vagues non-réversibles sont observées en oxydation (**Figure 62**). Les phosphonines avec un atome de phosphore- $\sigma^3, \lambda^3$  possèdent des potentiels de réduction plus bas correspondant à l'oxydation de l'atome de phosphore ( $E_{\text{ox}} = +0,60\text{ V}$  vs Fc pour **53a<sup>Me</sup>** et  $E_{\text{ox}} = +0,68\text{ V}$  vs Fc pour **55a<sup>Ph</sup>**) (**Tableau 12**). Les espèces oxydées possèdent des potentiels d'oxydations plus élevés et les groupements portés par le silicium impactent ce potentiel, montrant ainsi que cette oxydation est réalisée sur le pont silylé. Ainsi, seule l'oxydation pour le composé **56a<sup>Me</sup>** est observée avec un potentiel de  $+1,27\text{ V}$  vs Fc, la présence des groupements donneurs méthyles confère une densité électronique supérieure sur les atomes de siliciums. Ceci permettant d'avoir une oxydation plus basse et donc observable dans le dichlorométhane contrairement au composé **56a<sup>Ph</sup>** avec les groupements phényles.



**Figure 62:** Voltampérométrie cyclique des composés **53a<sup>Me</sup>**, **55a<sup>Ph</sup>** et **56a<sup>Me</sup>** (mesurés dans le DCM à une concentration de  $10^{-3}\text{M}$ , avec  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

L'ajout du pont CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, avec le motif acénaphtylène, n'a pas d'impact sur les potentiels d'oxydation des phosphonines trivalentes avec des potentiels de +0,60 V pour **53b<sup>Me</sup>** et +0,53 V pour **55b<sup>Ph</sup>** (Figure 63). Au contraire l'ajout du pont acénaphtène a un plus fort impact sur les phosphonines oxydées avec un abaissement des potentiels d'oxydation. Les groupements portés par le silicium ont aussi un impact puisque l'ajout des groupements donneurs méthyles mène à un abaissement du potentiel ( $E_{ox} = 1,08$  V pour **56b<sup>Me</sup>**) comparé à celui avec les groupements phényles ( $E_{ox} = 1,14$  V pour **56b<sup>Ph</sup>**)

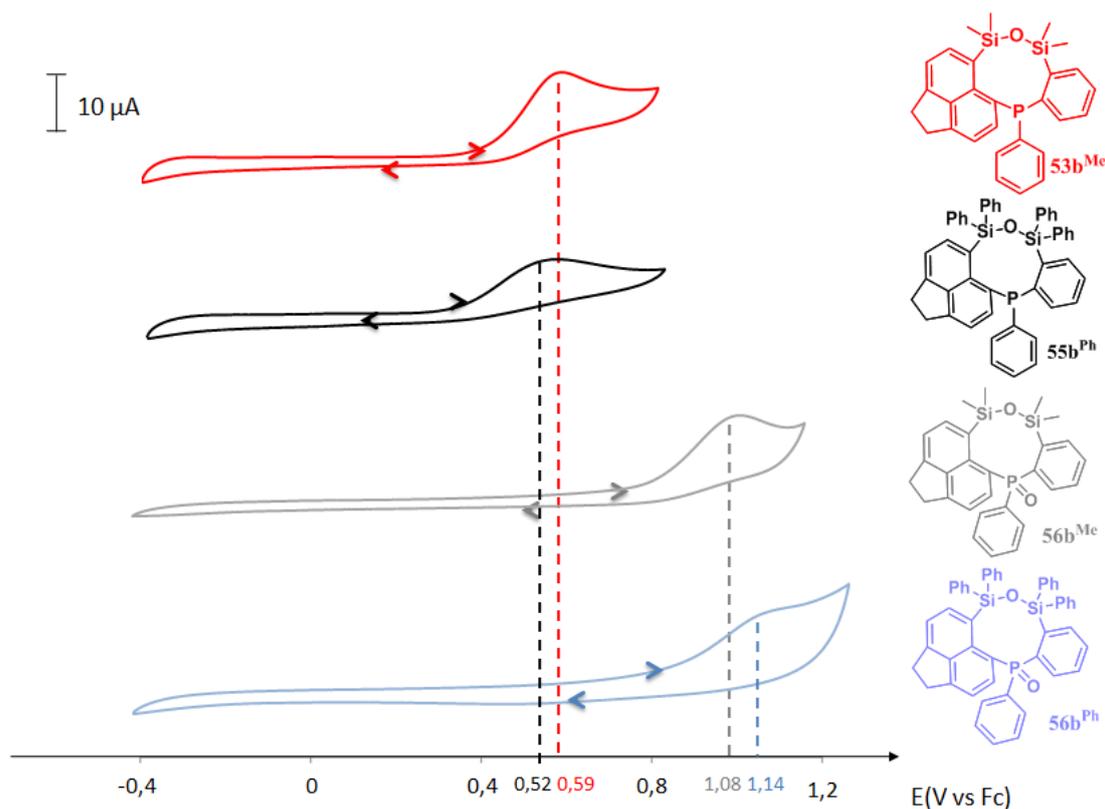


Figure 63: Voltampérométrie cyclique des composés **53b<sup>Me</sup>**, **55b<sup>Ph</sup>**, **56b<sup>Me</sup>** et **56b<sup>Ph</sup>** (mesurés dans le DCM à une concentration de  $10^{-3}M$ , avec  $Bu_4NPF_6$  (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Tableau 12. Propriétés électrochimiques des phosphonines (V vs Fc)

Composé	$E^{ox}$ (V)	$E^{ox}_{seuil}$ (V)	HO (eV) <sup>a</sup>
<b>53a<sup>Me</sup></b>	0,60	0,32	-5,12
<b>53b<sup>Me</sup></b>	0,59	0,43	-5,23
<b>55a<sup>Ph</sup></b>	0,68	0,38	-5,18
<b>55b<sup>Ph</sup></b>	0,52	0,30	-5,10
<b>56a<sup>Me</sup></b>	1,27	1,06	-5,86
<b>56b<sup>Me</sup></b>	1,08	0,86	-5,66
<b>56b<sup>Ph</sup></b>	1,14	0,80	-5,60

<sup>a</sup> Calculé à partir du potentiel seuil d'oxydation ( $HO = -(E^{ox}_{seuil} + 4,80)$ ).

## V. Conclusion et perspectives

Ce chapitre décrit la synthèse de deux familles complètes de composés synthétisés à partir des mêmes précurseurs et par l'activation des mêmes sites, à savoir, la position bromée ainsi que la position ortho du phosphore.



**Figure 64 : HAPs synthétisés par activation de la position ortho du phosphore**

La première est une famille de cycles 6 chaînons incorporant un atome de phosphore- $\sigma^4, \lambda^5$ . Ces composés ont pu être synthétisés à l'aide d'une activation C-H pallado-catalysée intramoléculaire. Cette voie de synthèse a permis de diversifier la plateforme en utilisant différents motifs : naphthalène (Composé **32**), acénaphène (Composé **38a**) ou encore acénaphtylène (Composé **38b**). Cette méthode n'avait jamais été utilisée pour la synthèse de ce type de composés. L'obtention du composé **38b** incorporant un motif acénaphtylène a permis d'ajouter des groupements aryliques supplémentaires (composé **44**), en réalisant une seconde activation C-H, cette fois-ci intermoléculaire. L'environnement du phosphore a lui aussi été modifié en réalisant une méthylation sur le composé phosphoré trivalent (composé **47**).

L'élongation du système  $\pi$ -conjugué avec les composés **38b**, **44** et **47** a un fort impact sur les propriétés optiques. L'absorption est déplacée vers le rouge et les états vibrationnels sont visibles, ce qui montre que les composés obtenus sont plus rigides. Leurs propriétés électrochimiques montrent une réduction réversible avec un plus faible potentiel de réduction que pour les composés **32** et **38a** faisant d'eux des composés intéressants comme transporteurs d'électrons. De plus, les structures cristallographiques mettent en évidence la formation d'un empilement colonnaire adapté à leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques tels que des OFETs.

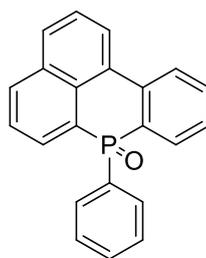
La seconde est une famille de phosphonines. Ces cycles à 9 chaînons ont été synthétisés de manière inattendue à partir d'une dilithiation : une première lithiation sur un site bromé et la seconde lithiation sur la position ortho de l'un des phényles portés par l'atome de phosphore. Ensuite, une substitution nucléophile est réalisée sur les groupements silylés. L'insertion de ces groupements silylés entraîne une réduction de l'atome de phosphore au profit de la formation d'un intermédiaire Si-OH/Si-H. Enfin, le pontage Si-O-Si mène à la formation d'un cycle à 9 chaînons stable à l'air et à l'humidité alors que celui-ci est constitué d'un atome de phosphore- $\sigma^3, \lambda^3$ . Outre la modification des groupements portés par le silicium, les plateformes aromatiques de ces composés ont également été modifiées par l'utilisation de différents précurseurs portant un motif naphthalène



## VI. Partie expérimentale

All experiments were performed under argon atmosphere 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 basic alumina (Aldrich, Type 5016A, 150 mesh, 58 Å) or silica gel (Merck Geduran 60, 0.063-0.200 mm).  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were recorded on Bruker AV III 300 and 400 MHz NMR spectrometers equipped with BBO or BBFO probe heads. Assignment of proton and carbon atoms is based on COSY, NOESY, edited-HSQC and HMBC experiments.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) using residual solvent signal as reference. In the NMR description. 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 VARIAN Cary 5000 spectrophotometer. The UV-Vis emission and excitation 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. The absolute quantum yields were measured with a C9920-03 Hamamatsu. 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. For the measurements, concentrations of  $10^{-3}$  M of the electroactive species were used in freshly distilled and degassed DMF and 0.2 M tetrabutylammoniumhexafluorophosphate.

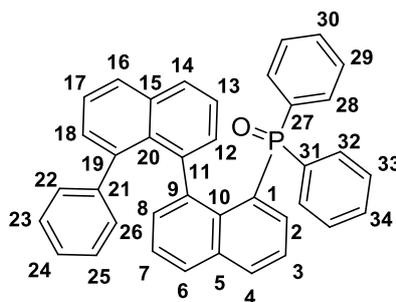
31, 35, 36, 37 were prepared according to the literature.<sup>15,16,21</sup>



### **Compound 32 :**

**(General method A)** **31** (200 mg, 0.493 mmol, 1 eq),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (136 mg, 0.985 mmol, 2 eq),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (6 mg, 0.024 mmol, 0.05 eq),  $\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$  (18 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and PivOH (15 mg, 0.148 mmol, 0.3 eq) were dissolved in 8 mL of DMAc under argon. The mixture was heated at  $125^\circ\text{C}$  for 20h. DMAc was then evaporated and the product was purified through silica gel column ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  : 8/2). to afford **32** as a white solid (m = 82 mg,  $\eta$  = 51 %).

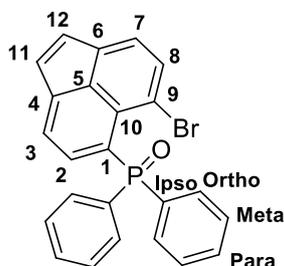
NMR data fit with previously reported procedure.<sup>1a</sup>



### Compound 33:

**General method A** was used with **31** (200 mg, 0.493 mmol, 1 eq),  $K_2CO_3$  (106 mg, 0.738 mmol, 1.5 eq),  $Pd(OAc)_2$  (4 mg, 0.015 mmol, 0.03 eq) and  $PCy_3 \cdot HBF_4$  (11 mg, 0.03 mmol, 0.06 eq) in 3 mL of DMAc. under argon. The product was purified through silica gel column ( $CH_2Cl_2/AcOEt$  : 1/1) to afford **33** as a white powder (m = 26 mg,  $\eta$  = 33 %).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  7.81 (dd, 1H,  $J$  = 8.2, 1.5 Hz,  $H_{16}$ ), 7.75 (dt, 1H,  $J$  = 8.1, 1.7 Hz,  $H_4$ ), 7.69 (d, 1H,  $J$  = 8.2 Hz,  $H_{14}$ ), 7.54 – 7.45 (m, 2H,  $H_{6,30}$ ), 7.44 – 7.28 (m, 6H,  $H_{2,17,22,29,34}$ ), 7.28 – 7.13 (m, 6H,  $H_{3,7,32,33}$ ), 7.12 – 7.01 (m, 4H,  $H_{8,18,28}$ ), 6.73 (t, 1H,  $J$  = 7.6 Hz,  $H_{25}$ ), 6.70 – 6.64 (m, 1H,  $H_{13}$ ), 6.64 – 6.58 (m, 2H,  $H_{24,26}$ ), 6.53 – 6.47 (m, 1H,  $H_{12}$ ), 6.36 (t, 1H,  $J$  = 7.7 Hz,  $H_{23}$ ).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  144.1 (s,  $C_{21}$ ), 141.7 (s,  $C_9$ ), 141.1 (s,  $C_{19}$ ), 140.7 (s,  $C_{11}$ ), 138.6 (d,  $J_{C-P}$  = 13.4 Hz,  $C_2$ ), 137.3 (d,  $J_{C-P}$  = 106.7 Hz,  $C_{31}$ ), 135.8 (d,  $J_{C-P}$  = 103.5 Hz,  $C_{27}$ ), 135.2 (d,  $J_{C-P}$  = 9.1 Hz,  $C_5$ ), 135.1 (s,  $C_{15}$ ), 134.6 (d,  $J_{C-P}$  = 3.1 Hz,  $C_4$ ), 134.4 (s,  $C_8$ ), 134.2 (d,  $J_{C-P}$  = 6.9 Hz,  $C_{10}$ ), 132.7 (s,  $C_{12}$ ), 132.6 (s,  $C_{20}$ ), 131.9 (d,  $J_{C-P}$  = 9.0 Hz,  $C_{32}$ ), 131.7 (d,  $J_{C-P}$  = 9.3 Hz,  $C_{28}$ ), 131.4 (d,  $J_{C-P}$  = 2.9 Hz,  $C_{30}$ ), 131.0 - 130.9 (m,  $C_{18,34}$ ), 129.5 (s,  $C_{22}$ ), 129.4 (s,  $C_6$ ), 129.0 ( $C_{14,16}$ ), 128.9 (s,  $C_{26}$ ), 128.5 – 128.2 (m,  $C_{1,29,3,3}$ ), 126.5 (s,  $C_{25}$ ), 125.8 (s,  $C_{23}$ ), 125.4 (s,  $C_7$ ), 124.9 (s,  $C_{14}$ ), 124.5 (s,  $C_{13}$ ), 124.4 (s,  $C_{17}$ ), 123.1 (d,  $J_{C-P}$  = 15.0 Hz,  $C_3$ ).  $^{31}P$  NMR (162 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  +32.6. **HRMS** : (ESI,  $CH_3OH/CH_2Cl_2$  : 90/10)  $[M+H^+](C_{38}H_{28}OP)$  : m/z Calculated : 531.1872 m/z Found : 531.1875 .

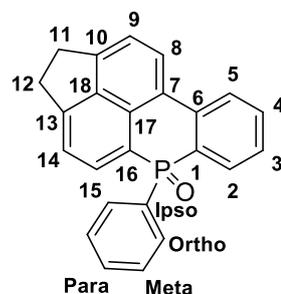


### Compound 37b :

5,6-dibromoacenaphthylene (0.200 mg, 0.65 mmol, 1.3 eq) was dissolved in 10 mL of dry  $Et_2O$ . The solution was cooled down to  $-80^\circ C$  then  $BuLi$  (0.34 mL, 0.65 mmol, 1.3 eq) was added dropwise and the solution was stirred for 30 mn at  $-80^\circ C$  and 30 mn at rt. The solution was again cooled down to  $-80^\circ C$  and  $Ph_2PCl$  (0.110 mg, 0.5 mmol, 1 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at RT overnight. Then the solution was quenched with 3mL of  $H_2O$ , 5 mL of DCM and 1 mL of  $H_2O_2$  were added. After 2h of stirring, the solution was extracted with water and evaporated. The crude mixture was purified by silica gel chromatography ( $DCM/Et_2O$  : 8/2) to afford **37b** as a yellow powder (140 mg,  $\eta$  = 66 %).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  7.81 (d, 1H,  $J$  = 7.3 Hz,  $H_8$ ), 7.62 (ddd, 4H,  $J$  = 11.8,  $J$  = 8.2, 1.3 Hz,  $H_{ortho}$ ), 7.58 – 7.49 (m, 4H,  $H_{2,3,para}$ ), 7.49 – 7.43 (m, 5H,  $H_{7,meta}$ ), 7.11 (d, 1H,  $J$  = 5.4 Hz,  $H_{12}$ ), 6.96 (d, 1H,  $J$  =

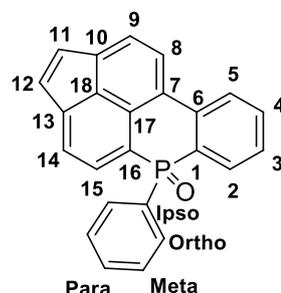
5.4 Hz, H<sub>11</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 145.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.8 Hz, C<sub>q</sub>), 140.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.6 Hz, C<sub>3</sub>), 140.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.1 Hz, C<sub>q</sub>), 136.8 (s, C<sub>q</sub>), 136.25 (C<sub>8</sub>), 135.8 (s, C<sub>q</sub>), 132.7 (C<sub>12</sub>), 132.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.4 Hz, C<sub>ortho</sub>), 131.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.8 Hz, C<sub>para</sub>), 130.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 6.3 Hz, C<sub>q</sub>), 130.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 97.6 Hz, C<sub>q</sub>), 129.0 – 128.6 (m, C<sub>meta, 11</sub>), 125.9 (C<sub>7</sub>), 123.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 14.0 Hz, C<sub>2</sub>), 121.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.2 Hz, C<sub>q</sub>). One <sup>13</sup>C is missing due to overlap. **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +32.7. **HRMS** : (ESI, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 90/10) M<sup>+</sup>(C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sup>79</sup>BrNaP) : m/z Calculated : 453.0014 m/z Found : 453.0014.



### **Compound 38a :**

**General method A** was used with **37a** (800 mg, 1.85 mmol, 1 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (480 mg, 3.69 mmol, 2 eq), Pd(OAc)<sub>2</sub> (48 mg, 0.19 mmol, 0.1 eq), PCy<sub>3</sub>.HBF<sub>4</sub> (136 mg, 0.37 mmol, 0.2 eq) and PivOH (56 mg, 0.55 mmol, 0.3 eq) in 32 mL of DMAc. The product was purified through silica gel column (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt : 1/1) to afford **38a** as a white powder (m = 430 mg, η = 66 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.44 (d, 1H, J = 7.6 Hz, H<sub>8</sub>), 8.37 - 8.30 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 8.08 (dd, 1H, J = 13.9 Hz, J = 7.1 Hz, H<sub>15</sub>), 7.95 (ddd, J = 13.0 Hz, J = 7.7 Hz, J = 1.6 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.64 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.55 – 7.40 (m, 5H, H<sub>3, 8, 9, 14, ortho</sub>), 7.40 – 7.34 (m, 1H, H<sub>para</sub>), 7.33 – 7.26 (m, 2H, H<sub>meta</sub>), 3.55-3.45 (m, 4H, H<sub>11, 12</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 153.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.4 Hz, C<sub>q</sub>), 149.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.5 Hz, C<sub>q</sub>), 139.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.8 Hz, C<sub>q</sub>), 138.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 5.7 Hz, C<sub>q</sub>), 136.9 (s, C<sub>q</sub>), 134.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.6 Hz, C<sub>15</sub>), 132.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 6.6 Hz, C<sub>2</sub>), 132.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.2 Hz, C<sub>4</sub>), 131.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.9 Hz, C<sub>para</sub>), 130.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.2 Hz, C<sub>ortho</sub>), 129.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 92.4 Hz, C<sub>q</sub>), 128.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.3 Hz, C<sub>meta</sub>), 128.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.4 Hz C<sub>3</sub>), 127.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.1 Hz, C<sub>q</sub>), 126.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.7 Hz, C<sub>8</sub>), 125.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.2 Hz, C<sub>q</sub>), 124.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.0 Hz, C<sub>5</sub>), 122.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 104.2 Hz, C<sub>q</sub>), 121.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.9 Hz, C<sub>3</sub>), 120.9 (s, C<sub>9</sub>), 31.60 (s, C<sub>11or12</sub>), 30.58 (s, C<sub>11or12</sub>). **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +7.7. **HRMS** (ASAP, 190°C) M<sup>+</sup>(C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>OP) : m/z Calculated : 352.1011, m/z Found : 352.1011.



### **Compound 38b :**

**1<sup>st</sup> method :**

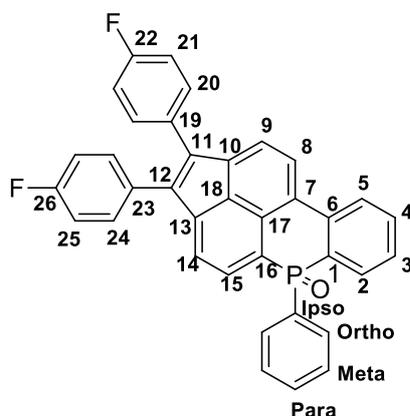
**General method A** was used with **37b** (200 mg, 0.46 mmol, 1 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (120 mg, 1.84 mmol, 4 eq), Pd(OAc)<sub>2</sub> (12 mg, 0.046 mmol, 0.1 eq), PCy<sub>3</sub>.HBF<sub>4</sub> (34 mg, 0.09 mmol, 0.2 eq) and PivOH (14 mg, 0.13

mmol, 0.3 eq) in 8 mL of DMAc. The product was purified through silica gel column (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt : 1/1) to afford **38b** as an orange powder (m = 13 mg, η = 8 %).

2<sup>nd</sup> method :

**38a** (750 mg, 2.13 mmol, 1 eq) and DDQ (725 g, 3.19 mmol, 1.5 eq) were dissolved in 33 mL of toluene then the mixture is heated to 110°C during 24H. Toluene was evaporated, the product was dissolved in a minimum of DCM and heptane was added. The filtrate is collected and the operation repeated three times. The solvent is removed under vacuum to afford **38b** as an orange solid. (m = 320 mg, η = 43 %).

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ 8.34 – 8.23 (m, 2H, H<sub>8,5</sub>), 8.06 (dd, J = 6.96 Hz, 1H, H<sub>15</sub>), 7.96 (dd, J = 7.68 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.78 – 7.69 (m, 2H, H<sub>9,14</sub>), 7.59 – 7.50 (m, 3H, H<sub>4,ortho</sub>), 7.48 - 7.36 (m, 2H, H<sub>3,para</sub>), 7.36 – 7.27 (m, 2H, H<sub>méta</sub>), 7.06 (d, J = 5.25 Hz, 1H, H<sub>12</sub>) 7.00 (d, J = 5.25 Hz, 1H, H<sub>11</sub>). **<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ 144.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz, C<sub>q</sub>), 141.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.9 Hz, C<sub>q</sub>), 137.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 5.3 Hz, C<sub>q</sub>), 136.7 (s, C<sub>q</sub>), 135.3 (s, C<sub>q</sub>), 133.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.5 Hz, C<sub>15</sub>), 133.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 6.7 Hz, C<sub>2</sub>), 132.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.2 Hz, C<sub>4</sub>), 131.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.9 Hz, C<sub>para</sub>), 131.7 (s, C<sub>12</sub>), 131.0 (m, C<sub>ortho,11</sub>), 130.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 47.3 Hz, C<sub>q</sub>), 130.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 42.3 Hz, C<sub>q</sub>), 129.2 -128.6 (m, C<sub>3,meta</sub>), 128.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 111.7 Hz, C<sub>q</sub>), 126,2 (s, C<sub>9</sub>), 125.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.5 Hz, C<sub>q</sub>), 125.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.6 Hz, C<sub>8</sub>), 125.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 8,8 Hz, C<sub>5</sub>), 124.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.8 Hz, C<sub>14</sub>). **<sup>31</sup>P RMN** (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ +7.8 ppm. **HRMS** (ASAP, 300°C) [M+H<sup>+</sup>](C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>OP) : m/z Calculated : 351.0933, m/z Found : 351.0937.

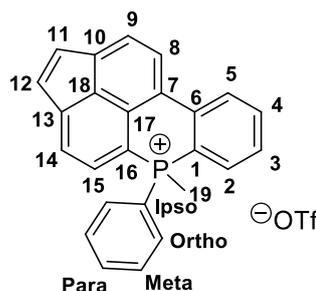


Compound 44 :

**38b** (100 mg, 0.285 mmol, 1 eq), 4-fluorobenzenesulfonyl chloride (280 mg, 0.856 mmol, 5 eq), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (63 mg, 0.856 mmol, 3 eq) and Pd(OAc)<sub>2</sub> (14 mg, 0.029 mmol, 0.2 eq) were heated at 140 °C during 18 h in 1,4-dioxane (5 mL) under Argon. Then, the solvent was removed under vacuum and the product was purified through silica gel column (DCM/Acetone : 85/15) to afford **44** as a red solid.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ : 8,37 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 8,34 – 8.28 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 8.13 (dd, J = 13.7 Hz, J = 7.1 Hz, 1H, H<sub>15</sub>), 7.99 (dd, J = 13.2 Hz, J = 8.0 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.75 (d, 1H, J = 7.5 Hz, H<sub>9</sub>), 7.72 (d, 1H, J = 7.1, H<sub>14</sub>), 7.65 (t, 1H, J = 5.9 Hz, H<sub>4</sub>), 7.57 (ddd, J = 12.5 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.7 Hz, 2H, H<sub>ortho</sub>), 7,50 – 7.45 (m, 1H, H<sub>para</sub>), 7,44 – 7.36 (m, 5H, H<sub>3,21,25</sub>), 7,36 – 7.30 (m, 2H, H<sub>meta</sub>), 7,17 – 7.05 (m, 4H, H<sub>20,24</sub>). **<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ 164.4 (s, C<sub>q</sub>), 161.13 (s, C<sub>q</sub>), 144.6 (s, C<sub>q</sub>), 141.6 (s, C<sub>q</sub>), 139.2 (s,

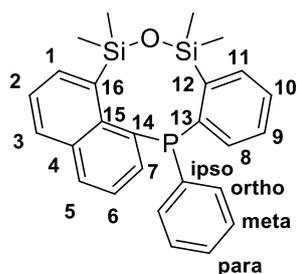
Cq), 138.4 (s, Cq), 137.7 (d,  $J_{C-P} = 5.5$  Hz, Cq), 136.8 (s, Cq), 135.4 (s, Cq), 134.0 (d,  $J_{C-P} = 7.5$  Hz, C<sub>15</sub>), 133.1 (d,  $J_{C-P} = 6.6$  Hz, C<sub>2</sub>), 132.9 (d,  $J_{C-P} = 2.1$  Hz, C<sub>4</sub>), 132.1 – 131.7 (m, C<sub>3, 21, 25</sub>), 131.1 (d,  $J_{C-P} = 26.4$  Hz, Cq), 130.9 (d,  $J_{C-P} = 10.4$  Hz, C<sub>ortho</sub>), 130.7 (d,  $J_{C-P} = 16.5$  Hz, Cq), 130.6 (d,  $J_{C-P} = 6.8$  Hz, Cq), 130.0 (s, Cq), 129.3 (d,  $J_{C-P} = 11.3$  Hz, C<sub>para</sub>), 129.0 (d,  $J_{C-P} = 12.4$  Hz, C<sub>meta</sub>), 128.6 (d,  $J_{C-P} = 9.6$  Hz, Cq), 127.7 (s, Cq), 125.8 (s, C<sub>9</sub>), 125.5 (d,  $J_{C-P} = 1.5$  Hz, C<sub>8</sub>), 125.1 (d,  $J_{C-P} = 8.9$  Hz, C<sub>5</sub>), 124.0 (d,  $J_{C-P} = 12.6$  Hz, C<sub>14</sub>), 116.2 (s, C<sub>20or24</sub>), 115.9 (s, C<sub>20or24</sub>). **<sup>19</sup>F RMN** (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  : -114.3, -114.5. **<sup>31</sup>P RMN** (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  : +5.8. **HRMS** (ESI, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 90/10) [M+Na]<sup>+</sup>(C<sub>36</sub>H<sub>21</sub>OF<sub>2</sub>NaP) : m/z Calculated : 561.1190, m/z Found : 561.1193.



### Compound 47 :

**38b** (60 mg, 0.171 mmol, 1 eq) was dissolved in 6 mL of dry Toluene. HSiCl<sub>3</sub> (231 mg, 1.71 mmol, 10 eq) was added dropwise and then heated to reflux during 1h. The mixture was filtered through alumina under Argon and washed with distilled THF. Solvent was evaporated under vacuum. The crude was then dissolved in dry DCM and MeOTf (84 mg, 0.51 mmol, 3 eq) was added at rt and the solution stirred 1 night. The solution was extracted with water, the organic phase was collected, dried and evaporated. The compound was dissolved in a minimum of DCM and precipitated in heptane. After filtration, **47** was recovered as an orange solid (57 mg,  $\eta = 67\%$ ).

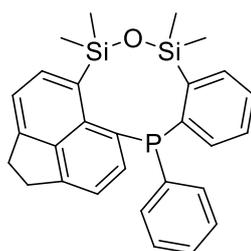
**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  8.54-8.40 (m, 2H, H<sub>5,8</sub>), 8.21 (dd,  $J = 15.6$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1H, H<sub>15</sub>), 7.93-7.70 (m, 7H, H<sub>2,3,4,9,14,ortho</sub>), 7.68-7.58 (m, 3H, H<sub>meta, para</sub>), 7.18 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H, H<sub>11</sub>), 7.09 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H, H<sub>12</sub>), 2.85 (d,  $J = 13.7$  Hz, 3H, H<sub>19</sub>). **<sup>13</sup>C RMN** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  147.6 (d,  $J_{C-P} = 3.1$  Hz, Cq), 142.7 (d,  $J_{C-P} = 1.9$  Hz, Cq), 138.6 (d,  $J_{C-P} = 4.3$  Hz, Cq), 137.0 (d,  $J_{C-P} = 10.0$  Hz, C<sub>15</sub>), 136.0 (d,  $J_{C-P} = 2.5$  Hz, C<sub>4</sub>), 135.5 (d,  $J_{C-P} = 3.2$  Hz, C<sub>para</sub>), 134.5 (d,  $J_{C-P} = 9.8$  Hz, C<sub>9</sub>), 133.5 (s, C<sub>11</sub>), 132.9 (d,  $J_{C-P} = 11.4$  Hz, C<sub>ortho</sub>), 131.6 (d,  $J_{C-P} = 1.3$  Hz, C<sub>12</sub>), 130.8 (d,  $J_{C-P} = 13.4$  Hz, C<sub>meta</sub>), 130.5 (d,  $J_{C-P} = 13.1$  Hz, C<sub>2</sub>), 129.0 (d,  $J_{C-P} = 9.9$  Hz, Cq), 128.3 (d,  $J_{C-P} = 9.8$  Hz, Cq), 127.6 (d,  $J_{C-P} = 1.9$  Hz, C<sub>8</sub>), 127.4 (s, C<sub>5</sub>), 126.5 (d,  $J_{C-P} = 9.2$  Hz, C<sub>3</sub>), 125.3 (d,  $J_{C-P} = 14.3$  Hz, C<sub>14</sub>), 124.6 (d,  $J_{C-P} = 6.0$  Hz, Cq), 121.2 (d,  $J_{C-P} = 89.4$  Hz, Cq), 114.7 (d,  $J_{C-P} = 86.9$  Hz, Cq), 111.9 (d,  $J_{C-P} = 88.8$  Hz, Cq), 12.09 (d,  $J_{C-P} = 58.4$  Hz, C<sub>19</sub>). One <sup>13</sup>C is missing due to overlap. **<sup>19</sup>F RMN** (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  : -78.8. **<sup>31</sup>P RMN** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  -3.4 ppm. **HRMS** (ESI) : C<sup>+</sup> (C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>P) : m/z Calculated : 349.1141, m/z Found : 349.1141.



### Compound 53a<sup>Me</sup> :

**(General method B) 31** (800 mg, 2.0 mmol, 1 eq) was dissolved in 40 mL of dry Et<sub>2</sub>O. The solution was cooled down to -80°C then BuLi (1.92 mL, 4.4 mmol, 2.2 eq) was added dropwise and the solution was stirred for 30 mn at -80°C then 30 mn at rt. The solution was again cooled down to -80°C and Me<sub>2</sub>SiClH (416 mg, 4.4 mmol, 2.2 eq) was added dropwise. The mixture was then stirred at RT overnight. Then the solvent was evaporated and the crude was dissolved in DCM and extracted with water. The organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent evaporated. The crude mixture was purified by silica gel chromatography using C<sub>7</sub>/DCM (8/2), then recrystallized in C<sub>7</sub> to afford **53a<sup>Me</sup>** as white crystals (390 mg, η = 44 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.94(d, J = 1.1 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.91 (d, J = 1.2 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.87 (d, J = 1.2 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 7.78-7.74 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 7.53-7.50 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 7.47 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.45 (t, J = 6.9 Hz, 1H, H<sub>2</sub>) 7.38-7.26 (m, 6H, H<sub>ortho, para, 9, 10, 11</sub>), 7.09-7.04 (m, 2H, H<sub>meta</sub>), 0.86 (d, J = 7.4 Hz, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.51 – 0.46 (m, 6H, H<sub>Me</sub>), 0.28 (s, 3H, H<sub>Me</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 147.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 43.3 Hz), 143.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.5 Hz), 141.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 33.7 Hz), 138.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.3 Hz), 138.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz), 137.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz), 136.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.1 Hz), 135.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.9 Hz), 134.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.8 Hz), 134.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.7 Hz), 133.7 (s), 132.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 17.6 Hz), 131.8 (s), 131.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.5 Hz), 129.8 (s), 128.8 (s), 128.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 5.1 Hz), 128.0 (s), 125.4 (s), 125.3 (s), 6.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 31.6 Hz, C<sub>Me</sub>), 5.8 (s, C<sub>Me</sub>), 3.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 6.0 Hz, C<sub>Me</sub>), 0.77 (s, C<sub>Me</sub>). **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ -20.9. **HRMS** (ASAP, 120°C) [M+H]<sup>+</sup>(C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>OSi<sub>2</sub>P) m/z Calculated : 443.1411 m/z, Found : 443.1410.

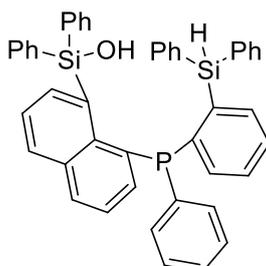


### Compound 53b<sup>Me</sup> :

**General method B** was used with **37a** (1.00 g, 2.31 mmol, 1 eq), 20 mL of dry Et<sub>2</sub>O, BuLi (2.21 mL, 5.08 mmol, 2.2 eq) and Me<sub>2</sub>SiClH (481 mg, 5.08 mmol, 2.2 eq). The crude mixture was purified by silica gel chromatography (DCM/C<sub>7</sub> : 1/1), then recrystallized in C<sub>7</sub> to afford **53b<sup>Me</sup>** as yellow crystals (650 mg, η = 60 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.90 (d, 1H, J = 7.1 Hz), 7.85-7.83 (m, 1H), 7.61-7.57 (m, 1H), 7.50-7.47 (m, 1H), 7.33-7.26 (m, 7H), 7.22-7.18 (m, 2H), 3.35 (d, J = 3.6 Hz, 4H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 0.75 (d, J = 6.7 Hz, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.55 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.47 (d, J = 1.8 Hz, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.39 (s, 3H, H<sub>Me</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ

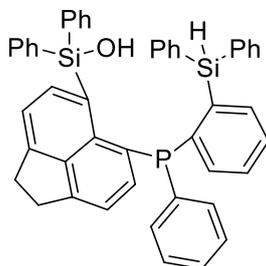
149.8 (s), 149.3 (d,  $J_{C-P} = 2.4$  Hz), 148.3 (d,  $J_{C-P} = 47.7$  Hz), 143.6 (d,  $J_{C-P} = 10.7$  Hz), 139.6 (d,  $J_{C-P} = 33.3$  Hz), 139.6 (d,  $J_{C-P} = 11.1$  Hz), 138.3 (d,  $J_{C-P} = 2.0$  Hz), 136.3 (d,  $J_{C-P} = 2.3$  Hz), 133.6 (d,  $J_{C-P} = 15.7$  Hz), 133.4 (d,  $J_{C-P} = 17.5$  Hz), 132.7 (d,  $J_{C-P} = 9.5$  Hz), 131.9 (d,  $J_{C-P} = 16.0$  Hz), 131.8 (d,  $J_{C-P} = 16.3$  Hz), 129.5 (s), 128.5 (d,  $J_{C-P} = 1.6$  Hz), 128.1 (d,  $J_{C-P} = 4.3$  Hz), 127.1 (s), 119.7 (s), 119.1 (s), 28.9 (d,  $J_{C-P} = 1.9$  Hz,  $C_{CH_2}$ ), 5.6 (d,  $J_{C-P} = 31.1$  Hz,  $C_{Me}$ ), 4.5 (s,  $C_{Me}$ ), 3.1 (d,  $J_{C-P} = 9.2$  Hz,  $C_{Me}$ ), 0.2 (s,  $C_{Me}$ ). 2 C are not observed due to overlap.  **$^{31}P$  NMR** (162 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -24.2. **HRMS** (ASAP, 190°C)  $[M+H]^+(C_{28}H_{30}O Si_2P)$   $m/z$  Calculated : 469.1567,  $m/z$  Found : 469.1570.



#### **Compound 54a :**

**General method B** was used with compound **31** (800 mg, 2.00 mmol, 1 eq), 40 mL of dry  $Et_2O$ , BuLi (1,76 mL, 4,40 mmol, 2,2 eq) and  $Ph_2SiClH$  (962 mg, 4.40 mmol, 2,2 eq). The crude mixture was purified by silica gel chromatography (DCM/ $C_7$  : 1/1) to afford **54a** as a white powder (160 mg,  $\eta = 12$  %).

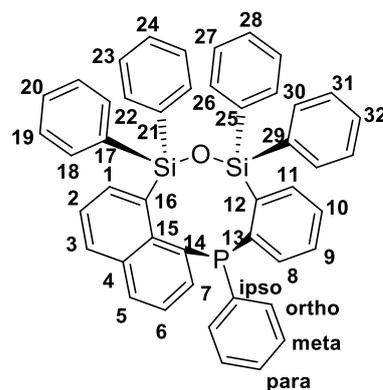
**$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  7.94 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.58 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 7.44 – 7.38 (m, 4H), 7.37 – 7.11 (m, 23H), 7.06 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 6.72 – 6.65 (m, 1H), 6.62 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 6.12 (d,  $J = 25.2$  Hz, 1H,  $H_{Si-OH}$ ), 3.29 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H,  $H_{Si-H}$ ).  **$^{13}C$  NMR** (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  143.9 (d,  $J_{C-P} = 8.7$  Hz), 142.2 (d,  $J_{C-P} = 25.5$  Hz), 141.9 (d,  $J_{C-P} = 17.1$  Hz), 141.5, 138.4 (d,  $J_{C-P} = 5.0$  Hz), 138.0 (d,  $J_{C-P} = 12.1$  Hz), 137.8 (s), 137.6 (d,  $J_{C-P} = 13.5$  Hz), 137.4 (s), 136.6 (s), 136.5 (s), 135.6 (s), 135.3 (s), 135.0 (s), 134.9 (s), 134.7 (d,  $J_{C-P} = 12.7$  Hz), 133.6 (d,  $J_{C-P} = 17.1$  Hz), 132.4 (d,  $J_{C-P} = 2.3$  Hz), 132.2 (s), 131.2 (d,  $J_{C-P} = 8.8$  Hz), 130.2 (s), 130.0 (d,  $J_{C-P} = 8.5$  Hz), 129.6 (s), 129.3 (s), 128.8 – 128.6 (m), 128.4 (d,  $J_{C-P} = 12.1$  Hz), 127.9 (s), 127.9 (s), 125.7 (d,  $J_{C-P} = 1.4$  Hz), 125.3 (s).  **$^{31}P$  NMR** (162 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -15.6. **HRMS** (ESI,  $CH_3COCH_3/CH_3OH$  : 95/5)  $[M-H]^-(C_{46}H_{36}OSi_2P)$   $m/z$  Calculated : 691.2048,  $m/z$  Found : 691.2052.



#### **Compound 54b :**

**General method B** was used with **37a** (400 mg, 0.924 mmol, 1 eq), 20 mL of dry  $Et_2O$ , BuLi (0.88 mL, 2.032 mmol, 2.2 eq) and  $Ph_2SiClH$  (445 mg, 2.032 mmol, 2,2 eq). The crude mixture was purified by silica gel chromatography (DCM/ $C_7$ : 1/1) to afford **54b** as a white powder (253 mg,  $\eta = 38$  %).

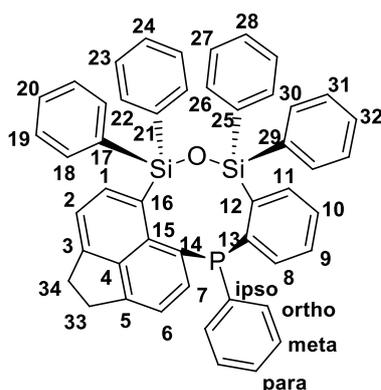
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.72 (d,  $J = 6.7$  Hz, 1H), 7.53-7.45 (m, 3H), 7.43 – 7.36 (m, 3H), 7.36 – 7.26 (m, 5H), 7.26 – 7.06 (m, 14H), 7.04 – 6.92 (m, 4H), 6.82-6.71 (m, 3H), 5.90 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Si-OH}}$ ), 5.41 (d,  $J = 14.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Si-H}}$ ), 3.45 – 3.25 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ ).  **$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  151.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 1.3$  Hz), 150.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.2$  Hz), 146.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 4.6$  Hz), 143.3 (s), 141.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 32.4$  Hz), 141.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 1.6$  Hz), 140.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.6$  Hz), 139.4 (s), 139.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 33.9$  Hz), 138.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 4.9$  Hz), 137.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10.3$  Hz), 136.2 (s), 136.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 21.4$  Hz), 135.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 55.6$  Hz), 134.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.5$  Hz), 133.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 17.5$  Hz), 133.3 (d,  $J = 3.0$  Hz), 133.2 (d,  $J = 2.1$  Hz), 130.1 (d,  $J = 1.5$  Hz), 129.8 (d,  $J = 26.2$  Hz), 129.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 6.1$  Hz), 128.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 6.1$  Hz), 128.6 (s), 128.1 (d,  $J_{\text{C-P}} = 26.9$  Hz), 127.9 (s), 127.8 – 127.7 (m), 120.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.0$  Hz), 119.3 (s), 30.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 3.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{CH}_2}$ ).  **$^{31}\text{P}$  NMR** (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -18.0. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{CH}_3\text{OH} : 95/5$ )  $[\text{M-H}]^- (\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{OSi}_2\text{P})$   $m/z$  Calculated : 717.2204,  $m/z$  Found : 717.2197.



#### **Compound 55a<sup>Ph</sup> :**

**54a** (119 mg, 0.172 mmol, 1 eq) was dissolved in dry toluene and the mixture heated during 48h to 130°C. After evaporation, **55a<sup>Ph</sup>** was recovered as a white powder (119 mg,  $\eta = 100\%$ ).

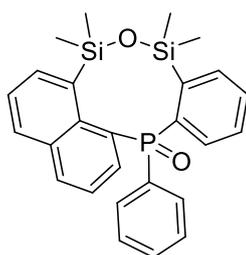
**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.90 (dd,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7.89 (dd,  $J = 8.2, 1.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7.77 (dd,  $J = 7.0, 1.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 7.61 – 7.55 (m, 2H,  $\text{H}_{30}$ ), 7.54 (dd,  $J = 8.1, 1.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{18}$ ), 7.57 – 7.50 (m, 2H,  $\text{H}_{26}$ ), 7.48 (dd,  $J = 7.1, 1.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 7.49 – 7.42 (m, 1H,  $\text{H}_{32}$ ), 7.44 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7.40 – 7.33 (m, 2H,  $\text{H}_{31}$ ), 7.37 – 7.30 (m, 1H,  $\text{H}_{28}$ ), 7.36 – 7.29 (m, 1H,  $\text{H}_2$ ), 7.34 – 7.27 (m, 1H,  $\text{H}_{20}$ ), 7.31 – 7.26 (m, 2H,  $\text{H}_{8,11}$ ), 7.26-7.23 (m, 2H,  $\text{H}_{19}$ ), 7.23-7.20 (m, 2H,  $\text{H}_{9,para}$ ), 7.20-7.18 (m, 2H,  $\text{H}_{27}$ ), 7.18-7.16 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{10}$ ), 7.16-7.15 (m, 2H,  $\text{H}_{22}$ ), 7.17 – 7.12 (m, 1H,  $\text{H}_{24}$ ), 7.12-7.08 (m, 2H,  $\text{H}_{meta}$ ), 6.98 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_{23}$ ), 6.58 – 6.52 (m, 2H,  $\text{H}_{ortho}$ ). Groups Si-Ph 17-22 and Si-Ph 29-34 could have been interverted during attribution.  **$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  144.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 49.1$  Hz,  $\text{C}_{13}$ ), 143.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 8.8$  Hz,  $\text{C}_{12}$ ), 142.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 19.7$  Hz,  $\text{C}_{21}$ ), 141.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 4.2$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 141.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}_{17}$ ), 141.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 32.0$  Hz,  $\text{C}_{15}$ ), 138.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10.2$  Hz,  $\text{C}_{14}$ ), 137.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 17.7$  Hz,  $\text{C}_{10}$ ), 137.2 ( $\text{C}_{29}$ ), 136.7 ( $\text{C}_{25}$ ), 136.18 ( $\text{C}_{18}$ ), 136.0 ( $\text{C}_{30}$ ), 135.9 ( $\text{C}_{26}$ ), 135.08 (d,  $J = 8.8$  Hz,  $\text{C}_{ipso}$ ), 134.9 ( $\text{C}_{11}$ ), 134.8 ( $\text{C}_4$ ), 134.0 ( $\text{C}_7$ ), 133.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 16.9$  Hz,  $\text{C}_{16}$ ), 132.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 16.2$  Hz,  $\text{C}_{ortho}$ ), 132.6 (d,  $J_{\text{C-P}} = 4.2$  Hz,  $\text{C}_{22}$ ), 132.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.9$  Hz,  $\text{C}_3$ ), 131.6 ( $\text{C}_5$ ), 130.4 ( $\text{C}_8$ ), 130.4 ( $\text{C}_{28}$ ), 130.3 ( $\text{C}_{32}$ ), 129.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 1.6$  Hz,  $\text{C}_9$ ), 129.2 ( $\text{C}_{20}$ ), 128.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 5.6$  Hz,  $\text{C}_{meta}$ ), 128.4 ( $\text{C}_{para}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{31}$ ), 128.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.7$  Hz,  $\text{C}_{24}$ ), 128.1 ( $\text{C}_{27}$ ), 128.0 ( $\text{C}_{19}$ ), 128.0 (m,  $\text{C}_{23}$ ), 125.9 (s,  $\text{C}_6$ ), 125.5 (s,  $\text{C}_2$ ).  **$^{31}\text{P}$  NMR** (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -23.3. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} : 90/10$ )  $[\text{M}+\text{Na}]^+ (\text{C}_{46}\text{H}_{35}\text{ONaSi}_2\text{P})$   $m/z$  Calculated : 713.1856,  $m/z$  Found : 713.1859.



### Compound 55b<sup>Ph</sup> :

**54b** (160 mg, 0.223 mmol, 1 eq) was dissolved in dry toluene and the mixture was heated during 48h to 130°C. After evaporation, **55b<sup>Ph</sup>** was recovered as a white powder (160 mg,  $\eta$  = 100 %).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.65 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 7.62 – 7.56 (m, 2H, H<sub>30</sub>), 7.56 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 2H, H<sub>18</sub>), 7.56 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 7.56 – 7.50 (m, 2H, H<sub>26</sub>), 7.52 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 7.46 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H<sub>32</sub>), 7.38 (t, J = 7.3 Hz, 2H, H<sub>31</sub>), 7.36 - 7.33 (m, 2H, H<sub>20,28</sub>), 7.37 – 7.27 (m, 1H, H<sub>9</sub>), 7.30 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.27 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H<sub>19</sub>), 7.22 – 7.18 (m, 3H, H<sub>10,27</sub>), 7.18 – 7.16 (m, 2H, H<sub>2,para</sub>), 7.13 (d, J = 6.6 Hz, 2H, H<sub>22</sub>), 7.16 – 7.07 (m, 3H, H<sub>11,meta</sub>), 7.08 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H<sub>24</sub>), 6.94 (t, J = 7.6 Hz, 2H, H<sub>23</sub>), 6.75 – 6.71 (m, 2H, H<sub>ortho</sub>), 3.44 – 3.29 (m, 4H, H<sub>33,34</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  150.9 (s, C<sub>3</sub>), 150.1 (s, C<sub>5</sub>), 144.7 (s, C<sub>13</sub>), 144.5 (s, C<sub>12</sub>), 143.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.6 Hz, C<sub>1</sub>), 142.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 17.2 Hz, C<sub>21</sub>), 140.9 (s, C<sub>17</sub>), 140.3 (s, C<sub>15</sub>), 140.2 (s, C<sub>4</sub>), 137.5 (s, C<sub>29</sub>), 137.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 18.1 Hz, C<sub>11</sub>), 136.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.6 Hz, C<sub>25</sub>), 136.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.3 Hz, C<sub>ipso</sub>), 136.3 (s, C<sub>18</sub>), 136.1 (s, C<sub>30</sub>), 136.0 (s, C<sub>26</sub>), 135.9 (s, C<sub>7</sub>), 134.9 (s, C<sub>8</sub>), 134.0 (s, C<sub>14</sub>), 133.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 4.0 Hz, C<sub>22</sub>), 132.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.6 Hz, C<sub>ortho</sub>), 130.5 (s, C<sub>9</sub>), 130.3 (s, C<sub>28</sub>), 130.2 (s, C<sub>32</sub>), 129.3 (s, C<sub>20</sub>), 129.2 (s, C<sub>10</sub>), 128.6 (d, J<sub>C-P</sub> = Hz, C<sub>16</sub>), 128.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.4 Hz, C<sub>meta</sub>), 128.2 (s, C<sub>24</sub>), 128.2 (s, C<sub>31</sub>), 128.0 (s, C<sub>19,27</sub>), 127.9 (s, C<sub>para</sub>), 127.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.5 Hz, C<sub>23</sub>), 120.7 (s, C<sub>6</sub>), 119.7 (s, C<sub>2</sub>), 30.7 (s, C<sub>34</sub>), 30.6 (s, C<sub>33</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) -25.5. HRMS (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH : 90/10) [M+Na]<sup>+</sup>(C<sub>48</sub>H<sub>37</sub>ONaSi<sub>2</sub>P) m/z Calculated : 739.2013, m/z Found : 739.2010.

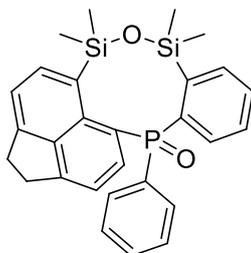


### Compound 56a<sup>Me</sup> :

**53a<sup>Me</sup>** (84 mg, 0.190 mmol, 1 eq) was dissolved in 10 ml of DCM. Then 2 ml of water and 0,08 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) were added. The mixture was stirred during 2 days at r.t. After evaporation, **56a<sup>Me</sup>** was recovered as a white powder (86 mg,  $\eta$  = 99%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.03 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.87 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.80 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.62 – 7.51 (m, 3H), 7.48 – 7.30 (m, 4H), 7.28 – 7.21 (m, 2H), 6.95 – 6.84 (m, 2H), 0.87 (s, 3H, H<sub>Me</sub>),

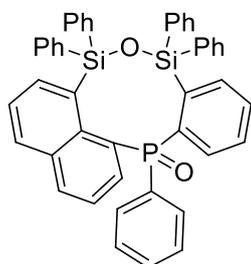
0.63 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.39 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.01 (s, 3H, H<sub>Me</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 146.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.2 Hz), 141.0 (s), 139.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 102.1 Hz), 137.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 106.8 Hz), 135.9 (s), 135.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 14.2 Hz), 134.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.2 Hz), 133.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.5 Hz), 133.9 (s), 133.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.9 Hz), 132.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.9 Hz), 131.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.7 Hz), 130.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.9 Hz), 129.6 (s), 128.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.9 Hz), 128.3 (s), 125.8 (s), 123.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.4 Hz) 7.3 (s, C<sub>Me</sub>), 4.0 (s, C<sub>Me</sub>), 3.9 (d, J = 2.0 Hz, C<sub>Me</sub>), 1.7 (s, C<sub>Me</sub>). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +34.8. HRMS (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH : 90/10) [M+K]<sup>+</sup>(C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PK) m/z Calculated : 497.0919, m/z Found : 497.0920.



### Compound 56b<sup>Me</sup> :

**53b<sup>Me</sup>** (98 mg, 0.209 mmol, 1 eq) was dissolved in 10 ml of DCM. Then 2 ml of water and 0.08 ml of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) were added. The mixture was stirred during 2 days at r.t. The mixture was stirred during 2 days at rt and then extracted with water. The solvent was finally evaporated to afford **56b<sup>Me</sup>** as a white powder (100 mg, η = 99%).

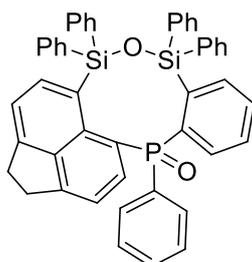
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.80 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 7.78 – 7.75 (m, 1H), 7.63 (dd, J = 16.3, 7.2 Hz, 1H), 7.56 – 7.47 (m, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 3H), 7.32 – 7.25 (m, 3H), 7.10 – 7.03 (m, 2H), 3.52 – 3.31 (m, 4H), 0.78 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.61 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.39 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.12 (s, 3H, H<sub>Me</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 153.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.3 Hz), 148.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.5 Hz), 146.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.1 Hz), 140.6 (s), 139.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.4 Hz), 139.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 42.4 Hz), 138.7, 138.15 (s), 136.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.5 Hz), 135.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.2 Hz), 135.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 14.1 Hz), 133.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 14.0 Hz), 132.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.3 Hz), 131.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.7 Hz), 130.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz), 128.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.2 Hz), 128.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.6 Hz), 122.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 102.9 Hz), 120.0 (s), 117.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.2 Hz), 30.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.4 Hz), 30.4 (s, C<sub>CH2</sub>), 7.3 (s, C<sub>Me</sub>), 4.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.0 Hz, C<sub>Me</sub>), 4.1 (s, C<sub>Me</sub>), 1.9 (s, C<sub>Me</sub>). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +35.2. HRMS (ESI, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH : 9/1) [M+H]<sup>+</sup>(C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>P) m/z Calculated : 485.1517, m/z Found : 485.1519.



### Compound 56a<sup>Ph</sup> :

**55a<sup>Ph</sup>** (70 mg, 0.101 mmol, 1 eq) was dissolved in 10 ml of DCM. Then 2 ml of water and 0.08 ml of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) were added. The mixture was stirred during 2 days at r.t. The solution was extracted with water and then the solvent was evaporated to afford **56a<sup>Ph</sup>** as a white powder (71 mg, η = 100 %).

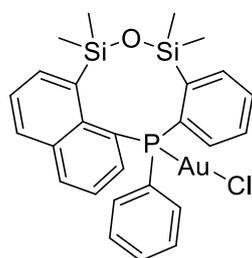
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.09 (d,  $J = 7.7, 1.8$  Hz, 1H), 7.89 (d,  $J = 8.1, 1.6$  Hz, 1H), 7.77 (d,  $J = 6.9, 1.2$  Hz, 1H), 7.70 – 7.65 (m, 1H), 7.57 – 7.35 (m, 12H), 7.33 – 7.23 (m, 8H), 7.17 – 7.04 (m, 7H), 6.96 – 6.90 (m, 2H), 6.89 – 6.85 (m, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  156.3, 145.0, 141.9, 141.8, 140.9, 139.9, 139.1, 139.1, 138.4, 138.2, 137.0, 137.0, 137.0, 136.3, 136.3, 136.0, 136.0, 135.6, 135.5, 135.4, 134.5, 134.4, 134.3, 134.3, 134.2, 134.0, 133.9, 133.9, 133.8, 132.6, 132.5, 131.6, 131.5, 130.7, 130.7, 130.4, 130.1, 129.9, 129.8, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.3, 128.0, 127.8, 127.6, 127.1, 127.1, 126.6, 125.5, 123.8, 123.7, 120.7, 115.6.  $^{31}\text{P NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  +33.6. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} : 90/10$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+(\text{C}_{46}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Si}_2\text{P})$   $m/z$  Calculated : 707.1986,  $m/z$  Found : 707.1983.



#### **Compound 56b<sup>Ph</sup> :**

**55b<sup>Ph</sup>** (41 mg, 0.057 mmol, 1 eq) was dissolved in 6 ml of DCM. Then 1 ml of water and 0,04 ml of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (0,08 mL, 0.190 mmol, 4 eq) was added. The mixture was stirred during 2 days at r.t. The solution was extracted with water and then the solvent was evaporated to afford **56b<sup>Ph</sup>** as a white powder (42 mg,  $\eta = 100\%$ ).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.77 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 7.64 (dd,  $J = 16.2, 7.1$  Hz, 1H), 7.52 – 7.30 (m, 18H), 7.26 – 7.15 (m, 9H), 7.10 – 7.03 (m, 4H), 3.51 – 3.38 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  153.8, 149.5, 145.5, 143.3, 141.0, 140.2, 138.9, 138.7, 137.5, 136.5, 136.3, 136.1, 135.9, 135.9, 135.2, 134.9, 133.2, 133.1, 132.5, 132.5, 131.7, 130.5, 129.7, 129.5, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.2, 128.0, 127.7, 127.7, 127.2, 126.9, 119.9, 118.3, 118.2, 30.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 30.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{CH}_2}$ ), 30.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 28.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{CH}_2}$ ).  $^{31}\text{P NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  +34.0. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 : 90/10$ )  $[\text{M}+\text{Na}]^+(\text{C}_{48}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{NaSi}_2\text{P})$   $m/z$  Calculated : 755.1962,  $m/z$  Found : 755.1968.



#### **Compound 58 :**

**53a<sup>Me</sup>** (70 mg, 0.158 mmol, 1 eq) and  $\text{Me}_2\text{SAuCl}$  (47 mg, 0.158 mmol, 1 eq) were dissolved in 8 mL of DCM and the reaction was stirred overnight. Then, the mixture was filtered on celite and the solvent removed to afford **58** as a white powder (105 mg,  $\eta = 99\%$ ).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.09 (d, J = 8.0, 1H), 7.92 (d, J = 8.2, 1H), 7.85 (d, J = 6.7, 1.2 Hz, 1H), 7.79 – 7.70 (m, 2H), 7.62 – 7.43 (m, 5H), 7.31 – 7.24 (m, 1H), 7.24 – 7.16 (m, 2H), 6.52 (t, J = 9.9 Hz, 2H), 1.11 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.88 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 0.37 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -0.37 (s, 3H, H<sub>Me</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 145.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 22.8 Hz), 138.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.3 Hz), 138.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 4.6 Hz), 136.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 26.3 Hz), 136.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.6 Hz), 136.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 25.2 Hz), 135.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.4 Hz), 135.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 5.6 Hz), 134.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.6 Hz), 134.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.8 Hz), 133.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.2 Hz), 132.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.7 Hz), 130.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.9 Hz), 130.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.9 Hz), 130.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.2 Hz), 129.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.2 Hz), 128.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.5 Hz), 126.8, 126.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 63.3 Hz), 124.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.6 Hz), 5.7 (C<sub>Me</sub>), 3.8 (C<sub>Me</sub>), 2.2 (C<sub>Me</sub>), 2.0 (C<sub>Me</sub>). **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +25.4. **HRMS** (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH : 90/10) [M+Na]<sup>+</sup>(C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sup>35</sup>ClNaSi<sub>2</sub>PAu) m/z Calculated : 697.0584, m/z Found : 697.0589.

### X-ray Crystallographic Study :

**Crystal structure determination:** Single crystals suitable for X-Ray crystal analysis were obtained by slow diffusion of vapors of pentane into a dichloromethane solution of the derivatives at room temperature. Single crystal data collection were performed at 150 K with anD8 Venture Bruker-AXS diffractometer with Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The structure was solved by dual-space algorithm using the *SHELXT* program, and then refined with full-matrix least-squares methods based on  $F^2$ (*SHELXL*). All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. H atoms were finally included in their calculated positions and treated as riding on their parent atom with constrained thermal parameters.

Table 13: Crystallographic data

Compound	33	37b	38a	44
CCDC	1966343	1966347	1966350	1966344
Formula	C <sub>38</sub> H <sub>27</sub> OP	C <sub>53</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> OP	C <sub>36</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> OP
MW	530.57	934.64	352.34	538.50
a (Å)	11.0787(3)	18.174(3)	15.9521(15)	8.1796(8)
b (Å)	11.6800(4)	10.3564(17)	20.8977(18)	27.419(3)
c (Å)	12.6848(4)	11.9710(17)	22.058(2)	11.6763(13)
α (°)	65.968(1)	90	90	90
β (°)	67.027(1)	98.774(6)	110.403(3)	103.775(4)
γ (°)	70.696(1)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	1351.17(7)	2226.8(6)	6892.0(11)	2543.4(5)
Z	2	2	16	4
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.304	1.394	1.358	1.406
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P -1	P 21/c	P 21/c	P 21/c
T (K)	150 K	150(2)	150(2)	150
Wavelength Mo-Kα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.133	1.933	0.169	0.153
F (000)	556.0	956	2944	1112
θ limit (°)	3.081 to 27.483	2.952 to 27.481	2.918 to 27.484	2.564 to 27.542
Index ranges <i>hkl</i>	-14 ≤ h ≤ 13 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 16	-23 ≤ h ≤ 23 -13 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 15	-20 ≤ h ≤ 20 -27 ≤ k ≤ 23 -28 ≤ l ≤ 28	-10 ≤ h ≤ 10 -30 ≤ k ≤ 35 -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	20606	22706	90978	21795
Independent reflections	6131	5022	15158	5862
Reflections [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	5394	3413	9022	5207
Data / restraints / parameters	6131 / 0 / 361	5022 / 9 / 267	15158 / 0 / 925	5862 / 0 / 361
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.032	1.054	1.025	1.047
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0358 wR2 = 0.0867	R1 = 0.0748 wR2 = 0.1676	R1 = 0.0710 wR2 = 0.1496	R1 = 0.0412 wR2 = 0.1019
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0428 wR2 = 0.0911	R1 = 0.1180 wR2 = 0.1874	R1 = 0.1392 wR2 = 0.1852	R1 = 0.0481 wR2 = 0.1063
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.356 and -0.369	1.484 and -0.858	0.989 and -0.679	0.351 and -0.434

Compound	47
CCDC	1966345
Formula	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS
MW	498.43
a (Å)	8.1457(10)
b (Å)	10.9673(13)
c (Å)	13.6091(17)
α (°)	66.502(5)
β (°)	76.582(5)
γ (°)	79.060(5)
V (Å <sup>3</sup> )	1078.1(2)
Z	2
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.535
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
T (K)	150 K
Wavelength Mo-Kα (Å)	0.71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.279
F (000)	512
θ limit (°)	3.067 to 27.484
Index ranges <i>hkl</i>	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	21365
Independent reflections	4923
Reflections [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4291
Data / restraints / parameters	4923 / 0 / 309
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.024
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0372 wR2 = 0.1026
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0443 wR2 = 0.1083
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.460 and -0.476

Compound	53a <sup>Me</sup>	53b <sup>Me</sup>	54b	55b <sup>Ph</sup>
CCDC	1982460	1982461	1982463	1986057
Formula	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> OPSi <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>29</sub> OPSi <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>39</sub> OPSi <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>37</sub> OPSi <sub>2</sub>
MW	442.62	468.66	718.94	716.92
a (Å)	15.0386(19)	9.2123(12)	11.844(2)	12.476(3)
b (Å)	9.4492(13)	12.0822(16)	12.5942(18)	13.955(3)
c (Å)	16.7541(17)	12.4980(17)	17.533(3)	15.533(4)
α (°)	90	98.481(5)	85.265(9)	66.932(9)
β (°)	104.510(4)	104.890(5)	73.071(6)	81.515(10)
γ (°)	90	107.046(5)	62.355(5)	76.614(12)
V (Å <sup>3</sup> )	2304.9(5)	1247.4(3)	2212.1(6)	2415.6(10)
Z	4	2	2	2
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.276	1.248	1.079	0.986
Crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P 21/c	P -1	P -1	P -1
T (K)	150	150	150	150
Wavelength Mo-Kα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.239	0.225	0.148	0.136
F (000)	936	496	756	752
θ limit (°)	2.495 to 27.504	2.190 to 27.601	2.952 to 27.484	1.428 to 26.371
Index ranges <i>hkl</i>	-19 ≤ h ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 11	-15 ≤ h ≤ 15	-15 ≤ h ≤ 15
	-11 ≤ k ≤ 12	-15 ≤ k ≤ 15	-16 ≤ k ≤ 15	-17 ≤ k ≤ 17
	-21 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ l ≤ 16	-22 ≤ l ≤ 22	-19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	22412	20859	21781	65835
Independent reflections	5244	5738	9803	9836
Reflections [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4420	5043	9803	7546
Data / restraints / parameters	5244 / 0 / 275	5738 / 0 / 293	9803 / 0 / 475	9836 / 0 / 433
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.091	0.961	1.036	1.058
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0659 <i>w</i> R2 = 0.1706	R1 = 0.0343 <i>w</i> R2 = 0.0852	R1 = 0.0544 <i>w</i> R2 = 0.1304	R1 = 0.0708 <i>w</i> R2 = 0.2042
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0755 <i>w</i> R2 = 0.1832	R1 = 0.0410 <i>w</i> R2 = 0.0908	R1 = 0.0840 <i>w</i> R2 = 0.1479	R1 = 0.0937 <i>w</i> R2 = 0.2330
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.163 and -0.951	0.353 and -0.318	0.260 and -0.263	0.558 and -0.495

Compound	56b <sup>Me</sup>	56b <sup>Ph</sup>	58
CCDC	1982462	1982465	2015772
Formula	C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PSi <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub> PSi <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>58</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> OP <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
MW	569.59	732.92	1519.93
a (Å)	8.8157(12)	9.4446(7)	13.3648(6)
b (Å)	11.0412(15)	11.0557(10)	24.2723(12)
c (Å)	16.822(2)	20.0718(17)	9.0989(4)
α (°)	75.360(5)	82.322(3)	90
β (°)	75.287(5)	80.502(3)	102.510(2)
γ (°)	74.652(4)	69.669(3)	90
V (Å <sup>3</sup> )	1496.7(4)	1931.7(3)	2881.6(2)
Z	2	2	2
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.264	1.260	1.752
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P -1	P -1	C c
T (K)	150	150	150(2)
Wavelength Mo-Kα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.375	0.173	5.542
F (000)	596	768	1488
θ limit (°)	2.109 to 27.550	2.299 to 27.513	2.617 to 27.526
Index ranges <i>hkl</i>	-11 ≤ h ≤ 11	-11 ≤ h ≤ 12	-17 ≤ h ≤ 17
	-14 ≤ k ≤ 14	-14 ≤ k ≤ 14	-31 ≤ k ≤ 28
	-21 ≤ l ≤ 21	-26 ≤ l ≤ 26	-11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	18737	36455	11406
Independent reflections	6867	8770	6089
Reflections [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	5900	6989	5650
Data / restraints / parameters	6867 / 0 / 329	8770 / 0 / 478	6089 / 3 / 321
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026	1.018	0.895
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0530	R1 = 0.0408	R1 = 0.0305
	wR2 = 0.1345	wR2 = 0.0950	wR2 = 0.0710
R indices (all data)	R1 = 0.0626	R1 = 0.0585	R1 = 0.0357
	wR2 = 0.1420	wR2 = 0.1042	wR2 = 0.0739
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.507 and -1.103	0.396 d -0.334	0.937 and -1.580

## VII. Références

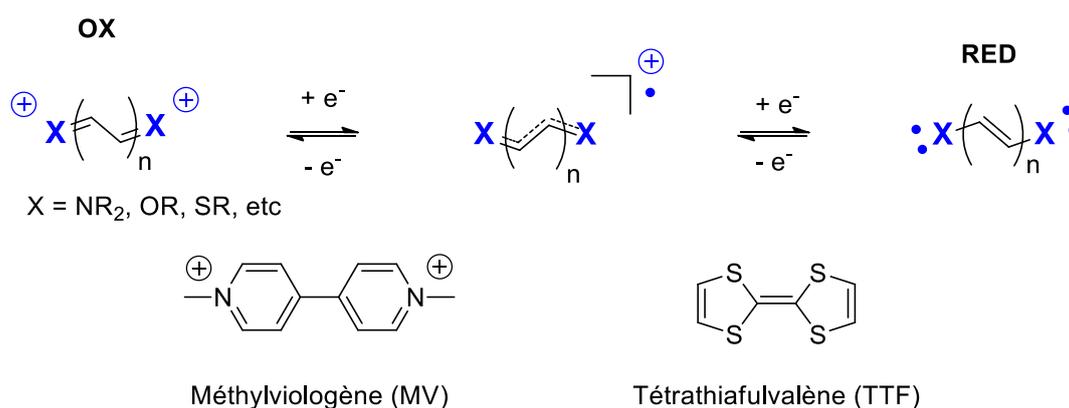
- 1) (a) C. Romero-Nieto, A. López-Andarias, C. Egler-Lucas, F. Gebert, J.-P. Neus, O. Pilgram, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 15872–15875. (b) P. Hindenberg, A. López-Andarias, F. Rominger, A. de Cózar, C. Romero-Nieto, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 13919–13928.
- 2) (a) A. Belyaev, Y. Chen, Z. Liu, P. Hindenberg, C. Wu, P. Chou, C. Romero-Nieto, I. O. Koshevoy, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 6332–6341. (b) A. Belyaev, Y.-T. Chen, S.-H. Su, Y.-J. Tseng, A. J. Karttunen, S. P. Tunik, P.-T. Chou, I. O. Koshevoy, *Chem. Comm.*, 2017, **53**, 10954–10957.
- 3) E. Si, P. Zhao, L. Wang, Z. Duan, F. Mathey, *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, **6**, 697–701.
- 4) P. Hindenberg, J. Zimmermann, G. Hernandez-Sosa, C. Romero-Nieto, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 7503–7508.
- 5) Y. Cui, L. Fu, J. Cao, Y. Deng, J. Jiang, *Adv. Synth. Catal.*, 2014, **356**, 1217–1222.
- 6) (a) L.-C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 581–590. (b) S.-Y. Liu, M.-M. Shi, J.-C. Huang, Z.-N. Jin, X.-L. Hu, J.-Y. Pan, H.-Y. Li, A. K.-Y. Jen, H.-Z. Chen, *J. Mater. Chem. A.*, 2013, **1**, 2795.
- 7) M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16496–16497.
- 8) Y.-R. Chen, W.-L. Duan, *Synthesis*, 2014, **46**, 1067–1072.
- 9) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2206–2225.
- 10) B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 4097–4100.
- 11) B. Schaub, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 1623–1626.
- 12) M. Widhalm, K. Mereiter, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 1233–1244.
- 13) H. Tsuji, S. Komatsu, Y. Kanda, T. Umehara, T. Saeki, K. Tamao, *Chem. Lett.*, 2006, **35**, 758–759.
- 14) (a) D. Hellwinkel, *Chem. Ber.*, 1965, **98**, 576–587. (b) G. Wittig, A. Maercker, *Chem. Ber.*, 1964, **97**, 747–768. (c) L. D. Quin, N. S. Rao, R. J. Topping, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4519–4526. (d) J. Kurita, S. Yasuike, S. Tsukada, N. Kakusawa, T. Tsuchiya, *Heterocycles*, 2012, **86**, 941. (e) E. D. Middlemas, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4838–4839. (f) L. D. Quin, E. D. Middlemas, N. S. Rao, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 905–912.
- 15) W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 2745–2757.
- 16) L. M. Diamond, F. R. Knight, K. S. Athukorala Arachchige, R. A. M. Randall, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, **2014**, 1512–1523.
- 17) X. Shi, T. Roisnel, J.-F. Soulé, H. Doucet, *Org. Chem. Front.*, 2018, **5**, 398–408.
- 18) K. Schickedanz, J. Radtke, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 2842–2851.
- 19) D. Zhou, Y. Gao, B. Liu, Q. Tan, B. Xu, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 4628–4631.
- 20) A. M. Muzafarov and A. Bockholt, Eds., *Silicon Polymers*, Springer, Heidelberg ; Berlin, 2011.

- 21) J. Beckmann, T. Giang Do, S. Grabowsky, E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, **639**, 2233–2249.

# Chapitre 3 : Synthèse d'une nouvelle famille d'HAPs dihéteroatomiques

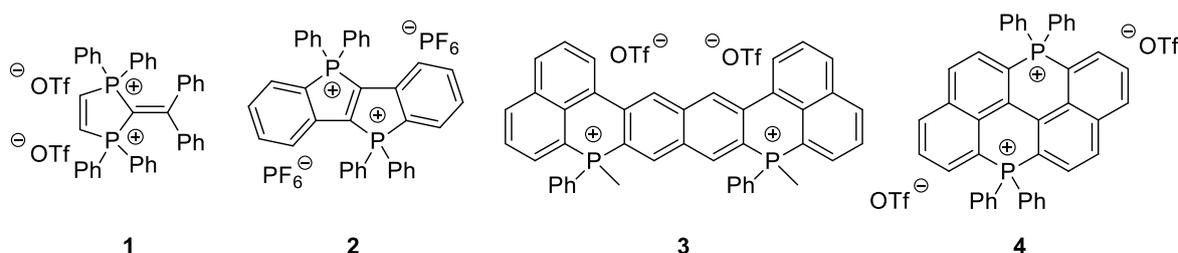
## I. Introduction sur les HAPs dihéteroatomiques

De nombreuses recherches sur la synthèse de composés organiques possédant plusieurs états redox stables ont été menées.<sup>1</sup> Une stratégie consiste à introduire deux hétéroatomes au sein d'un système pi-conjugué comportant un nombre pair de carbones sp<sup>2</sup> (stratégie de Hünig) (**Schéma 104**). Les deux familles les plus emblématiques de ces systèmes sont sûrement les viologènes et les tétrathiafulvalènes (TTF). Les composés types viologènes sont des espèces dicationiques, et donc électroniquement pauvres, possédant deux vagues réversibles en réduction avec une première réduction menant à l'espèce radicale cationique puis une seconde menant à l'espèce neutre. Au contraire, des espèces neutres et électroniquement plus riches, comme le TTF, possèdent deux vagues réversibles en oxydation permettant une première oxydation menant à une espèce radicale cationique et une seconde à l'espèce dicationique. Finalement, ces systèmes se sont révélés être des composants clés à la réalisation de dispositifs optoélectroniques et notamment des dispositifs électrochromiques.<sup>2</sup>



**Schéma 104 : Systèmes de Hünig ou de Weitz**

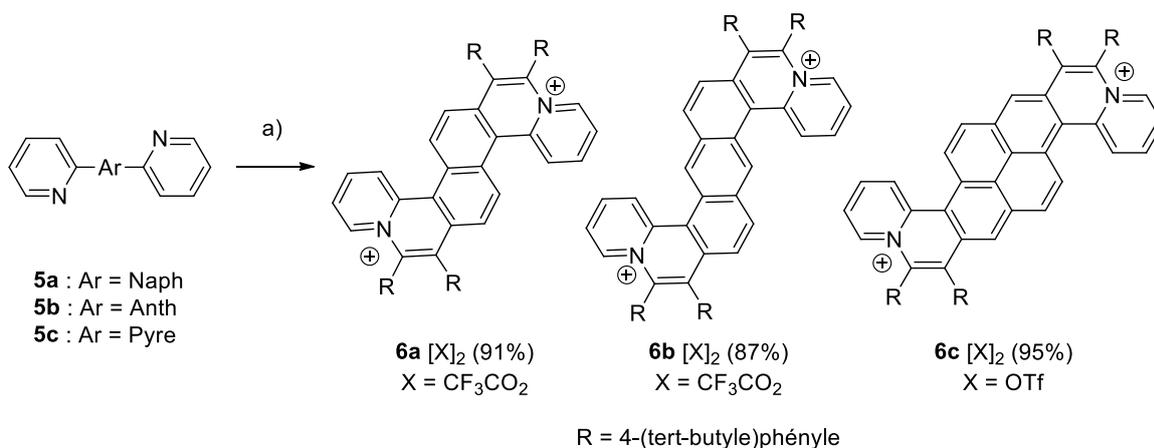
Des systèmes équivalents incorporant des atomes de phosphore cationiques ayant trois états redox stables n'ont jamais été décrits. De manière générale, peu de bisphosphoniums incorporés ou non dans des HAPs ont été décrits dans la littérature. Les HAPs **3** et **4** (**Schéma 105**) synthétisés par Romero-Nieto *et al*<sup>3</sup> et par Anslyn *et al*<sup>4</sup> ont précédemment été décrit dans le manuscrit. Le composé **1** et **2**, qui ne sont pas des HAPs mais qui font partie des rares bisphosphoniums synthétisés, ont été respectivement décrits par Geoffroy, Le Floch *et al*<sup>5</sup> et par Ballmann, Motzkus *et al*<sup>6</sup>. Les composés **2**, **3** et **4** sont émissifs en solution. Les composés **2** et **4** possèdent deux vagues réversibles en réductions et les spectres RPE des radicaux cationiques des composés **1** et **2** ont été mesurés. L'étude des différents états redox n'a donc pas été systématiquement réalisée.



**Schéma 105 : Bisphosphoniums décrits dans la littérature**

Il est probable que la délocalisation sur un HAP pourrait permettre de stabiliser les différentes formes redox des bisphosphoniums. En effet, il existe dans la littérature des exemples d'HAPs dihéteroatomiques, basés sur la stratégie générale décrite par Hünig, et qui possèdent plusieurs états redox stables.

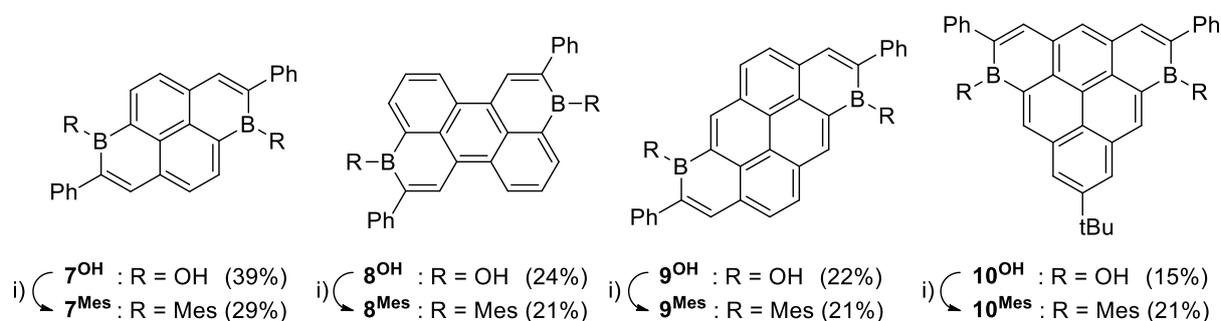
Feng *et al* ont décrit la synthèse d'une famille d'HAPs incorporant deux atomes d'azotes cationiques (**Schéma 106**).<sup>7</sup> Ces composés ont été synthétisés à partir des précurseurs **5a-c** constitués de deux pyridines. Un procédé d'annulation catalytique au rhodium, en présence d'alcyne et d'un oxydant, a été réalisé permettant ainsi la formation des deux cycles cationiques avec un atome d'azote (composé **6a-c**). Ces HAPs sont des analogues polyaromatiques du méthylviologène (MV) et adoptent une structure hélicoïdale de type « cove ». En absorption comme en émission, l'extension du système  $\pi$ -conjugué permet d'obtenir un effet bathochrome, cette tendance est toutefois moins prononcée en absorption ( $\lambda_{\text{abs}}$  : 335 nm pour **6a**, 360 nm pour **6b** 373 nm pour **6c**) qu'en émission ( $\lambda_{\text{em}}$  : 448 nm pour **6a**, 452 nm pour **6b** 523 nm pour **6c**). Ces composés possèdent également deux vagues quasiréversibles en réduction avec, pour la première réduction, la formation d'un radical cation délocalisé sur toute la plateforme et, pour la seconde, la formation d'une espèce neutre. La RPE des espèces radicalaires et la spectro-électrochimie d'absorption ont été mesurées simultanément. Les spectres RPE ainsi obtenus montrent que le radical est délocalisé sur toute la structure. En spectro-électrochimie d'absorption, la formation du radical permet d'observer la formation de bandes fortement déplacées vers le rouge, pour le composé **6c** à 766, 1200 et 1410 nm. Ces résultats mettent en exergue le potentiel de ces HAPs à être utilisés dans des applications similaires à celles des viologènes comme par exemple dans des dispositifs électrochromiques.<sup>2b</sup>



a) 1,2-Bis[4-(tert-butyle)phényle]éthyne (2 eq), [Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (20 mol%), Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub> (4,6 eq) avec **5a** et **5b** ou AgOTf (4 eq) avec **5c**, MeOH (0,05 M), Toluène, 120°C, 24 h.

**Schéma 106 : Synthèse des composés dicationiques 6a-c incorporant deux atomes d'azotes cationiques par Feng et al<sup>7</sup>**

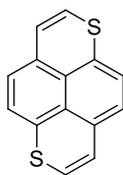
Récemment, Würthner *et al* ont décrit la synthèse d'HAPs incorporant deux atomes de bores synthétisés par une réaction de borylation C-H tout en un (**Schéma 107**).<sup>8</sup> Une fois les composés **7-10<sup>OH</sup>** obtenus, un traitement avec BBr<sub>3</sub> puis avec un magnésien, ici MesMgBr, a mené aux composés **7-10<sup>Mes</sup>**. Tous ces composés sont stables à l'air et à l'humidité. Les structures cristallographiques obtenues montrent que ces composés sont plans et adoptent des empilements colonnaires. Ces HAPs sont tous émissifs sur une gamme comprise entre 561 et 684 nm avec des rendements quantiques compris entre 28% et 95%. Ils possèdent également deux vagues réversibles en réduction avec des potentiels compris entre -1,07 V et -1,84 V (vs Fc<sup>+</sup>/Fc). Néanmoins, les auteurs n'ont pas étudié les propriétés des différents états redox en spectro-électrochimie ni la caractérisation des radicaux en RPE. Finalement, le composé **8<sup>Mes</sup>** a été inséré dans une OFET et dans une OSC. Dans le dispositif OFET le composé boré joue le rôle de transporteur d'électron avec un transport de charge modéré de  $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . En ce qui concerne l'OSC, le composé **8<sup>Mes</sup>** joue le rôle d'accepteur d'électron avec une PCE de 3%. Ces résultats montrent que ces composés sont adaptés pour être insérés dans des dispositifs optoélectroniques en tant qu'accepteur ou transporteur d'électrons.



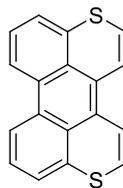
i) 1) BBr<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a., 26 h 2) MesMgBr, toluène, t.a., 16-20h

### Schéma 107 : Synthèse d'HAPs incorporant deux atomes de bores par Würthner *et al*<sup>8</sup>

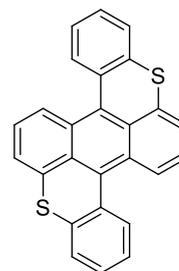
Plusieurs exemples de composés disoufrés incorporés dans des HAPs ont été décrits dans la littérature (**Schéma 108**) comme le 1,6-dithiapyrène **11**<sup>9</sup>, le 3,10-dithiapérylène **12**<sup>10</sup> et le benzobisthioxanthène **13**<sup>11</sup>. Ces composés sont plans et adoptent un packing intermoléculaire  $\pi$ - $\pi$ . Les composés **11** et **12** possèdent deux vagues réversibles en oxydation et à de faibles potentiels ( $E_{\text{ox1}} = 0,35 \text{ V}$  et  $E_{\text{ox2}} = 0,75 \text{ V}$  vs SCE pour **11**,  $E_{\text{ox1}} = 0,42 \text{ V}$  et  $E_{\text{ox2}} = 0,76 \text{ V}$  pour **12** vs SCE). Les auteurs ont utilisé ces plateformes pour faire de nombreuses co-cristallisations, avec par exemple le TCNQ, ou bien des mélanges de poudre afin de tester la conductivité de ces systèmes qui se révèlent finalement être de bons conducteurs (entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). A l'image du tétrathiafulvalène, l'insertion d'atomes de soufre a permis d'obtenir des composés possédant plusieurs états redox stables, faisant d'eux des composés intéressants pour faire de la machinerie moléculaire ou pour être utilisés dans des dispositifs électrochromiques<sup>2c</sup>. Le benzobisthioxanthène **13** est émissif en solution ( $\lambda_{\text{max}} = 604 \text{ nm}$ ,  $\phi = 43\%$ ) et à l'état solide ( $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ ) lui permettant finalement d'être inséré dans une OLED comme émetteur rouge avec des PE allant jusqu'à 3,4 lm/W.



11



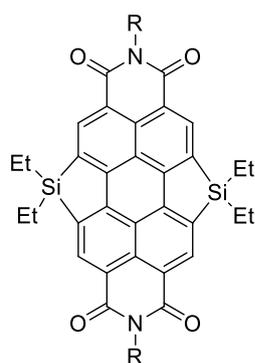
12



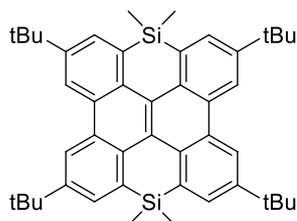
13

**Schéma 108 : Exemples de dithiapyrène et de dithiapérylènes décrits dans la littérature**

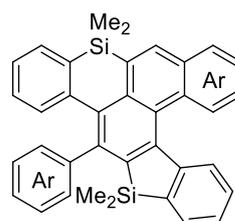
Comme présenté dans l'introduction, Jiang *et al* (Composé **14**)<sup>12</sup>, Wagner *et al* (Composé **15**)<sup>13</sup>, Sibata *et al* (Composé **16**)<sup>14</sup> et Shintani *et al* (Composé **17**)<sup>15</sup> ont réalisé la synthèse d'HAPs incorporant deux atomes de siliciums (**Schéma 109**). Néanmoins, ces composés demeurent peu décrits et seule une insertion dans une OFET a été réalisée avec le composé **14**. Ces HAPs sont également émissifs avec pour certains des rendements quantiques élevés ( $\phi_{\text{liq}}(\mathbf{14}) = 88\%$  et  $\phi_{\text{liq}}(\mathbf{15}) = 70\%$ ). Il sera donc intéressant d'étendre cette famille en utilisant d'autres plateformes afin d'étudier leurs propriétés optiques et électroniques puis d'insérer ces composés dans d'autres dispositifs optoélectroniques, comme par exemple, dans une OLED.



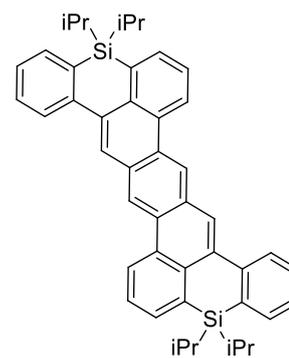
14



15



16

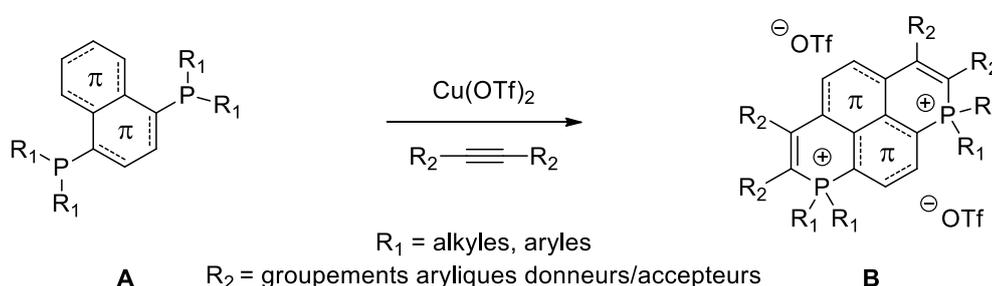


17

**Schéma 109 : HAPs disilylés décrits dans la littérature**

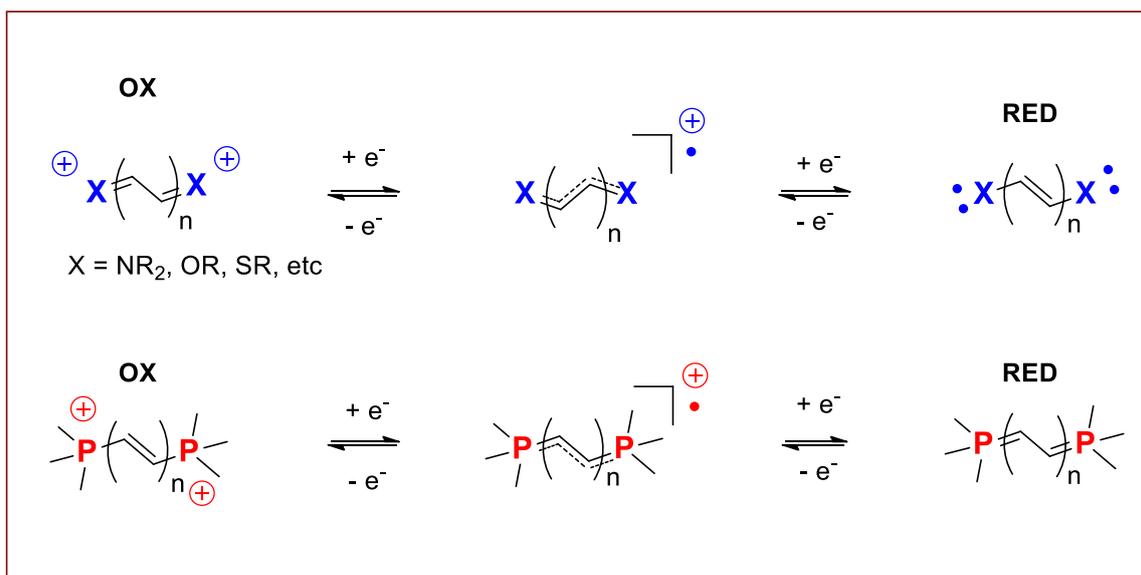
## II. Projet

Ici, le projet est donc de synthétiser des nouvelles familles d'HAPs dihéteroatomiques avec des atomes de phosphore cationiques. Ainsi, une première famille de bisphosphonium **B** sera synthétisée en utilisant la cyclisation radicalaire au cuivre (II), décrite par Wang *et al*<sup>16</sup> (précédemment présentée dans l'introduction, **Schéma 27**) sur la diphosphine **A** (**Schéma 110**). Ces composés pourront être diversifiés en utilisant différentes plateformes  $\pi$ -conjuguées (naphtalène, anthracène, pyrène, chrysène) à partir de synthons commerciaux ou facilement obtenables. Il est également possible d'utiliser des phosphines différentes, portant des groupements alkyles ou aryles. Il est également possible d'utiliser divers alcynes, portant des groupements fonctionnels électro-donneurs ou électro-accepteurs. Cette stratégie de synthèse offre donc de nombreuses possibilités d'ingénierie moléculaire.



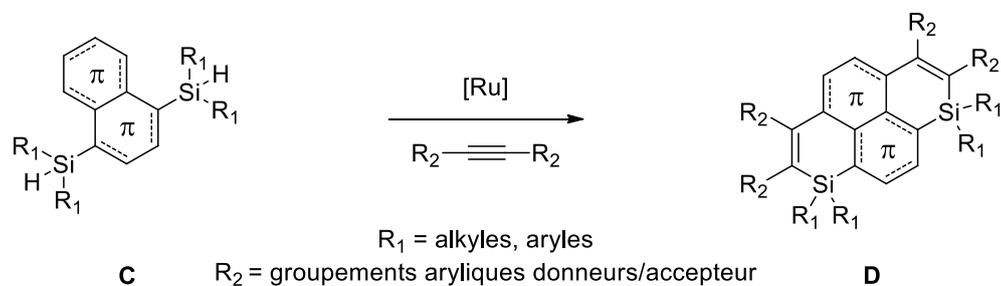
**Schéma 110 : Stratégie de synthèse pour les bisphosphoniums**

La synthèse de ces composés a aussi pour but d'obtenir les analogues phosphorés du viologène. Ces bisphosphoniums posséderaient comme pour le viologène, trois états d'oxydoréduction stables, avec une première réduction menant au radical cationique et une seconde au composé neutre (**Figure 65**), de type bis-ylure. Les trois états redox seront étudiés en spectro-électrochimie d'absorption et d'émission. Les radicaux seront également caractérisés par RPE.



**Figure 65: Représentation des systèmes hétéroatomiques possédant trois états d'oxydoréduction**

Par la suite, les homologues silylés seront donc synthétisés par le biais d'une méthode catalytique utilisant un complexe de ruthénium sur les précurseurs disilylés **C** permettant d'obtenir les disilines **D** (**Schéma 111**). Les mêmes modifications structurales et périphériques pourront être réalisées sur ces composés. Il sera intéressant de caractériser leurs propriétés optiques et redox et de les comparer à leurs homologues phosphorés afin d'étudier l'impact de l'insertion d'hétéroatomes plus riches sur ce type de structure.

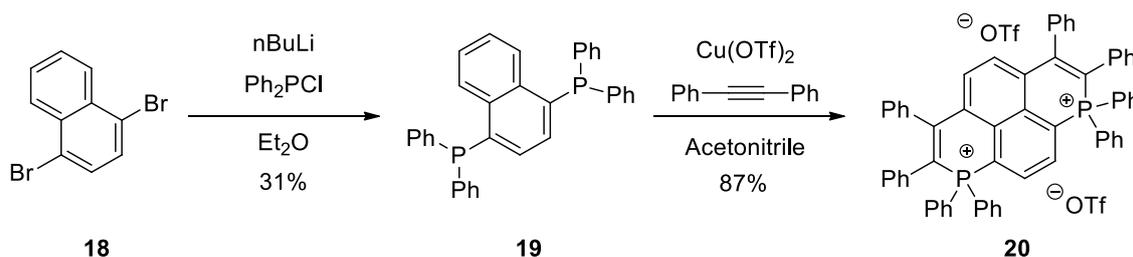


**Schéma 111 : Stratégie de synthèse pour les disilines**

### III. Synthèse d'espèces dihéteroatomiques

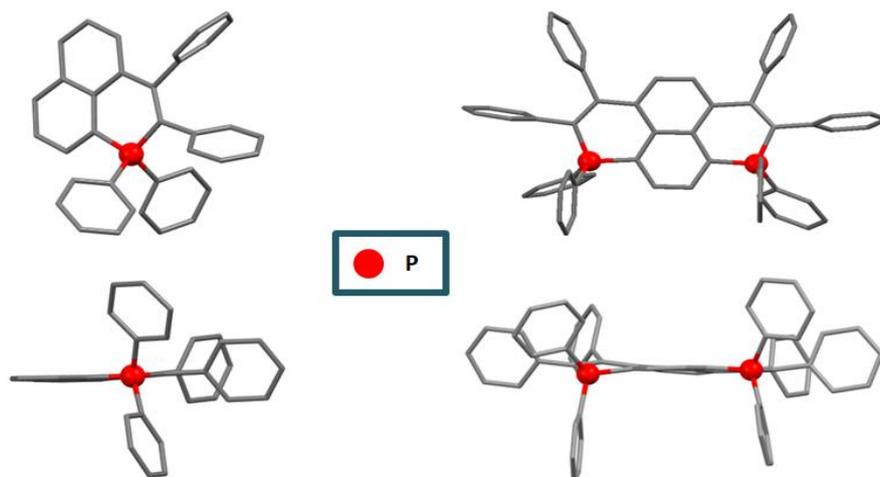
#### A. Synthèse des bisphosponiums

Le premier composé a été synthétisé à partir du 1,4-dibromonaphtalène **18**. Dans un premier temps, une lithiation est réalisée à l'aide du nBuLi puis une substitution nucléophile sur la Ph<sub>2</sub>PCI permet d'obtenir le 1,4-diphosphinonaphtyle **19** (Schéma 112). Finalement, la méthode radicalaire décrite par Wang *et al*<sup>16</sup> utilisant le Cu(OTf)<sub>2</sub> et un alcyne, ici le diphénylacétylène, mène à la formation du 1,8-diphosphapyrènum **20** avec un rendement de 87%. Ce composé est stable à l'air et à l'humidité et a pu être purifié sur colonne chromatographique de gel de silice.



**Schéma 112: Synthèse du 1,8-diphosphapyrènum 20**

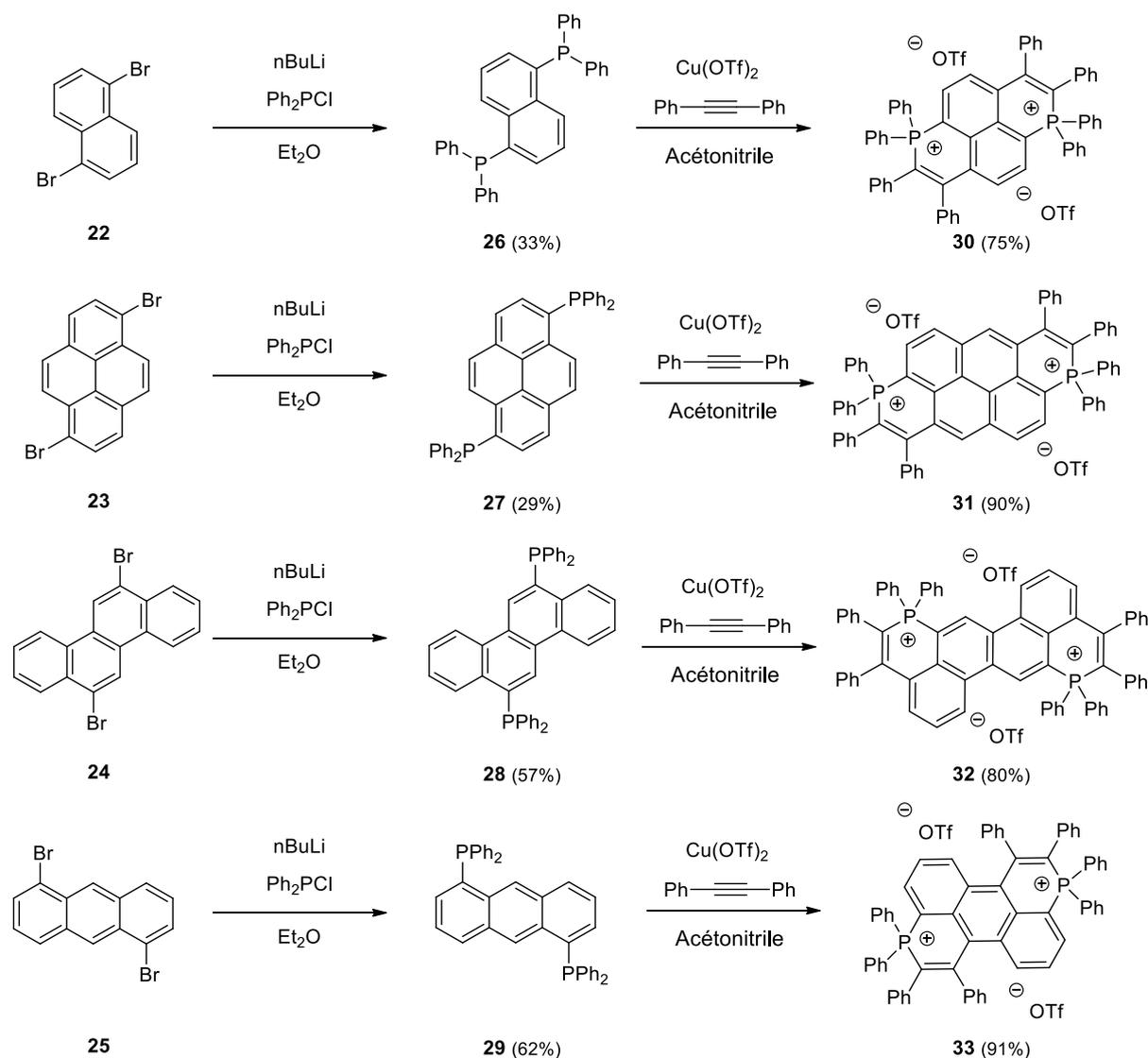
La structure cristallographique du 1,8-diphosphapyrènum **20** a été obtenue (Figure 66). La synthèse du phosphaphénalènum **21** avec un contre anion triflate décrit par Wang *et al*<sup>16</sup> a été reproduite et la structure cristallographique non décrite a pu être obtenue permettant de comparer le monophosponium au bisphosponium. Ces composés adoptent des géométries planaires similaires avec toutefois une distance de déviation (distance entre le plan moyen et l'atome le plus éloigné de ce plan) légèrement supérieure pour le bisphosponium (0,05 Å pour **21** contre 0,28 Å pour **20**). Les groupements phényles latéraux sont perpendiculairement disposés ce qui empêche la formation d'empilement intermoléculaire. Les longueurs de liaisons P-C sont standards comprises entre 1,77 et 1,79 Å. (Tableau 14)



**Figure 66: Vue du dessus (haut) et vue latérale (bas) de la structure cristallographique du phosphaphénalènum 21 (gauche) et du 1,8-diphosphapyrènum 20 (droite)**

Par la suite, différentes modifications ont été réalisées notamment en changeant la position des atomes de phosphore mais aussi en modifiant la structure et le système  $\pi$ -conjugué. Pour cela, des précurseurs dibromés commerciaux (1,5-dibromonaphtyle **22**, 1,6-dibromopyrène **23** et 6,12-

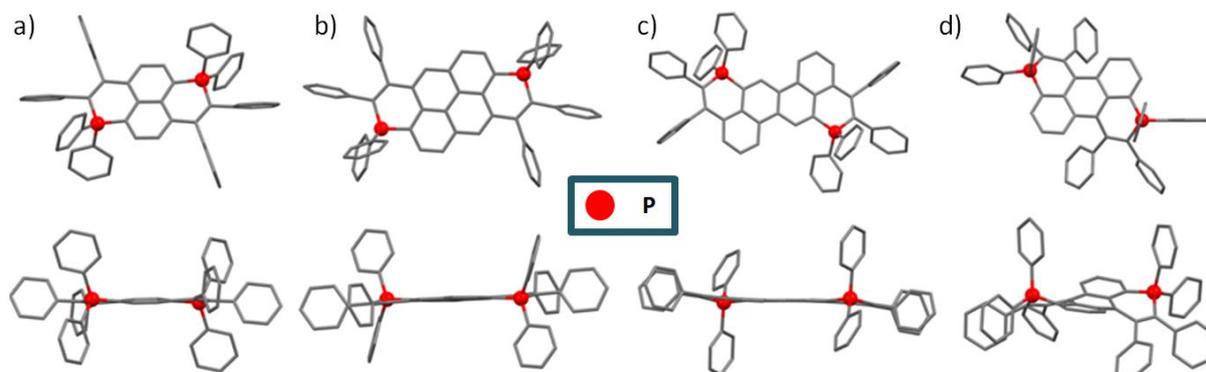
dibromochrysène **24**) ont été utilisés. Un autre précurseur dibromé, le 1,5-dibromoanthracène **25** a été synthétisé en 2 étapes à partir du 1,5-diaminoanthraquinone. Tout comme pour la synthèse du 1,8-diphosphapyrènum, une lithiation suivie d'une substitution nucléophile a permis de synthétiser les intermédiaires diphosphorés **26-29** et enfin la cyclisation radicalaire utilisant le cuivre (II) a permis d'obtenir les bisphosphoniums correspondant. Ainsi le 1,6-diphosphapyrènum **30**, le 1,7-diphosphaanthanthrènum **31**, le 6,14-diphosphadibenzochrysènum **32** et le 1,7-diphosphapérylènum **33** ont été synthétisés avec de bons rendements entre 75 et 90% (**Schéma 113**).



**Schéma 113: Synthèse des bisphosphoniums structuralement modifiés 30-33**

Les structures moléculaires de ces bisphosphoniums ont également été confirmées par diffraction des rayons X de monocristaux (**Figure 67**). Comme pour le composé **20**, ces bisphosphoniums possèdent des atomes de phosphore- $\sigma^4, \lambda^4$  avec un environnement tétraédrique et ayant des longueurs de liaisons P-C standards comprises entre 1,77 et 1,80 Å. (**Tableau 12**) Les bisphosphoniums **30-33** possèdent eux aussi une structure plane avec des maxima de déviation par rapport au plan moyen de 0,32 Å. Il est intéressant de noter que le diphosphapérylènum **33** possède quant à lui une structure non plane avec un maximum de déviation de l'ordre de 0,78 Å. Les calculs

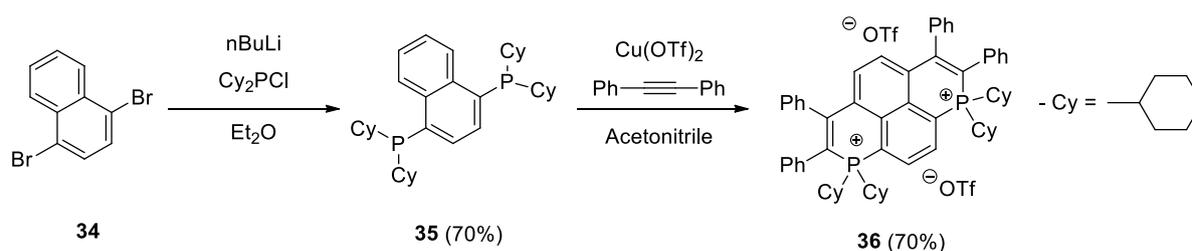
théoriques, avec l'optimisation de géométrie (M06-2X, 6-311+G(2d,p)) confirment que cette structure ne provient pas d'un empilement en solide. Cette torsion peut s'expliquer par la présence d'une gêne stérique entre les groupements phényles latéraux et les protons de la plateforme pérylénium. Ce phénomène a déjà été observé et décrit pour les pérylènes possédant des groupements encombrants sur la position « bay ». <sup>17</sup>



**Figure 67:** Vue du dessus (haut) et vue latérale (bas) des structures cristallographiques des Bisphosphoniums **30** (a), **31** (b), **32** (c), **33** (d)

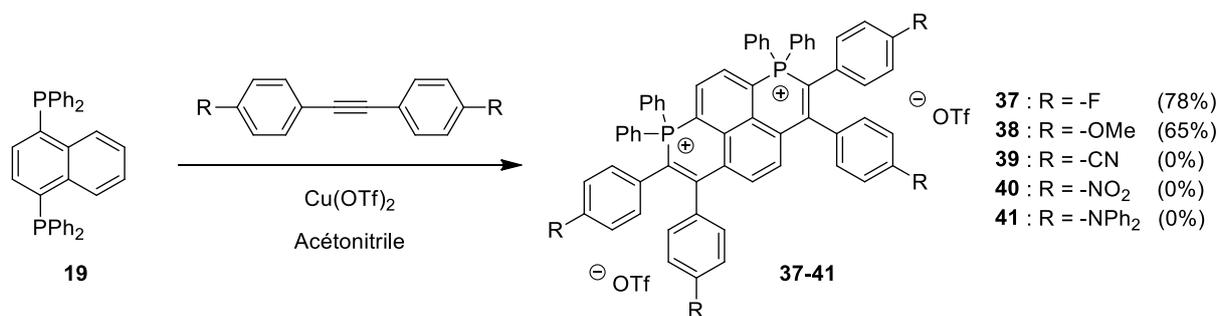
Une autre alternative pour modifier ces composés est d'effectuer des variations exocycliques en changeant les groupements portés par le phosphore ou en utilisant différents alcynes avec des groupements accepteurs ou donneurs.

Concernant la modification de l'environnement du phosphore, la même séquence réactionnelle a été effectuée à partir du 1,4 dibromonaphtalène (**Schéma 114**). Comme présenté précédemment, une lithiation est tout d'abord réalisée mais la substitution nucléophile est cette fois-ci réalisée sur la chlorodicyclohexylphosphine. Puis la cyclisation radicalaire permet l'obtention de la P-dicyclohexyl-1,8-diphosphapyrénium **36** avec un rendement de 70%.



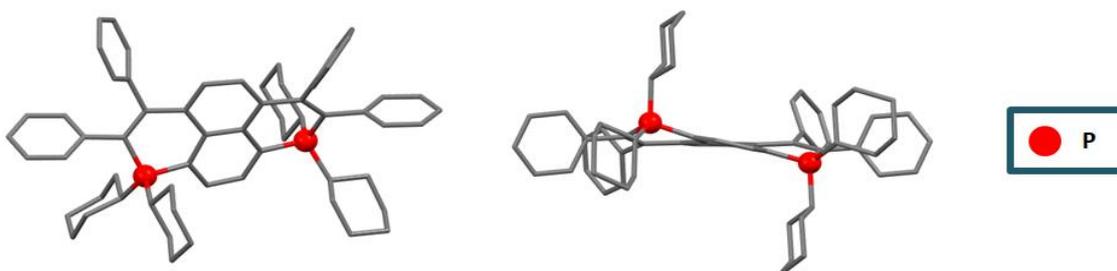
**Schéma 114:** Synthèse du P-dicyclohexyl-1,8-diphosphapyrénium **36**

L'autre méthode de diversification a été réalisée sur la bis(diphénylphosphino)naphtyle **18**. Pour cela, différents alcynes ont été utilisés lors de l'étape de cyclisation (**Schéma 115**). L'ajout des alcynes avec de faibles groupements électro-attracteurs (-F) et avec des groupements électro-donneurs (-OMe) a permis de mener aux bisphosphoniums **37** et **38**. L'utilisation des alcynes avec des groupements -CN, -NO<sub>2</sub>, -NPh<sub>2</sub> n'a malheureusement pas mené aux bisphosphoniums désirés, l'utilisation de composés azotés n'étant probablement pas adaptée à ce mécanisme radicalaire.



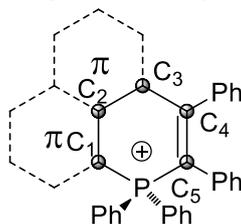
**Schéma 115: Synthèse des bisphosphoniums latéralement modifiés 37-41**

La structure cristallographique du composé **36** a aussi été obtenue (**Figure 68**). Ce composé possède, comme les autres bisphosphoniums, des atomes de phosphore- $\sigma^4, \lambda^4$  avec un environnement tétraédrique et des longueurs de liaisons P-C standards de 1,784 et 1,792 Å. La différence notable entre le pyrènum **20**, avec des groupements phényles sur les atomes de phosphore, et celui avec des groupements cyclohexyles **36** concerne la distorsion présente sur la plateforme. En effet, les groupements cyclohexyles induisent une contrainte stérique plus importante que les groupements phényles ce qui a pour conséquence la torsion du pyrènum **36** avec une déviation maximale par rapport au plan moyen de 0,53 Å contre 0,32 Å pour le pyrènum **20** et les calculs théoriques avec les optimisations de géométries montrent que ces distorsions ne sont pas dues à l'empilement des molécules à l'état solide.



**Figure 68: Vue du dessus (gauche) et vue latérale (droite) de la structure cristallographique du 1,8-diphosphorène 36**

**Tableau 14. Distances et angles des composés 20, 30, 31, 32, 33, 36**

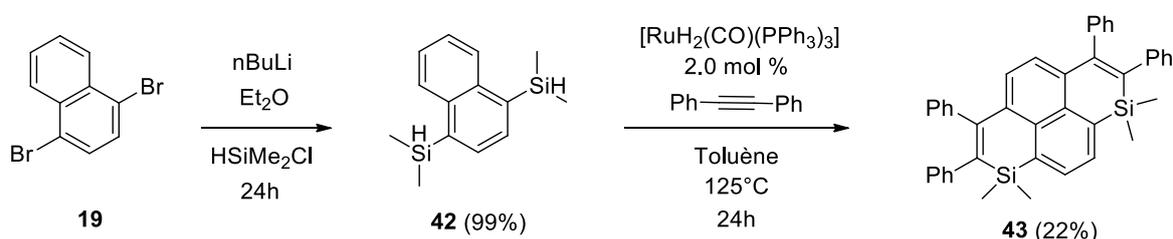


Composé	20	21	30	31	32	33	36
P-C <sub>1</sub> (Å)	1,785(2)/1,785(2)	1,782(2)	1,779(1)	1,780(2)	1,787(3)	1,776(2)/1,776(2)	1,792(3)
P-C <sub>5</sub> (Å)	1,776(2)/1,776(2)	1,788(3)	1,781(2)	1,787(2)	1,782(3)	1,785(3)/1,788(3)	1,784(4)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1,418(2)/1,420(2)	1,419(3)	1,424(3)	1,408(3)	1,435(3)	1,432(3)/1,433(3)	1,427(4)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1,433(2)/1,439(2)	1,432(3)	1,436(3)	1,449(3)	1,431(3)	1,425(3)/1,420(3)	1,433(5)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	1,481(2)/1,477(3)	1,477(2)	1,486(2)	1,476(3)	1,486(4)	1,483(3)/1,488(3)	1,481(5)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1,356(2)/1,351(3)	1,363(3)	1,352(3)	1,364(3)	1,350(4)	1,364(3)/1,368(4)	1,351(5)
C <sub>1</sub> -P-C <sub>5</sub> (°)	106,81(8)/106,34(8)	106,4(1)	106,32(8)	106,0(1)	106,7(1)	104,2(1)/104,3(1)	104,9(2)

## B. Synthèse des disilines

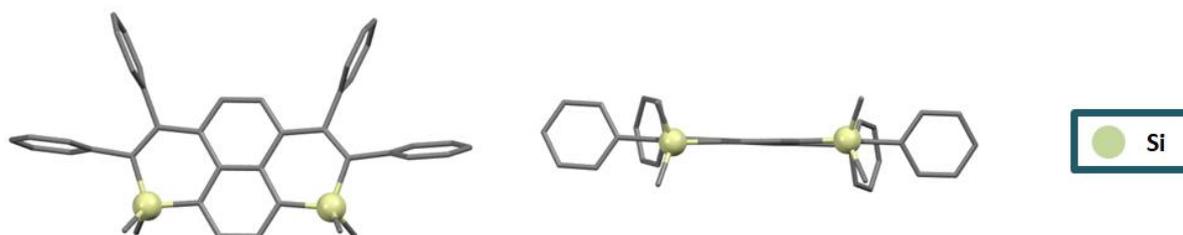
Certains résultats de cette partie ont été obtenus par Ghizlene Taifour, une stagiaire de M2 chimie que j'ai eu le plaisir d'encadrer.

Une famille de composés silylés analogues aux bisphosphoniums a été synthétisée à partir des mêmes précurseurs. Une lithiation est réalisée sur le 1,4-dibromonaphtalène **19** permettant ensuite de réaliser une substitution nucléophile sur le diméthylchlorosilane menant à la formation du 1,4-disilanenaphtalène **42** (**Schéma 116**). Enfin, une réaction de cyclisation catalysée au Ruthénium (II) avec  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ , a été réalisée en suivant les travaux de Tokoro, Fukuzawa *et al*<sup>18</sup> (précédemment présenté dans l'introduction, **schéma 52**), permettant l'obtention du 1,8-disilapyrène **43** avec un rendement autour de 22%, rendement assez faible pour des raisons de purifications.



**Schéma 116: Synthèse du 1,8-disilapyrène 43**

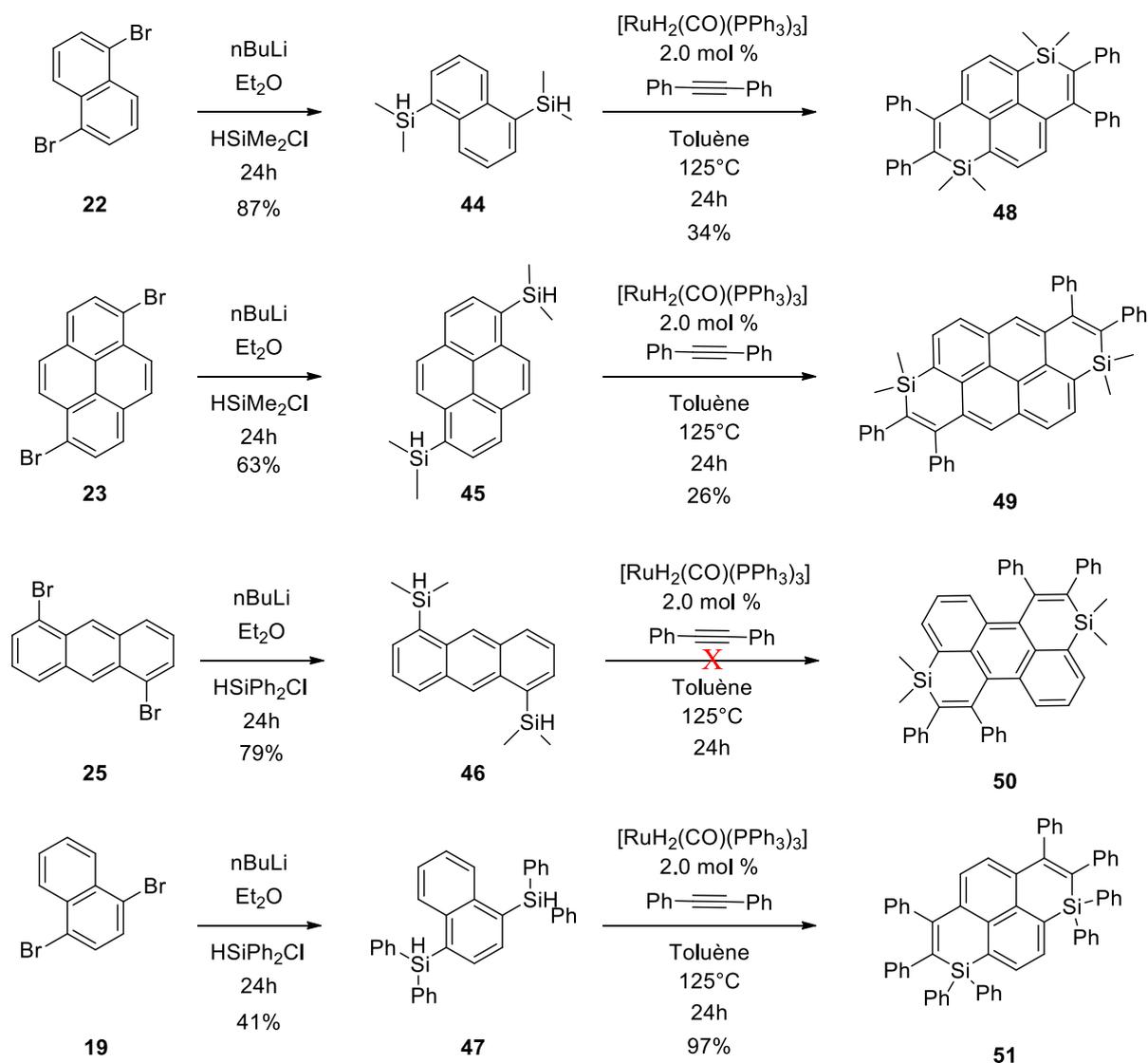
La structure cristallographique de ce composé a été obtenue (**Figure 69**). Comme pour les diphosphapyréniums **20**, **30**, **37** et **38** ce disilapyrène présente une structure plane avec une distance de déviation maximale par rapport au plan moyen de 0,10 Å. Comme pour les bisphosphoniums les groupements phényles latéraux sont perpendiculairement disposés ce qui empêche la formation de packing intermoléculaire. Les longueurs de liaisons Si-C sont standards, comprises entre 1,85 et 1,86 Å (**Tableau 15**).



**Figure 69: Vue du dessus (gauche) et vue latérale (droite) de la structure cristallographique du 1,8-disilapyrène 43**

Par la suite, la même séquence réactionnelle a été réalisée sur d'autres plateformes dibromés (**Schéma 117**). Ici différentes modifications ont été réalisées, tout d'abord en modifiant la position du silicium avec l'utilisation du 1,5-dibromonaphtalène **22** et en réalisant des modifications structurales et des modifications du système  $\pi$ -conjugué avec le 1,6-dibromopyrène **23** et le 1,6-dibromoanthracène **25**. Les groupements portés par le silicium ont également été modifiés, par ajout d'un réactif silylé portant des groupements phényles sur le 1,4-dibromonaphtyle **19**. Ainsi, en utilisant la même méthode catalytique, le 1,6-disilapyrène **48**, le 1,7-disilaanthanthrène **49** et le 1,8-disilapyrène avec des groupements phényles **51** ont été synthétisés avec des rendements compris

entre 26 et 97%. La réaction avec l'intermédiaire anhracénique silylé **46** n'a pas conduit à la formation du 1,7-disilapérylène finale **50** mais à la formation de nombreux sous-produits non isolables.



**Schéma 117 : Synthèse des disilines 48-51**

Les structures cristallographiques de ces composés ont été obtenues (**Figure 70**). Tous ces composés adoptent eux-aussi des structures planes avec des déviations maximales par rapport au plan comprises entre 0,110 et 0,310 Å, le 1,6-disilanaphtyle **48** étant le composé le plus plan et le 1,7-disilapyrène **43**, celui présentant la plus forte torsion. Les longueurs de liaisons Si-C sont standards comprises entre 1,853 et 1,865 Å.

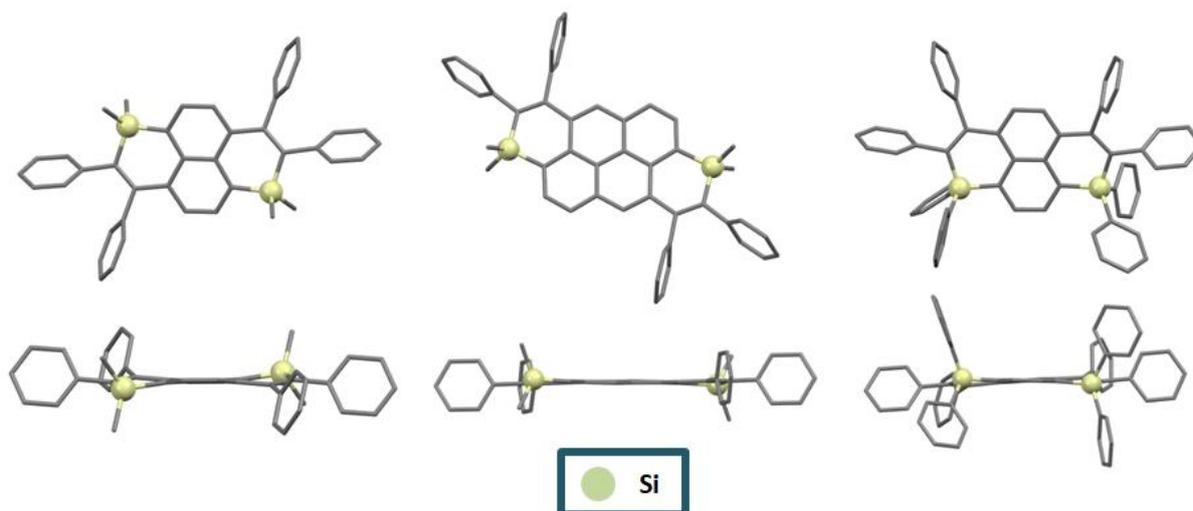
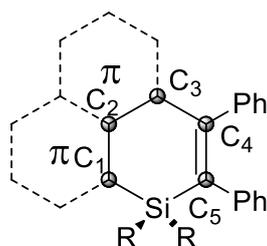


Figure 70: Vue du dessus (haut) et vue latérale (bas) des structures cristallographiques des disilines 48 (gauche), 49 (milieu), 51 (droite)

Tableau 15. Distances et angles des composés 43, 48, 49, 51 obtenus avec les structures cristallographiques



Composé	43	48	49	51
Si-C <sub>1</sub> (Å)	1.851(3)/1.860(3)	1.858(2)	1.858(3)	1.862(2)/1.865(2)
Si-C <sub>5</sub> (Å)	1.853(3)/1.853(2)	1.855(2)	1.859(2)	1.860(2)/1.856(1)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1.428(3)/1.432(3)	1.433(2)	1.418(3)	1.426(2)/1.429(2)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1.458(3)/1.456(3)	1.450(2)	1.469(3)	1.453(2)/1.449(2)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	1.491(3)/1.491(3)	1.501(2)	1.496(4)	1.498(2)/1.494(2)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1.353(3)/1.358(3)	1.357(2)	1.352(3)	1.359(2)/1.352(3)
C <sub>1</sub> -Si-C <sub>5</sub> (°)	104.00(1)/103.30(1)	103.20(7)	103.40(1)	103.87(8)/103.77(2)

Afin de réaliser des modifications périphériques, différents alcynes ont été utilisés. Comme pour les bisphosphoniums, l'utilisation d'alcynes avec des groupements azotés -CN, -NO<sub>2</sub> -NPh<sub>2</sub> n'a pas mené à la formation des composés désirés mais à la formation de nombreux sous-produits non-isolables. Les alcynes portant les groupements attracteurs (-F) et les groupements donneurs (-OMe) n'ont, eux non plus, pas mené à la formation des produits désirés mais des sous-produits ont pu être isolés. Avec l'utilisation de l'alcyne (-OMe), l'addition catalysée de l'espèce silylée est réalisée sur l'alcyne permettant d'obtenir le dialcène **52** avec la présence du seul isomère cis. L'obtention de la structure RX (**Figure 71**) a permis de confirmer la formation et la conformation de ce composé

(Schéma 118). A température plus élevée (145°C dans le xylène), cette réaction mène à la formation du même stéréoisomère avec toutefois un rendement deux fois supérieur autour de 57%. Dans le cas de la réaction avec l'alcyne fluoré, le seul produit caractérisé est le silabenzopyrène **53**, produit de la simple addition du groupement silylé sur un côté du pyrène et de l'autre côté mène à la formation du cycle à 6 chaînons incorporant un atome de silicium avec de très faibles rendements inférieurs à 5%.

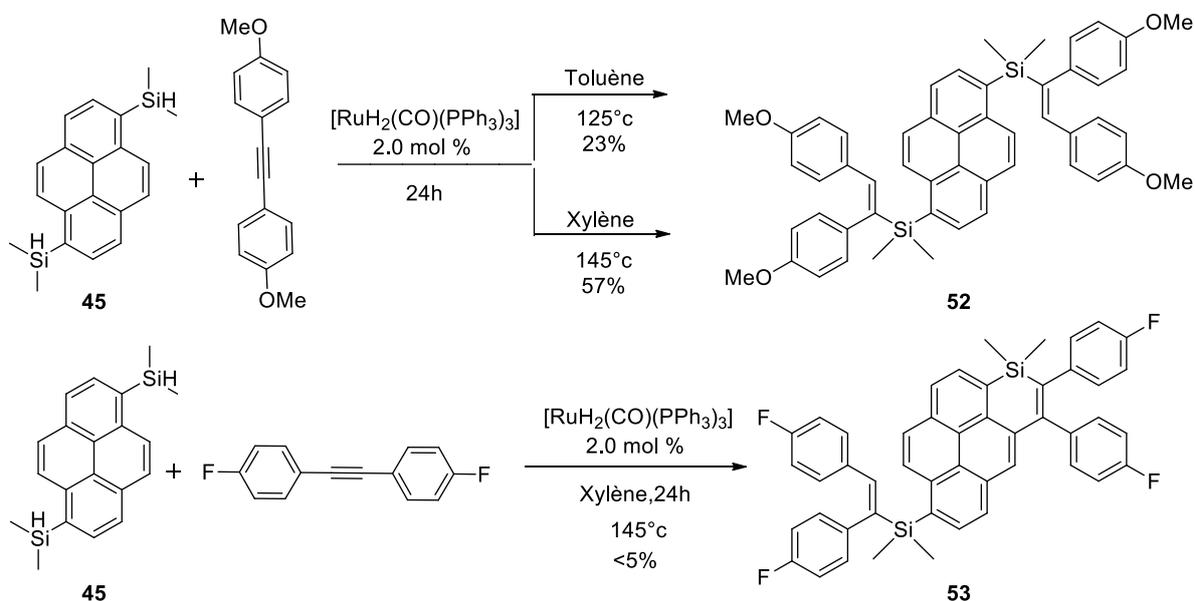


Schéma 118 : Modifications périphériques avec les composés 52-53

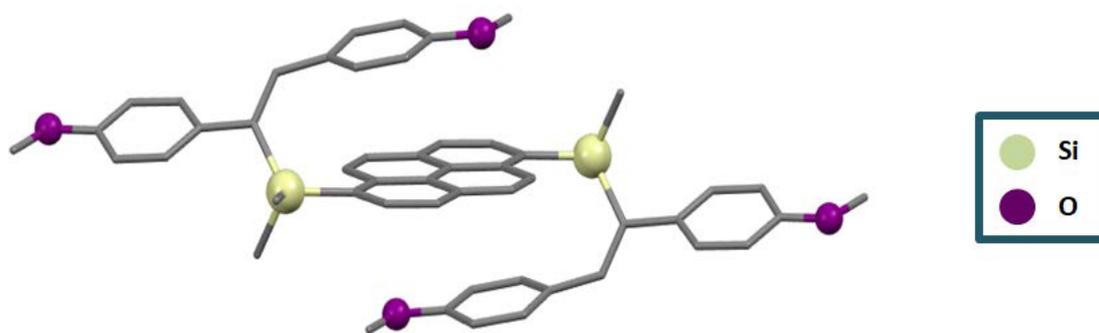


Figure 71: Structure cristallographique du composé **52**

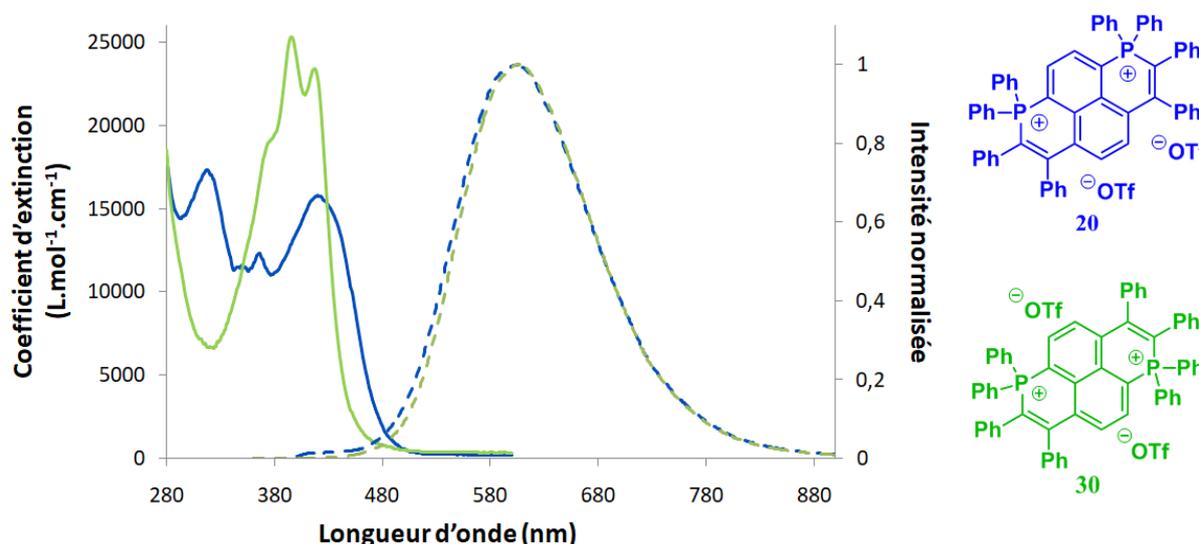
Deux nouvelles familles de HAPs dihéteroatomiques ont donc pu être synthétisées. A l'aide d'une méthode radicalaire au cuivre (II) pour les bisphosphoniums et une méthode catalytique au ruthénium (II) pour les disilines.

## IV. Propriétés optiques et redox

### A. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ces composés ont été mesurées dans le dichlorométhane avec une concentration de  $5 \cdot 10^{-6}$  M.

Dans un premier temps, les propriétés optiques du 1,8-diphosphapyrènum **20** et du 1,6-diphosphapyrènum **30** ont été comparées (**Figure 72**). Ces composés possèdent une intense absorption dans le visible ( $\epsilon(\mathbf{20}) = 15\,800 \text{ cm}^{-1}$  et  $\epsilon(\mathbf{30}) = 23\,400 \text{ cm}^{-1}$ ) (**Tableau 16**). Il peut être noté que la position de l'atome de phosphore au sein de la plateforme pérylénique impacte peu les propriétés optiques avec des longueurs d'ondes maximum d'absorption respectivement de 417 et 420 nm. Ces composés sont également émissifs dans le jaune avec une émission autour de 522 nm pour les deux bisphosphoniums et des rendements quantiques en solution de 19% pour le composé **20** et de 14% pour le composé **30**.



**Figure 72:** Spectre d'absorption (ligne continue) et d'émission normalisées (tirets) des pyrènums **20** et **30**

Les composés structurellement modifiés présentent des propriétés optiques différentes (**Figure 73**). En effet, l'anthanthrènum **31** absorbe plus fortement autour de 430 nm avec un coefficient d'extinction d'environ  $55\,200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  contre  $15\,800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour le composé **20**. Concernant le pérylènum **33**, son absorption se trouve fortement déplacée vers le rouge d'environ 102 nm par rapport à **20** (420 nm pour **20** et 522 nm pour **33**). Une tendance similaire a été observée par Würthner *et al*<sup>8b</sup> entre le 1,8-diborapyrène et 1,7-diborapérylène avec des maxima respectifs en absorption de 467 nm et 611 nm (**Tableau 16**).

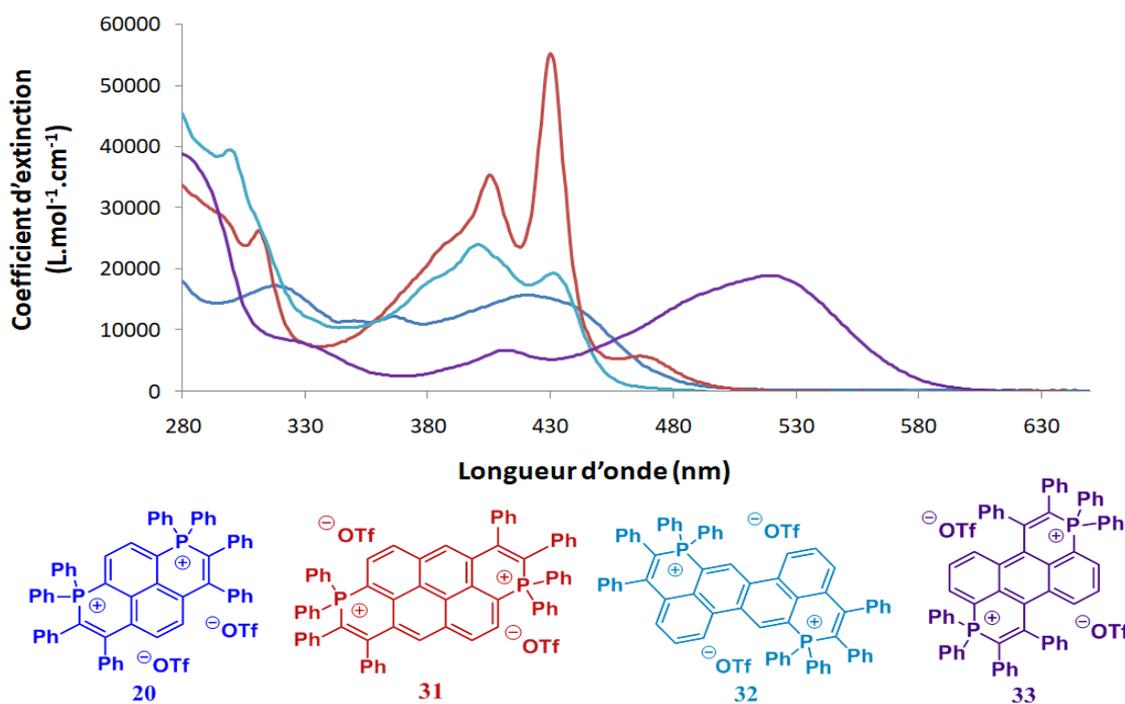


Figure 73: Spectre d'absorption des composés **20**, **31**, **32** et **33**

Tout ces bisphosphoniums sont émissifs en solution (Figure 74). La même tendance est observée en émission pour le composé pérylénique **33** avec un déplacement bathochrome de 66 nm comparé au composé **20** ( $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{33}) = 672 \text{ nm}$  contre  $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{20}) = 606 \text{ nm}$ ) (Tableau 16). Au contraire, l'anthranthène **31** et le dibenzochrysène **32** sont légèrement déplacés vers le bleu respectivement de 31 et 46 nm comparés au bisphosphonium **20**. Ces composés ont des rendements quantiques en solution modérés compris entre 4 et 19%.

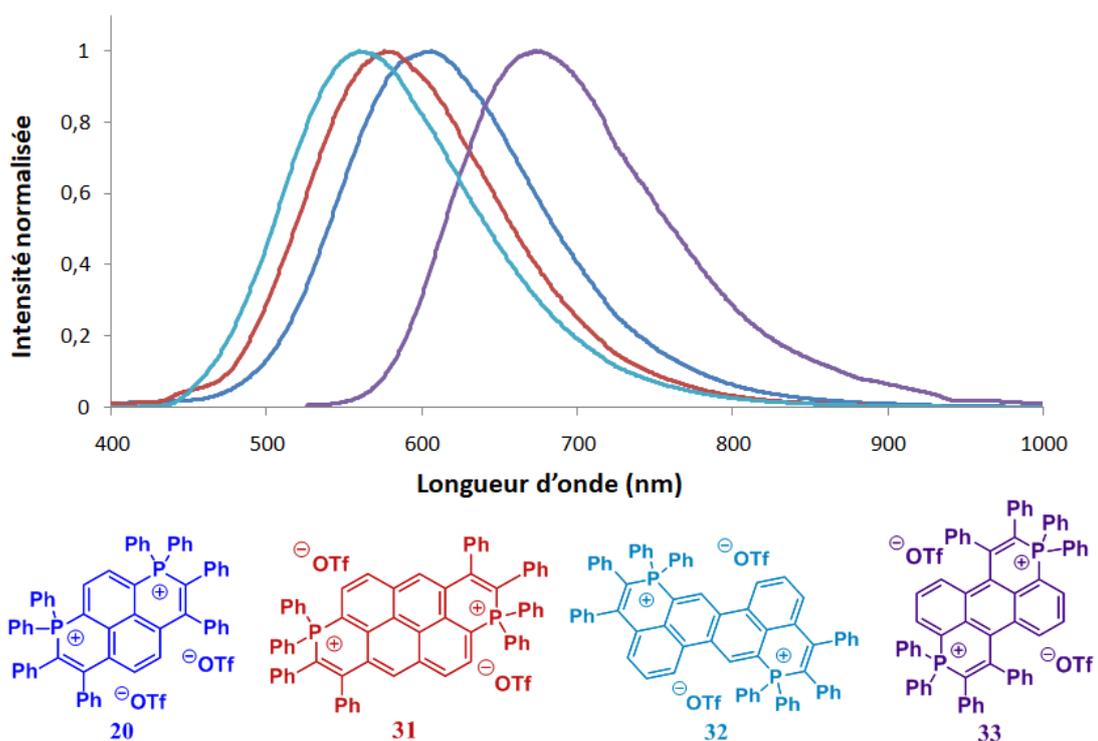
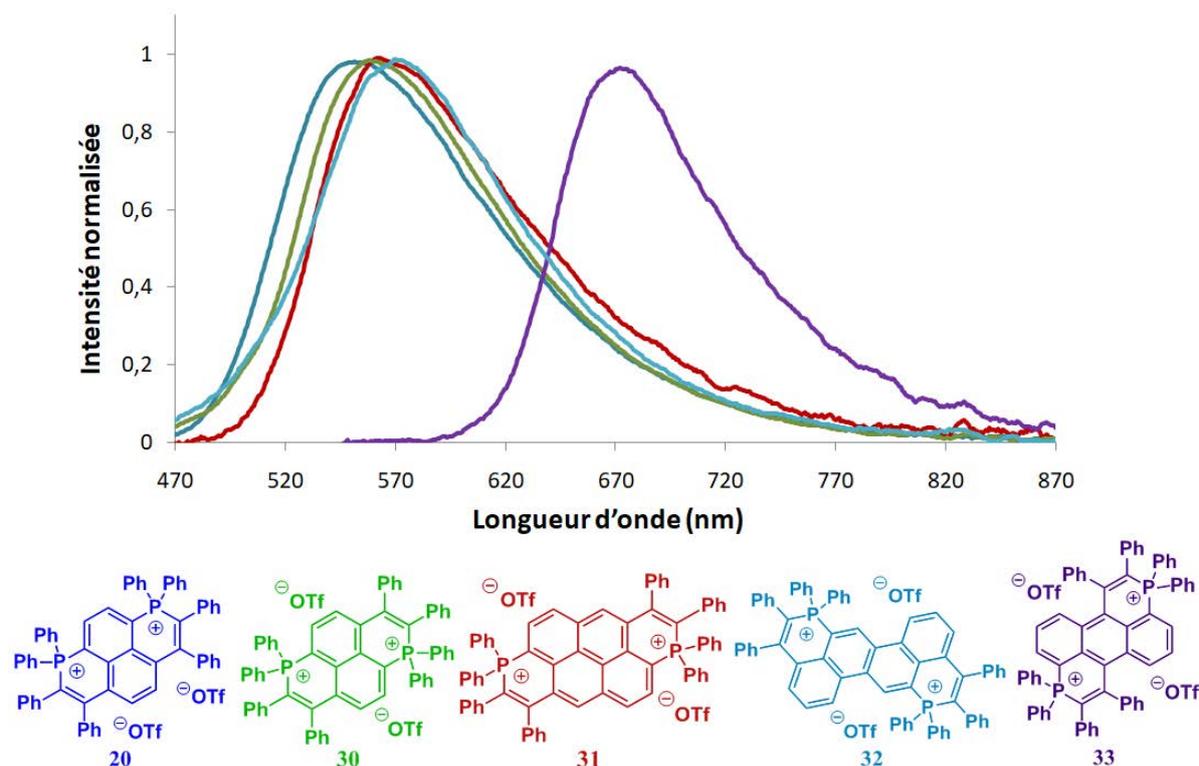


Figure 74: Spectre d'émission en solution des composés **20**, **31**, **32** et **33**

Ces bisphosphoniums sont aussi émissifs à l'état solide, ici encore avec la même tendance pour le pérylèneum **33** qui émet dans le rouge avec un fort déplacement bathochrome de plus de 120 nm comparé au composé **20** ( $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{33}) = 670 \text{ nm}$  contre  $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{20}) = 552 \text{ nm}$ ) (**Figure 75**) (**Tableau 16**). Ces composés possèdent un effet AIEE (Aggregation Induced Emission Enhancement) avec pour conséquence une augmentation notable du rendement quantique à l'état solide compris entre 14 et 39%. Cet effet AIEE peut s'expliquer par la présence des groupements phényles latéraux. A l'état solide, la rotation de ces groupements est bloquée ce qui limite les chemins de désactivation non radiatifs et engendre une augmentation de l'émission.



**Figure 75:** Spectre d'émission à l'état solide des composés **20**, **30**, **31**, **32** et **33**

En conclusion, pour les composés structurellement modifiés, la modulation des propriétés optiques n'est pas directement corrélée avec l'élongation du système  $\pi$ -conjugué. Ces différentes propriétés proviennent d'un mélange complexe entre l'extension du système, la position relative des atomes de phosphore ainsi que de la distorsion de la plateforme.

En ce qui concerne les composés latéralement modifiés, l'insertion de faibles groupements accepteurs fluorés avec le composé **37** n'a pas d'impact sur les propriétés optiques. Au contraire, l'insertion de groupements donneurs  $-\text{OMe}$  a un plus fort impact. En absorption, le bisphosphonium **38** est déplacé de 50 nm vers le rouge comparé au composé **20** ( $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{38}) = 656 \text{ nm}$  contre  $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{20}) = 606 \text{ nm}$ ) provenant d'un faible transfert de charge entre les groupements  $-\text{OMe}$  et la plateforme pyrénique (**Figure 76**). L'ajout de groupements cyclohexyles sur l'atome de phosphore conduit à un léger déplacement bathochrome ( $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{20}) = 409 \text{ nm}$  contre  $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{36}) = 420 \text{ nm}$ ) (**Tableau 16**).

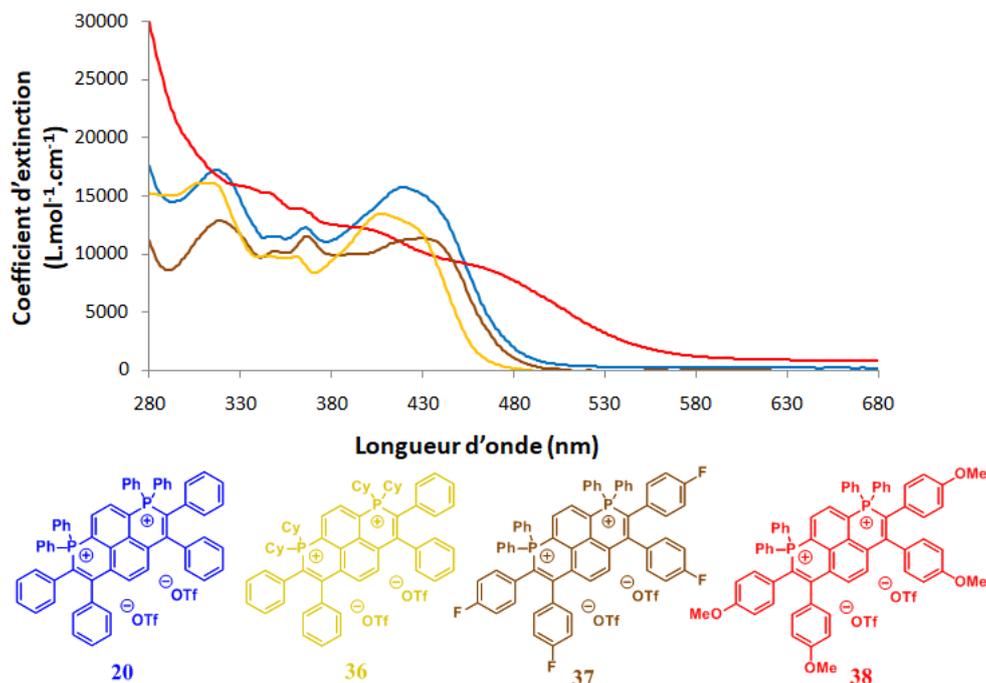


Figure 76: Spectre d'absorption des composés 20, 36, 37, 38

En émission, la même tendance est observée pour le composé fluoré **37** avec une émission similaire au bisphosphonium **20**, autour de 607 nm. L'émission est légèrement déplacée de 16 nm vers le rouge pour le composé avec le groupement  $-\text{OMe}$  **38** avec une longueur maximale autour de 625 nm. Le bisphosphonium avec les groupements cyclohexyles **36** possède une émission autour de 538 nm, soit un décalage hypsochrome de 68 nm comparé au composé de référence **20** (Figure 77). Alors que les rendements quantiques en solutions restent modérés pour les composés **37** et **38** (respectivement 13% et 2%), la substitution des groupements phényles par des groupements cyclohexyles avec **36** provoque une forte augmentation du rendement quantique en solution qui se voit porté à 75% (Tableau 16).

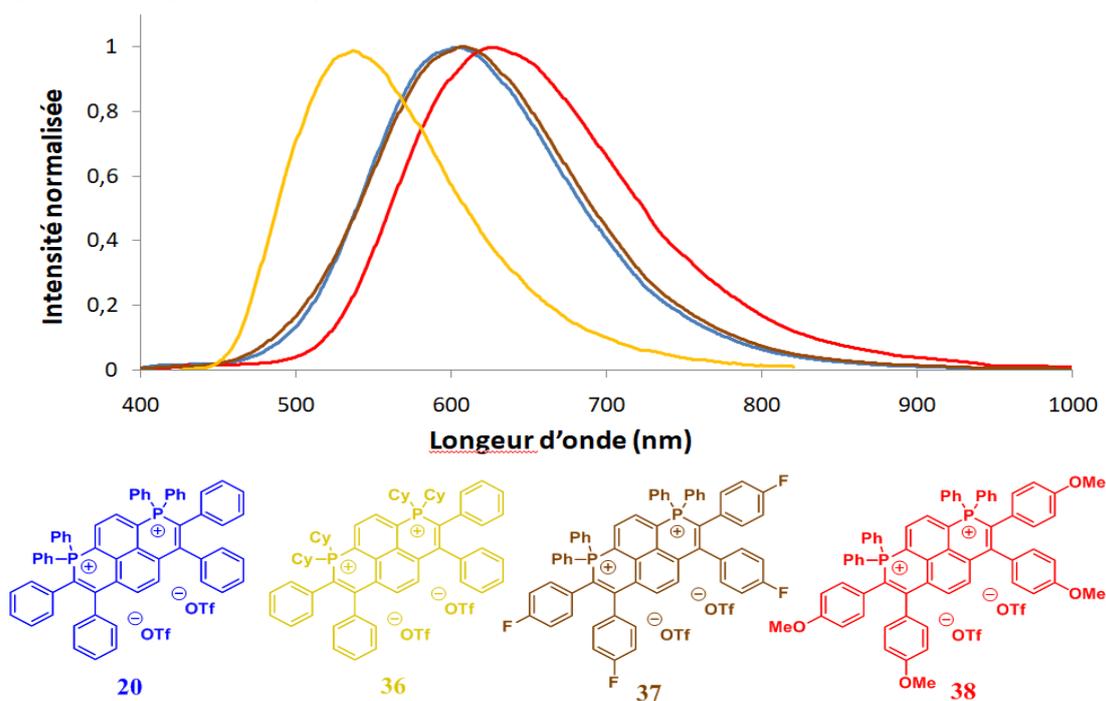
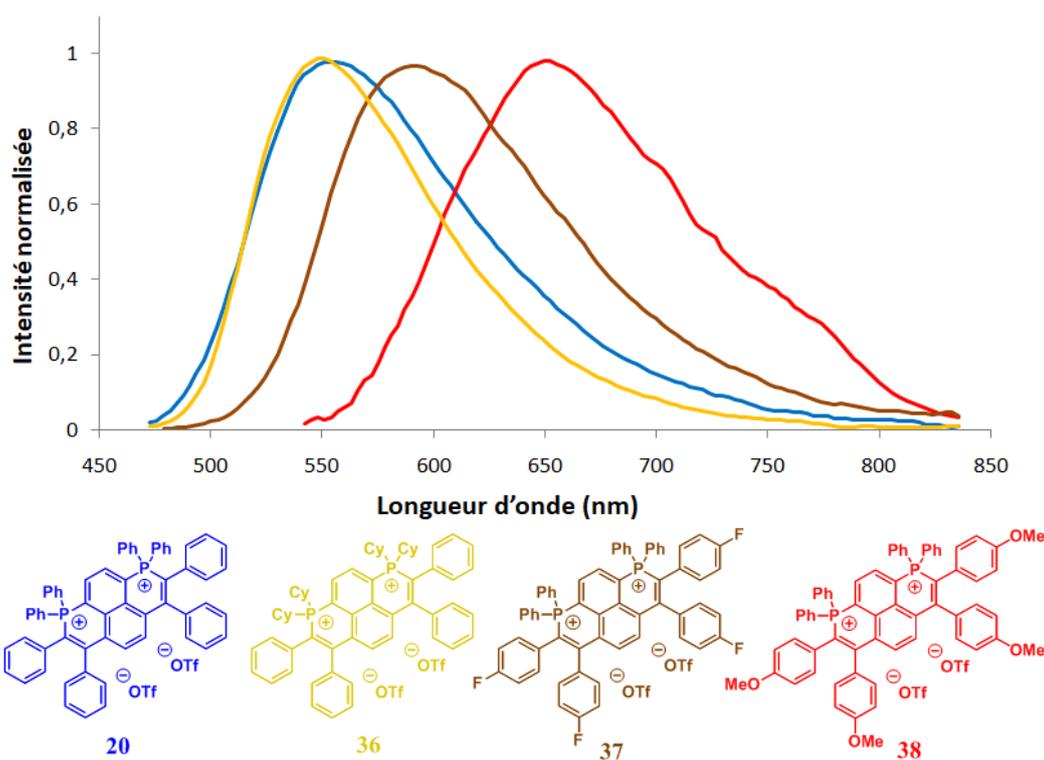


Figure 77: Spectre d'émission en solution des composés 20, 36, 37, 38

Comme pour les autres bisphosphoniums, ces composés sont émissifs à l'état solide (**Figure 78**). La longueur d'onde d'émission du composé fluoré **37** est légèrement déplacée vers le rouge autour de 588 nm par rapport au composé **20**. Le composé **38** est quant à lui plus fortement déplacé vers le rouge avec une longueur d'onde d'émission autour de 640 nm. Pour les composés **37** et **38**, les rendements quantiques à l'état solide sont eux aussi supérieurs à ceux en solution, respectivement de 37% et 10%. Le phénomène inverse est observé pour le composé **36** avec une diminution du rendement quantique à l'état solide, par rapport en solution, avec néanmoins un rendement quantique à l'état solide très correct autour de 52%.



**Figure 78: Spectre d'émission à l'état solide des composés 20, 36, 37, 38**

En conclusion, pour les composés périphériquement modifiés, l'ajout de groupement donneur permet d'obtenir un déplacement bathochrome en absorption et en émission alors que l'ajout de faibles groupements accepteurs impacte très peu les propriétés optiques. Le changement de groupements autour de l'atome de phosphore impacte fortement les propriétés optiques avec un faible déplacement hypsochrome en absorption et un fort déplacement hypsochrome en émission mais surtout avec de bien meilleurs rendements quantiques en solution ( $\phi(36) = 75\%$ ) et à l'état solide ( $\phi(36) = 52\%$ )

En ce qui concerne les composés disilylés, le changement de plateforme à une faible influence sur les longueurs d'ondes avec des maxima en absorption compris entre 395 et 404 nm (**Figure 79**). Le composé avec une longueur d'onde d'absorption maximum la plus déplacée vers le rouge étant celui avec le système conjugué le plus étendu, le disilaanthanthrène **49**. Cela permet néanmoins de moduler les coefficients d'absorptions, avec le plus fort coefficient, ici encore, pour le disilaanthanthrène **49** de  $64\,200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La modification des substituants exocycliques portés

par le silicium a également un faible impact sur l'absorption,  $\lambda_{\text{abs}} = 495 \text{ nm}$  et  $\epsilon = 25\,500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour **43** et  $\lambda_{\text{abs}} = 395 \text{ nm}$  et  $\epsilon = 28\,900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour **51** (Tableau 16).

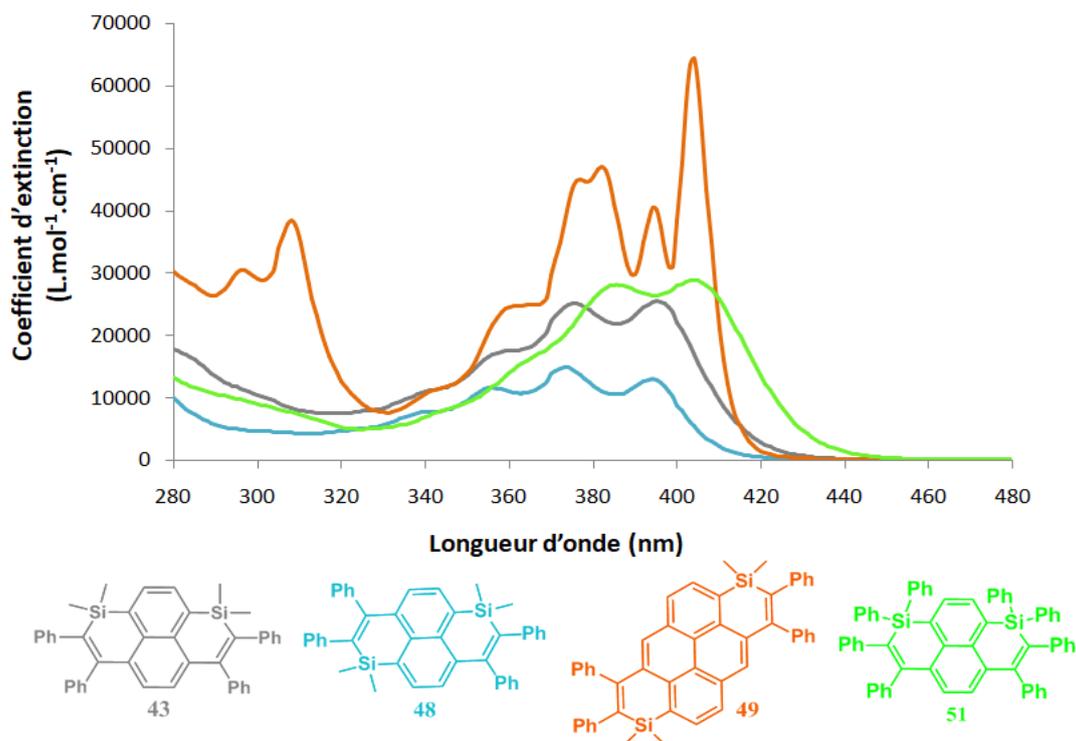


Figure 79: Spectre d'absorption des composés **43**, **48**, **49**, **51**

Les modifications de la plateforme ont un plus fort impact en émission dans le DCM (Figure 80). Tout d'abord plusieurs états vibroniques sont observables pour le disilaanthanthrène **49**, indiquant que ce composé est plus rigide que les composés pyréniques. Alors que les disilapyrènes **43** et **48** possèdent des longueurs d'émission maximums similaires, respectivement de 480 et 485 nm, le disilaanthanthrène **49** est déplacé vers le bleu ( $\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$ ). Le disilaanthanthrène **49** possède donc un déplacement de Stokes plus faible ( $\sigma(\mathbf{49}) = 1\,764 \text{ cm}^{-1}$ ) que les composés **43** ( $\sigma(\mathbf{43}) = 4\,483 \text{ cm}^{-1}$ ) et **48** ( $\sigma(\mathbf{48}) = 4\,634 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces tendances montrent que la plus grande rigidité du disilaanthanthrène **49**, provoque une plus faible réorganisation de cette espèce à l'état excité. Pour les modifications autour de l'atome de silicium, l'ajout de groupements phényles avec le disilapyrène **51** conduit à un déplacement bathochrome de 19 nm de la longueur d'émission maximum par rapport au disilapyrène **43**, avec les atomes de silicium portant des groupements méthyles ( $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{43}) = 480 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{51}) = 499 \text{ nm}$ ). Tous ces composés ont des rendements quantiques en solution modérés entre 2 et 25%.

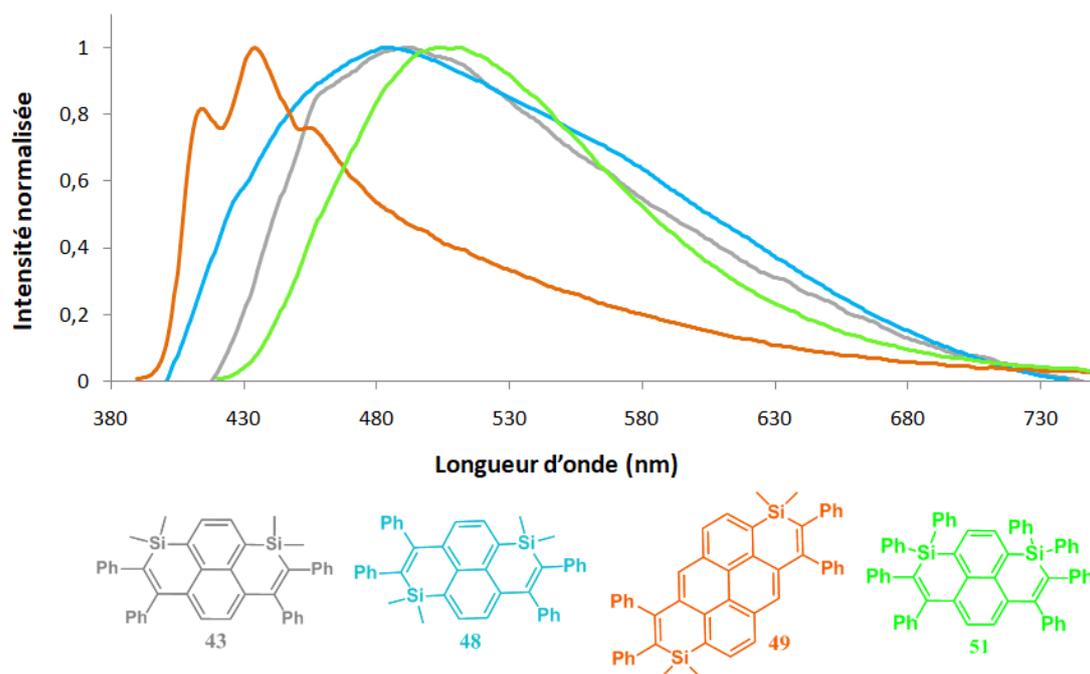


Figure 80: Spectres d'émission en solution normalisés des composés 43, 48, 49, 51

Ces composés sont également émissifs à l'état solide avec des comportements similaires à ceux observés en solution, à savoir un déplacement hypsochrome, toutefois moins marqué, pour le composé **49** ( $\lambda_{\max}(\mathbf{49}) = 437$  nm), par rapport aux composés pyréniques ( $\lambda_{\max} = 446$  nm pour **43** et **48**) (Figure 81). Pour la disiline **51** avec des groupements phényles exocycliques, l'émission est déplacée de 21 nm vers le rouge, avec une émission dans le vert ( $\lambda_{\max}(\mathbf{51}) = 467$  nm). Les rendements quantiques à l'état solide sont meilleurs qu'en solution ( $\phi = 19\text{-}35\%$ ) (Tableau 16). Ces composés possèdent donc eux aussi un comportement AIEE avec, à l'état solide, le gel des rotations des phényles périphériques, ce qui explique les meilleurs rendements quantiques mesurés à l'état solide.

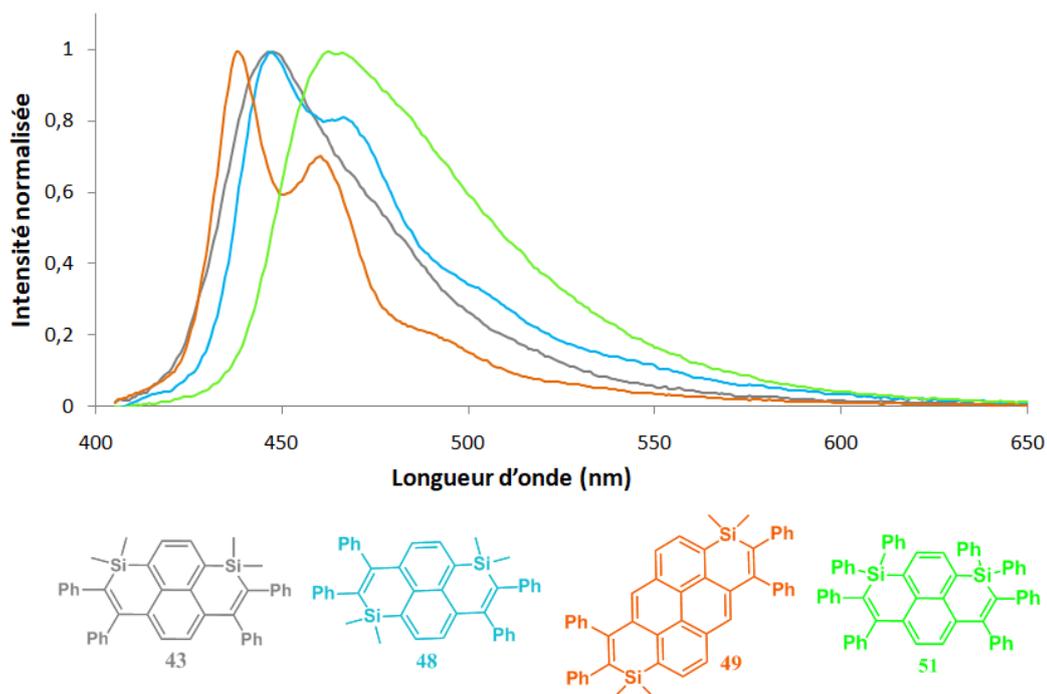


Figure 81: Spectres d'émission à l'état solide normalisés des composés 43, 48, 49, 51

La comparaison du diphosphapyrènum **20** avec la disilane **51**, montre que l'insertion d'atomes de silicium, par rapport aux phosphores, permet d'obtenir un déplacement hypsochrome en absorption et en émission ( $\lambda_{\text{abs}} = 420 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{em}} = 606 \text{ nm}$  pour **20**,  $\lambda_{\text{abs}} = 396 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$  pour **51**) (Figure 82). Le composé silylé **51** possède un déplacement de Stokes plus faible que le composé phosphoré **20** ( $\sigma(\mathbf{51}) = 4\,483 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sigma(\mathbf{20}) = 7\,443 \text{ cm}^{-1}$ ) mettant en exergue la plus grande flexibilité de la plateforme phosphorée dicationique avec une plus grande réorganisation dans l'état excité. Enfin, les rendements quantiques en solution et à l'état solide sont relativement proches pour les deux composés ( $\phi_{\text{liq}}(\mathbf{20}) = 19\%$ ,  $\phi_{\text{sol}}(\mathbf{20}) = 39\%$  et  $\phi_{\text{liq}}(\mathbf{51}) = 25\%$ ,  $\phi_{\text{sol}}(\mathbf{51}) = 35\%$ ) (Tableau 16).

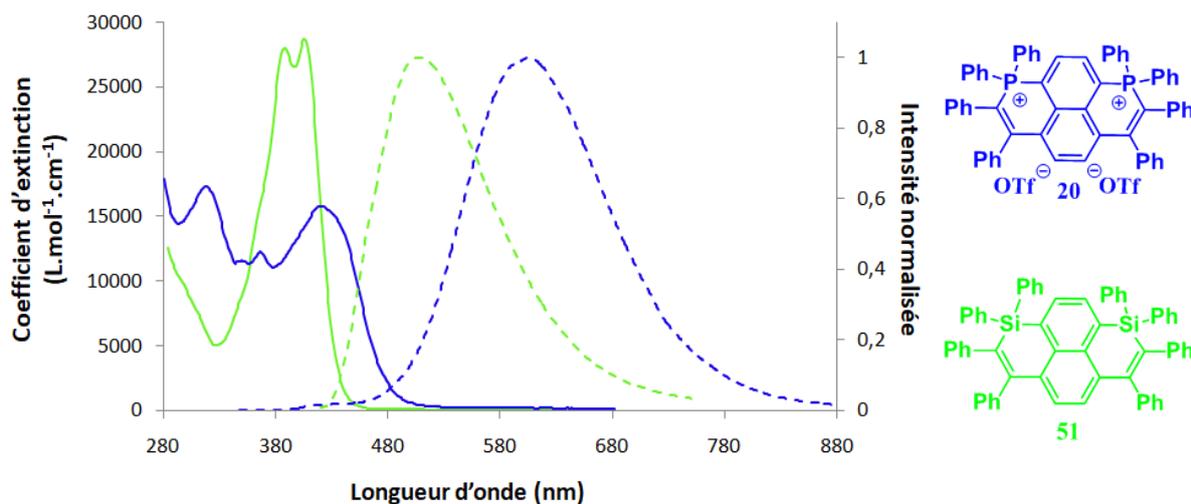


Figure 82: Spectres d'absorption et d'émission en solution normalisés des composés **20** et **51**

Tableau 16: Propriétés optiques des composés bisphosphoniums et des disilines

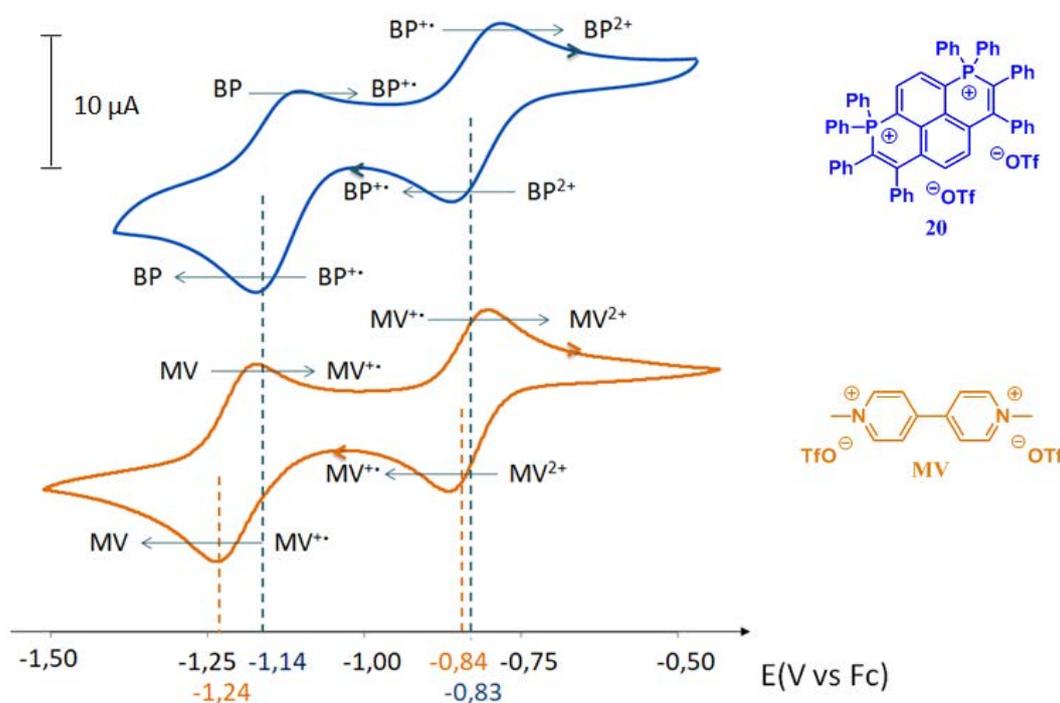
Composé	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{0-0}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em solide}}$ (nm) <sup>b</sup>	Déplacement de Stokes (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E_{\text{opt}}$ (eV)	$\xi_{\text{max}}$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Phi_{\text{x100}}$ liquide <sup>b</sup>	$\Phi_{\text{x100}}$ solide <sup>b</sup>
<b>20</b>	420	478	606	552	7400	2,60	15800	19	39
<b>21</b>	359	426	539	507	9300	2,71	15000	14	48
<b>30</b>	417	471	608	554	7600	2,63	23400	14	37
<b>31</b>	430	467	575	555	6200	2,66	55200	13	11
<b>32</b>	432	448	560	566	5600	2,77	19400	6	19
<b>33</b>	522	572	672	670	4700	2,17	19000	4	16
<b>36</b>	409	457	538	542	5900	2,71	13500	75	52
<b>37</b>	429	462	607	588	7300	2,69	11400	13	37
<b>38</b>	470	518	625	640	5700	2,40	8500	2	10
<b>43</b>	395	421	480	446	4500	2,95	25500	6	19
<b>48</b>	396	410	485	446	4600	3,03	14900	2	29
<b>49</b>	404	408	435	437	1800	3,04	64200	10	27
<b>51</b>	404	434	499	467	4700	2,86	28900	25	35

<sup>a</sup> Mesuré dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 10<sup>-5</sup>M. <sup>b</sup> Mesuré dans une sphère d'intégration calibrée

## B. Propriétés redox

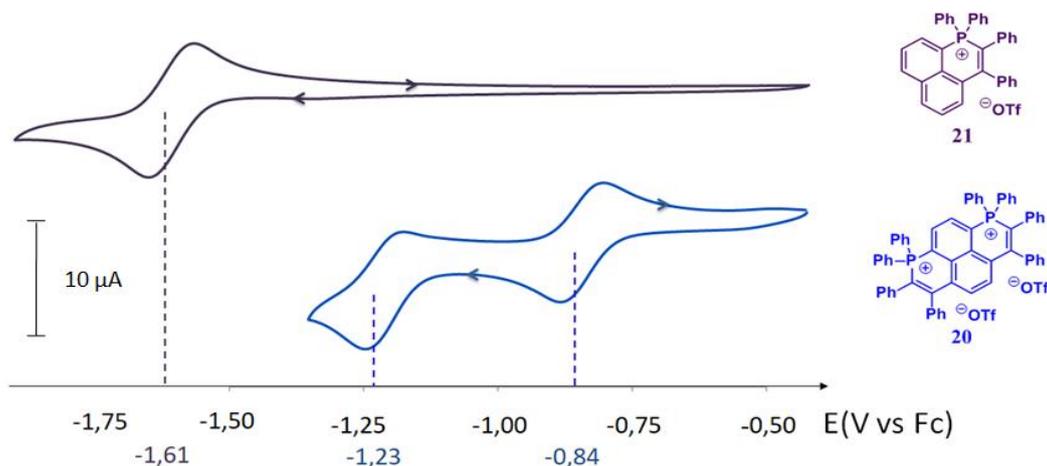
Les propriétés électrochimiques de tous les bisphosphoniums ont été mesurées dans le DCM à une concentration de  $10^{-3}\text{M}$ , avec  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $0,2\text{M}$ ) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les valeurs reportées sont mesurées par rapport au ferrocène ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).

Les propriétés électrochimiques du 1,8-diphosphapyrènum **20** ont tout d'abord été comparées à celles du méthyl-viologène (MV). Le MV n'étant pas suffisamment soluble dans le DCM pour réaliser la mesure, les propriétés redox des deux composés ont été mesurées dans l'acétonitrile (**Figure 83**). Le 1,8-diphosphapyrènum **20** possède deux vagues réversibles en réduction et avec de faibles potentiels à  $-0,83\text{ V}$  vs Fc et  $-1,14\text{ V}$  vs Fc. Ces deux vagues en réduction ont été mesurés à différentes vitesses de balayage, de  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $1000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , et montrent une réversibilité pour chacune des vitesses appliquées. Il possède donc des propriétés comparables au MV qui possède deux vagues réversibles en réduction avec des potentiels d'environ  $-0,84\text{ V}$  vs Fc et  $-1,24\text{ V}$  vs Fc.



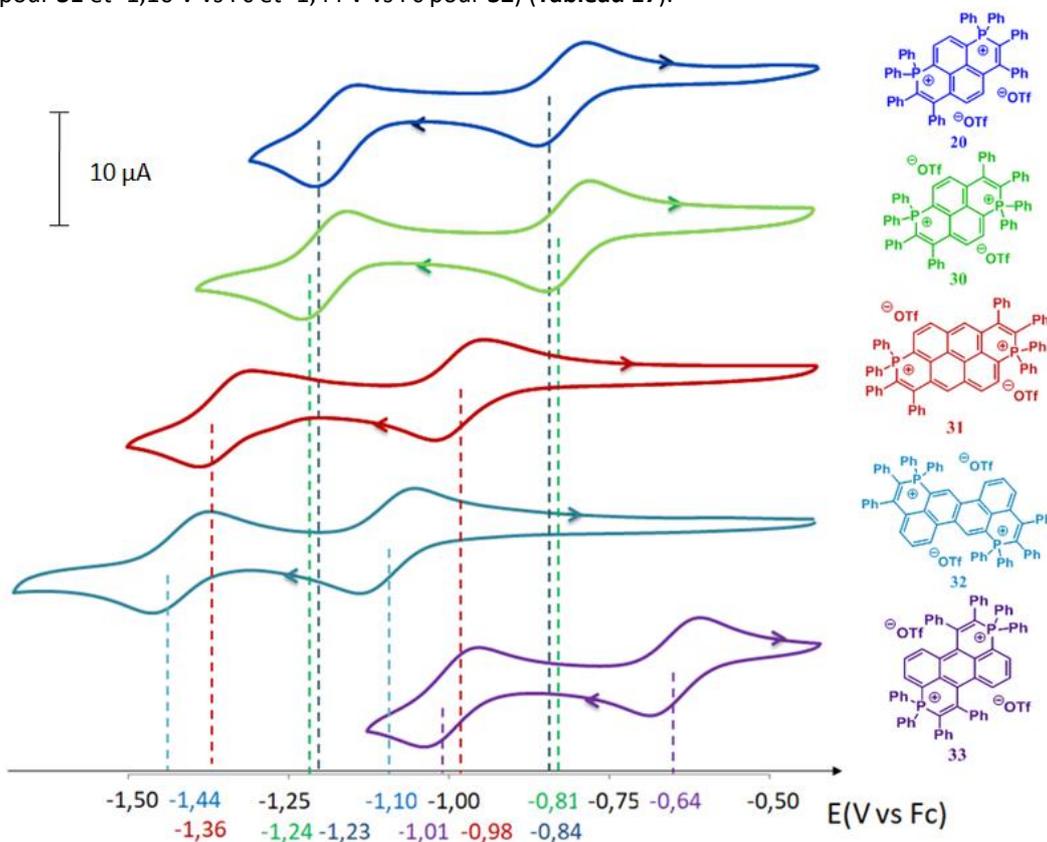
**Figure 83: Voltampérométrie cyclique du 1,8-diphosphapyrènum **20** et du méthyl-viologène (mesurés dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  à une concentration de  $10^{-3}\text{M}$ , avec  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $0,2\text{M}$ ) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )**

En comparaison avec le monophosphonium **21**, l'ajout d'un cycle phosphoré cationique supplémentaire permet l'obtention d'une seconde vague en réduction (**Figure 84**). Les potentiels en réduction, ici mesurés dans le dichlorométhane, sont beaucoup plus faibles pour le 1,8-diphosphapyrènum **20** ( $-0,84\text{ V}$  vs Fc et  $-1,23\text{ V}$  vs Fc) que pour le monophosphonium **21** qui possède une seule vague en réduction ( $-1,61\text{ V}$  vs Fc) (**Tableau 17**). Cela met en évidence la présence d'une conjugaison entre les deux cycles cationiques phosphorés et valide la stratégie d'insérer deux atomes de phosphore cationiques afin de préparer des composés possédant plusieurs états redox stables.



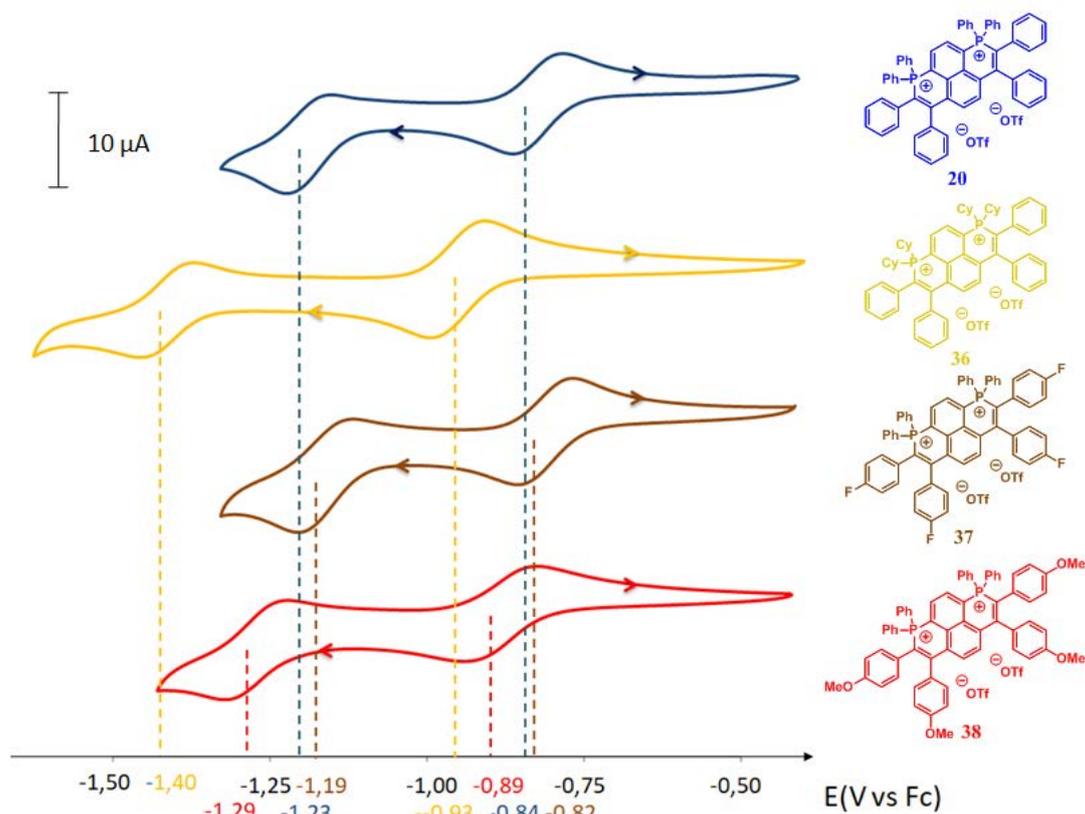
**Figure 84:** Voltampérométries cycliques du 1,8-diphosphapyrènum **20** et du phosphaphénalènum **21** (mesurés dans le DCM à une concentration de  $10^{-3}M$ , avec  $Bu_4NPF_6$  (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Tous les bisphosphoniums présentent deux vagues réversibles en réduction et à de faibles potentiels (Figure 85). Ici encore, la position du phosphore au sein de la structure pyrénique n'a qu'un très faible impact sur les potentiels de réductions (-0,84 V vs Fc et -1,23 V vs Fc pour **20** -0,81 V vs Fc et -1,24 V vs Fc pour **30**). Toutefois, la modification du système  $\pi$ -conjugué de ces composés permet de modifier les potentiels des deux vagues de réductions. Ainsi, le diphosphapérylènum **33** possède deux vagues de réductions à de plus faibles potentiels autour de -0,64 V et -1,01 V. En ce qui concerne le diphosphaanthanthrènum **31** et le dibenzochrysènum **32**, ces composés possèdent des potentiels de réduction plus élevés (-0,98 V vs Fc et -1,36 V vs Fc pour **31** et -1,10 V vs Fc et -1,44 V vs Fc pour **32**) (Tableau 17).



**Figure 85:** Voltampérométries cycliques des bisphosphoniums **20**, **30**, **31**, **32**, **33** (mesurés dans le DCM à une concentration de  $10^{-3}M$ , avec  $Bu_4NPF_6$  (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Pour les composés latéralement modifiés, ici encore le composé fluoré **37** possède des potentiels similaires à ceux du pyrènum **20** -0,82 V vs Fc et -1,19 V vs Fc (**Figure 86**). Comme attendu, le pyrènum **38** avec les groupements donneurs (-OMe) et **36** avec les groupements cyclohexyles possèdent quant à eux des vagues de réductions légèrement plus faibles, de l'ordre de -0,89 V vs Fc et -1,29 V vs Fc pour **38** et de -0,93 V vs Fc et -1,40 vs Fc pour **36**. L'ajout de groupements donneurs enrichit électroniquement ces structures ce qui a pour effet de diminuer les potentiels de réductions.



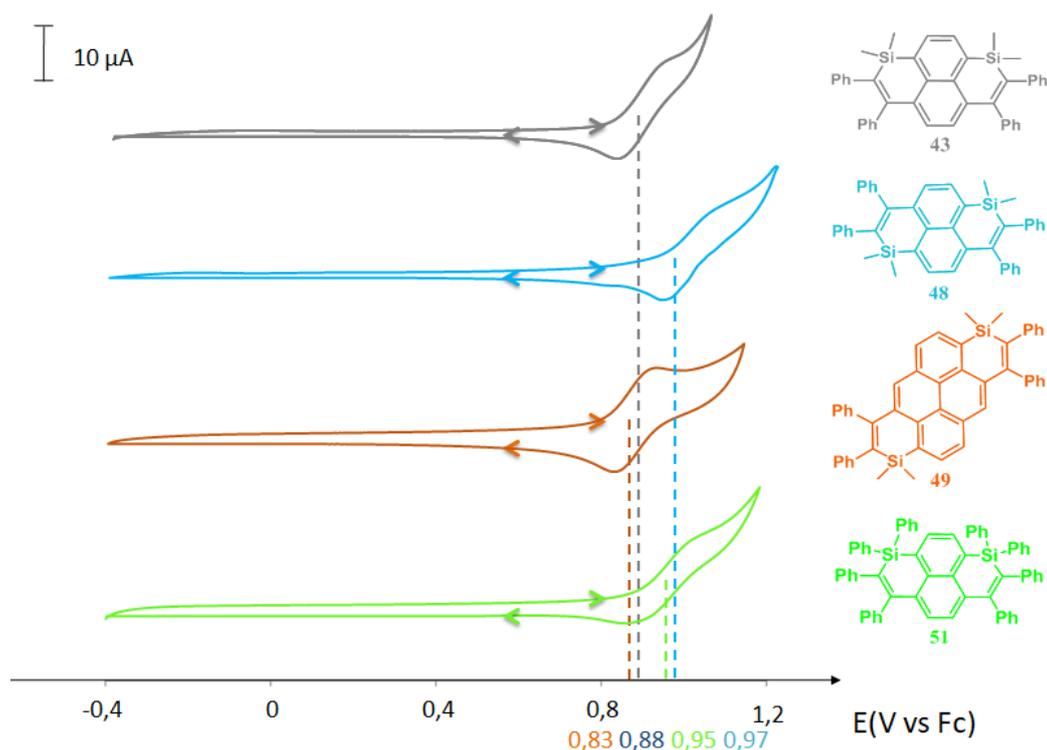
**Figure 86: Voltampérométries cycliques des bisphosphoniums 20, 36, 37, 38** (mesurés dans le DCM à une concentration de  $10^{-3}M$ , avec  $Bu_4NPF_6$  (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

**Tableau 17. Propriétés électrochimiques des bisphosphoniums (V vs Fc)**

Composé	$E_1^{\text{red}}$ (V)	$E_2^{\text{red}}$ (V)	$E^{\text{red}}_{\text{seuil}}$ (V)	BV (eV)
<b>20</b>	-0,84	-1,23	-0,79	-4,01
<b>21</b>	-1,61	-	-1,53	-3,27
<b>30</b>	-0,81	-1,24	-0,75	-4,05
<b>31</b>	-0,98	-1,36	-0,91	-3,89
<b>32</b>	-1,10	-1,44	-1,04	-3,76
<b>33</b>	-0,64	-1,01	-0,60	-4,20
<b>36</b>	-0,93	-1,40	-0,87	-3,93
<b>37</b>	-0,82	-1,18	-0,77	-4,03
<b>38</b>	-0,89	-1,29	-0,82	-3,98

<sup>a</sup>Calculé à partir du potentiel seuil de réduction ( $BV = -(E^{\text{red}}_{\text{seuil}} + 4,80)$ ).

En ce qui concerne les composés silylés, tous ces composés possèdent une vague quasi-réversible en oxydation alors que la réduction n'est pas observée dans le dichlorométhane (**Figure 87**). Le changement de position de l'atome de silicium permet de légèrement moduler les potentiels d'oxydation avec un potentiel de +0,88 V vs Fc pour **43** contre +0,97 V vs Fc pour **48**. La modification du système  $\pi$ -conjugué a une faible influence sur les potentiels d'oxydation. L'allongement du système  $\pi$ -conjugué avec le disilaanthanthrène **49** permet d'obtenir le potentiel le plus faible autour de +0,83 V vs Fc. Enfin la présence de groupements méthyles sur le silicium avec le 1,8-disilapyrène **43** plutôt que de groupements phényles avec le 1,8-disilapyrène **51**, permet d'enrichir la structure avec un potentiel d'oxydation plus bas pour **43** ( $E_{\text{ox}}(\mathbf{43}) = +0,88 \text{ V vs Fc}$ ) que pour **51** ( $E_{\text{ox}}(\mathbf{51}) = +0,95 \text{ V vs Fc}$ ) (**Tableau 18**).



**Figure 87:** Voltampérométries cycliques des disilines **43**, **48**, **49** et **51** (mesurés dans le DCM à une concentration de  $10^{-3} \text{ M}$ , avec  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ )

Pour conclure, l'insertion d'atomes de siliciums, comparée aux atomes de phosphore, permet d'enrichir électroniquement ces structures avec la présence d'une vague quasi-réversible en oxydation pour les systèmes silylés alors que tous les bisphosphoniums possèdent deux vagues réversibles en réduction.

**Tableau 18. Propriétés électrochimiques des disilines**

Composé	$E^{\text{ox}}$ (V)	$E^{\text{ox}}_{\text{seuil}}$ (V)	HO (eV)
<b>43</b>	0,88	0,77	-5,57
<b>48</b>	0,97	0,84	-5,64
<b>49</b>	0,83	0,72	-5,52
<b>51</b>	0,95	0,83	-5,63

<sup>a</sup>Calculé à partir du potentiel seuil d'oxydation ( $\text{HO} = -(E^{\text{ox}}_{\text{seuil}} + 4,80)$ ).

## C. Calculs théoriques

### 1. Calculs DFT

Dans cette partie, les calculs théoriques ont été effectués par Denis Jacquemin (Université de Nantes, CEISAM) et Boris Le Guennic (Université de Rennes 1, ISCR). Les calculs théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus.

La figure 88 illustre l'augmentation et la diminution, du bleu au rouge, des densités électroniques des bisphosphoniums structuralement modifiés lors de la photoabsorption, calculées avec M06-2X, 6-311+G(2d,p). Tout d'abord, les calculs TD-DFT montrent que tous les composés possèdent des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et sont en accord avec les mesures optiques et électrochimiques obtenues. Tous ces bisphosphoniums ont des modèles de densités similaires. En ce qui concerne les composés avec des modifications de l'endosquelette, le pérylénium **33** possède une particularité. En effet, les atomes de phosphores, ne sont pas impliqués dans les orbitales moléculaires frontières au contraire du pyrénium et des autres bisphosphoniums, probablement en raison de sa structure non planaire. Cette particularité permet d'expliquer les propriétés optoélectroniques uniques de ce composé. Pour les modifications de l'exosquelette, la présence d'un faible transfert de charge avec le composé **38** portant des groupements  $-OMe$  engendre une perte de la densité électronique et le déplacement bathochrome en absorption et en émission.

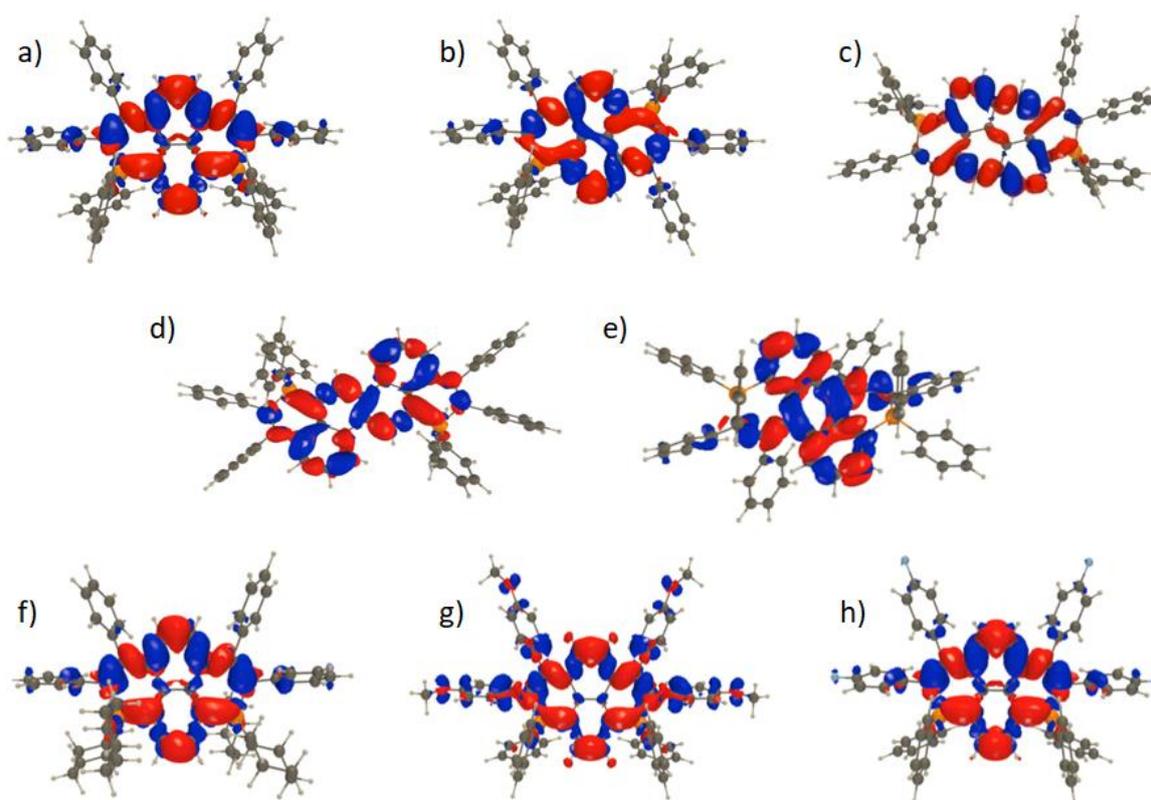
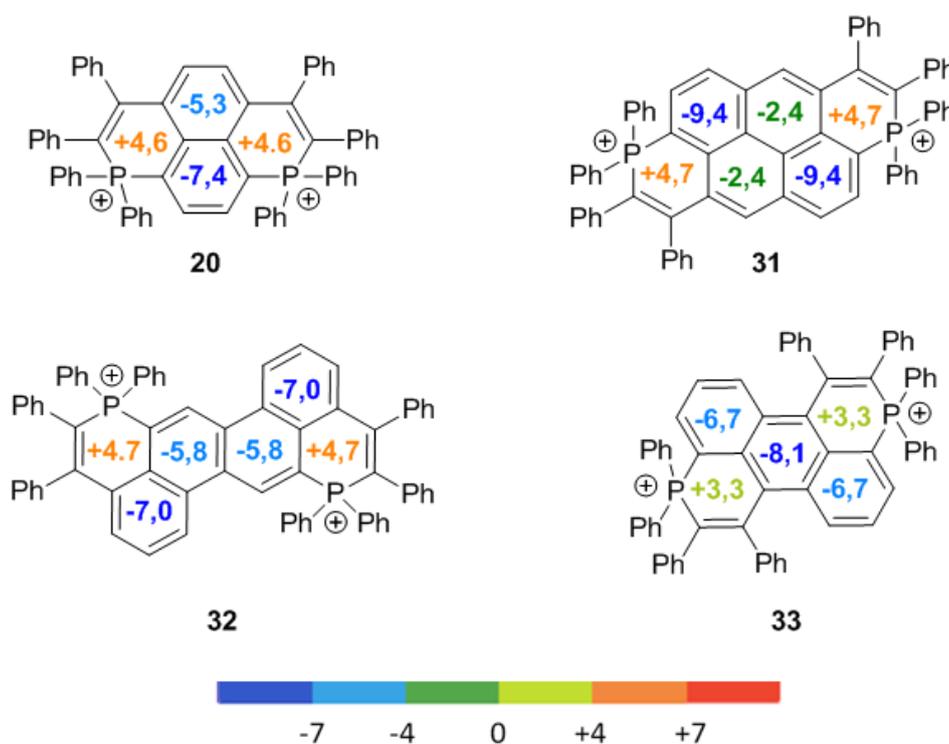


Figure 88: Différences de densité obtenues pour les composés 20 (a), 30 (b), 31 (c), 32 (d), 33 (e), 36 (f), 37 (g), 38 (h) (Un seuil de contour de  $8.10^{-4}$  a été utilisé)

## 2. Aromaticité

L'aromaticité des bisphosphoniums a été évaluée par le calcul des NICS(0) (GIAO-B3LYP/6-311++G(d,p)). Pour le pyrènum **20**, l'anthanthrènum **31** et le dibenzochrysènum **32**, les cycles à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore sont faiblement anti-aromatiques avec des valeurs de NICS(0) comprises entre +4,6 et +4,7 ppm (**Figure 89**). Pour le pérylènum **33**, le cycle phosphoré est non aromatique avec une valeur de NICS(0) de +3,3 ppm. Ces résultats corrént avec les calculs DFT puisque le pérylènum **33** est le seul composé pour lequel les orbitales frontières ne font pas intervenir l'atome de phosphore alors que pour les autres structures, une hyperconjugaison négative provoque leur anti-aromaticité. Pour les composés **20**, **32** et **33**, les cycles à 6 chaînons constituant les motifs naphthalène, anthracène et chrysène sont aromatiques avec des NICS(0) compris entre -5,3 et -8,1 ppm, en accord avec la règle du sextet de Clar<sup>19</sup>. Pour l'anthanthrènum **31**, le motif pyrène possède deux cycles fortement aromatiques de -9,4 ppm et deux cycles non-aromatiques à -2,4 ppm.



**Figure 89:** NICS(0) pour les composés **20**, **31**, **32**, **33** (Valeurs en ppm)

Les valeurs de NICS(0) ont également été calculées pour l'espèce neutre obtenue après double réduction du pyrènum **20** (**Figure 90**). Ainsi, cette double réduction entraîne une augmentation de l'aromaticité pour les cycles phosphorés avec des valeurs de NICS(0) de -2,6 ppm. Cette valeur est cohérente avec la formation d'une  $\sigma^4, \lambda^5$ -phosphinine même si cette espèce n'a pas pu être isolée. Au contraire, cela a pour effet de diminuer l'aromaticité des cycles du motif naphthalène avec des valeurs comprises entre +1,0 et +3,9 ppm.

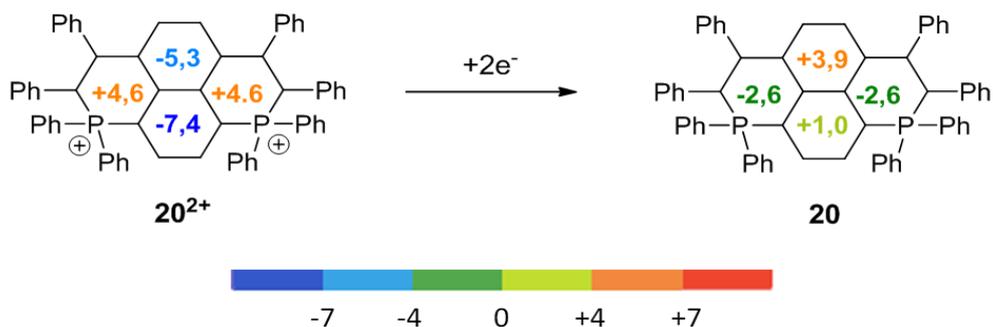
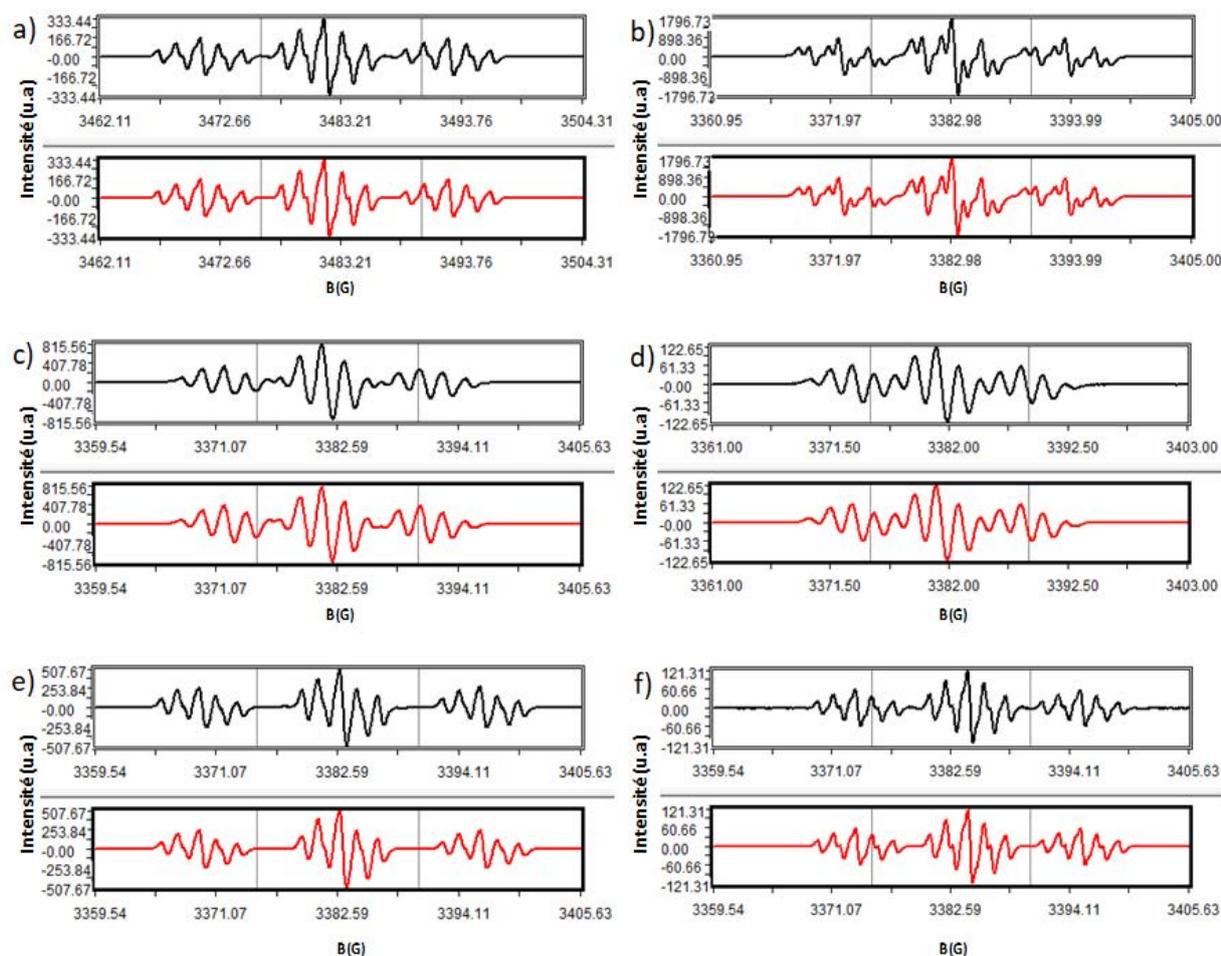


Figure 90: NICS(0) pour le composé **20** et sa forme neutre obtenue par double réduction (Valeurs en ppm)

## V. Spectres RPE

Afin de caractériser les espèces cationiques radicalaires, les spectres RPE pour les composés **20**, **30**, **31**, **33**, **36** et **37** ont été mesurés. Pour cela, 5 mg de bisphosphonium sont dissout dans 5 mL de DCM sec et dégazé sous atmosphère inerte. Ensuite, 40 mg de poudre zinc ont été utilisés avec les composés **20**, **30**, **33** et **37** et 40 mg de sodium pour les bisphosphoniums **31** et **36**. Après 3h d'agitation, le mélange devient bleu. Celui-ci est filtré avec une seringue PTFE de 0,45  $\mu\text{m}$  et la solution transférée dans un tube RPE.

Tout d'abord, la réduction du dibenzochrysènum **32** mène à un radical instable qui n'a pas pu être caractérisé en RPE. Pour les autres composés, les spectres obtenus expérimentalement sont représentés en noir et les spectres simulés avec eprwmsim en rouge (**Figure 91**). Tous ces bisphosphoniums ont des facteurs G compris entre 2,0032 et 2,0034, valeurs caractéristiques de radicaux purement organiques. La seconde information qui peut être extraite de ces spectres, sont les valeurs des couplages hyperfins. Tous ces composés ont un plus grand couplage compris entre 7,45 et 13,34 dû à la présence des 2 atomes de phosphore équivalents. Ensuite, ces espèces ont des couplages plus faibles, deux pour les composés **30**, **31**, **36** et **37** et trois pour les composés **32** et **33** entre 0,39 et 2,71 correspondants aux protons présents sur les plateformes pyréniques, anthanthrénique et pérylénique. Ces résultats signifient donc que les radicaux sont complètement délocalisés sur ces plateformes, et ils ne sont pas délocalisés sur les phényles latéraux.



**Figure 91:** Spectres RPE des composés **20** (a), **30** (b), **31** (c), **33** (d), **36** (e), **37** (f) spectres obtenus en noir et spectres simulés en rouge

La densité de spin, sur les différentes plateformes, a été calculée avec la même méthode (**Figure 92**). Sur tous les bisphosphoniums, le radical est fortement délocalisé sur la plateforme, sans contribution significative des groupements phényles périphériques ce qui est en accord avec les observations réalisées en RPE. Il est intéressant de noter que les deux atomes de carbone centraux pour **20** et **30** présentent un excès de spin opposé, alors que le radical n'est délocalisé que sur le contour du bisphosphonium **31**. Encore une fois, cette tendance n'est pas observée pour le composé **33**, ce qui confirme les spécificités de cette structure.

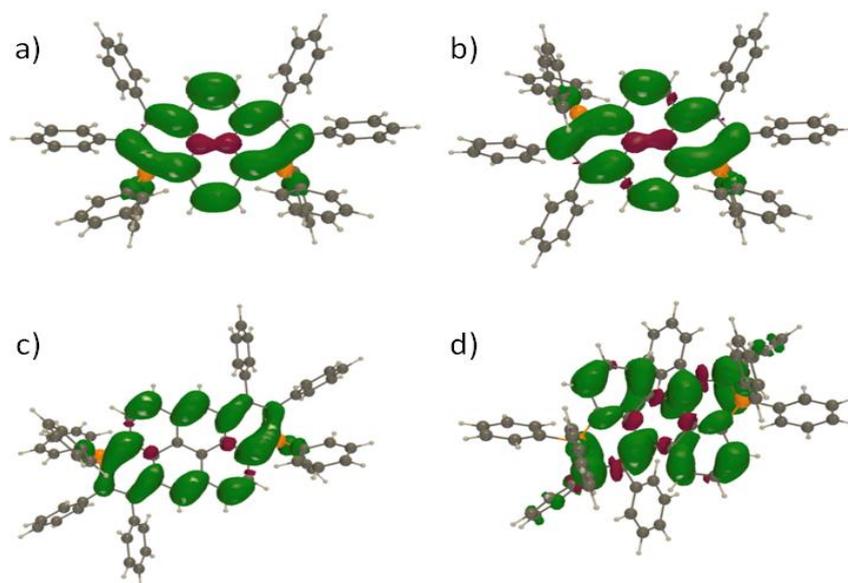


Figure 92: Représentation des densités de spin pour les espèces radicalaires des composés 20 (a), 30 (b), 31 (c), 33 (d)

## VI. Etude spectroélectrochimique

Puisque tous ces composés possèdent deux vagues réversibles en réduction, leurs propriétés spectroélectrochimiques ont été étudiées avec le Dr A. Vacher, Ingénieur de Recherche au sein de l'ISCR. La réduction électrochimique de ces espèces a été réalisée dans le dichlorométhane à une concentration de  $5.10^{-4}M$ . En absorption, pour le composé **20**, la première réduction provoque un fort déplacement bathochrome avec la formation de bandes à 630, 712, 868 et 972 nm, soit un déplacement bathochrome allant jusqu'à 536 nm (**Figure 93**). Ce phénomène est similaire à celui observé pour le MV et est caractéristique de la formation de l'espèce cationique radicalaire avec un radical délocalisé sur toute la plateforme  $\pi$ -conjuguée. La seconde réduction conduit quant à elle, à la diminution puis à la disparition de ces bandes avec toutefois une augmentation d'une bande à 524 nm. L'apparition de cette nouvelle bande, avec un déplacement bathochrome de 88 nm par rapport à l'espèce dicationique, met en évidence la formation de l'espèce neutre.

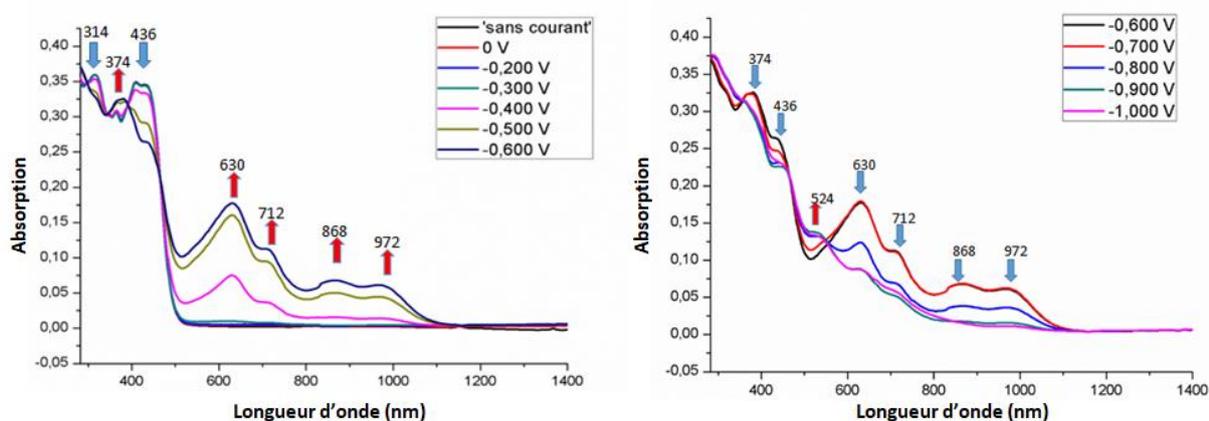
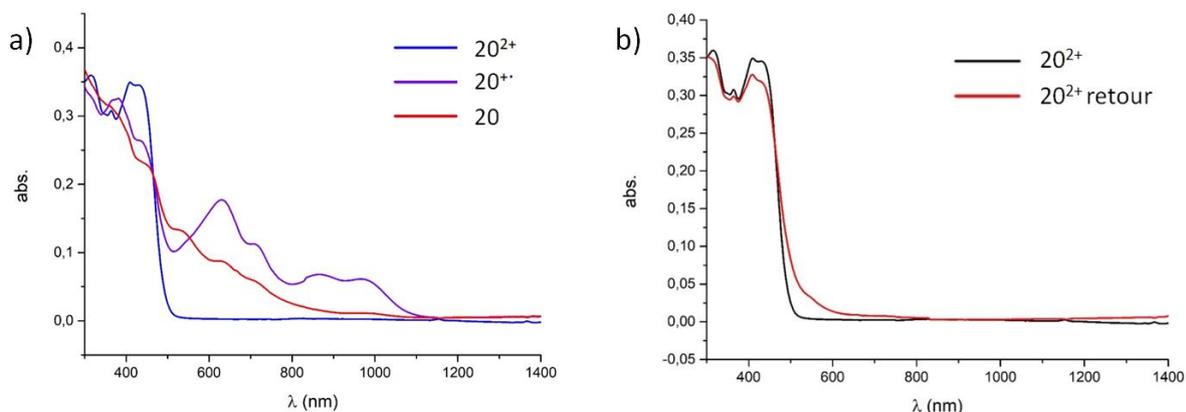


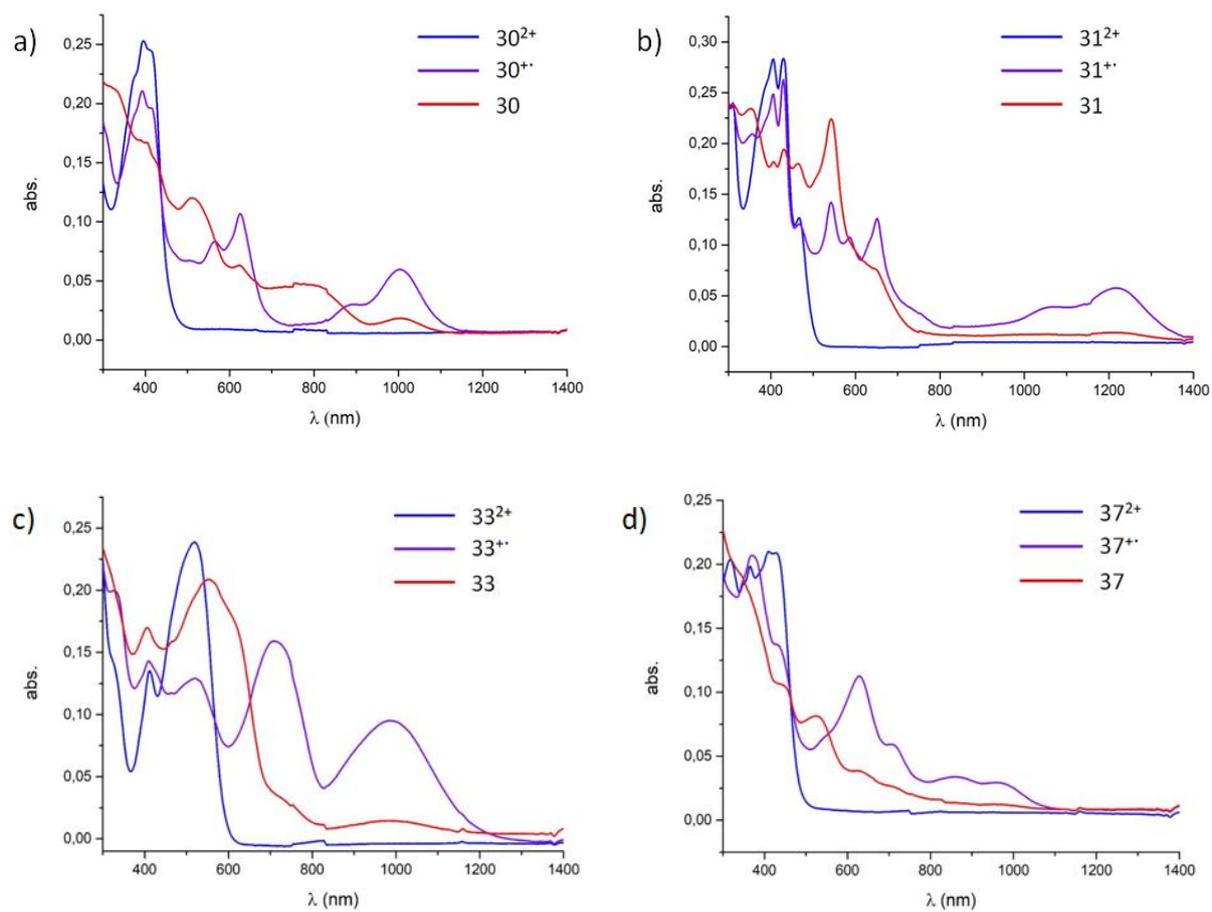
Figure 93: Spectre d'absorption du composé au cours de la première réduction (gauche) et au cours de la seconde réduction (droite)

Ce phénomène est réversible comme illustré avec la **Figure 94, b)**. Ce spectre représente le retour en oxydation à un potentiel de + 0,3 V vs SCE. Ainsi après avoir réalisé la double réduction, l'application d'un potentiel positif permet de récupérer l'espèce initiale. Cette réversibilité montre la bonne stabilité des espèces radicalaires et neutres ainsi formée lors des réductions successives.



**Figure 94: Spectres d'absorption du composé 20 en fonction des différents états redox  $BP^{2+}$  (Bleu),  $BP^{+\cdot}$  (Violet), BP (Rouge)(a) Spectre d'absorption du composé 20 et le retour en oxydation (b)**

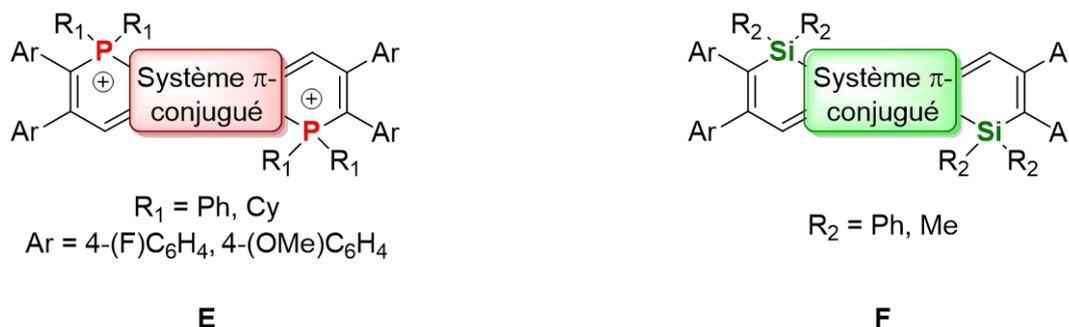
Pour les composés **32** et **38**, l'espèce radicalaire formée n'est pas stable et ne permet donc pas de réaliser la mesure de spectro-électrochimie. En ce qui concerne les bisphosphoniums **30**, **31**, **33**, **36** et **37**, la même tendance que pour le composé **20** est observée (**Figure 95**). La première réduction entraîne la formation de l'espèce radicalaire délocalisée sur toute la plateforme  $\pi$ -conjuguée avec l'apparition de bandes dans le rouge et le proche infrarouge tandis que la seconde réduction entraîne la formation de bandes possédant un effet bathochrome moins marqué, caractéristique de la formation de l'espèce neutre.



**Figure 95: Spectres d'absorption des composés 30 (a), 31 (b), 33 (c), 36 (d) en fonction des différents états redox  $BP^{2+}$  (Bleu),  $BP^{+\bullet}$  (Violet), BP (Rouge)**

## VII. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, deux familles complètes d'HAPs ont été synthétisées : une famille de bisphosphoniums **E** et une famille de disilines **F** (Figure 96).



**Figure 96 : Bisphosphoniums et disilines synthétisés dans ce chapitre**

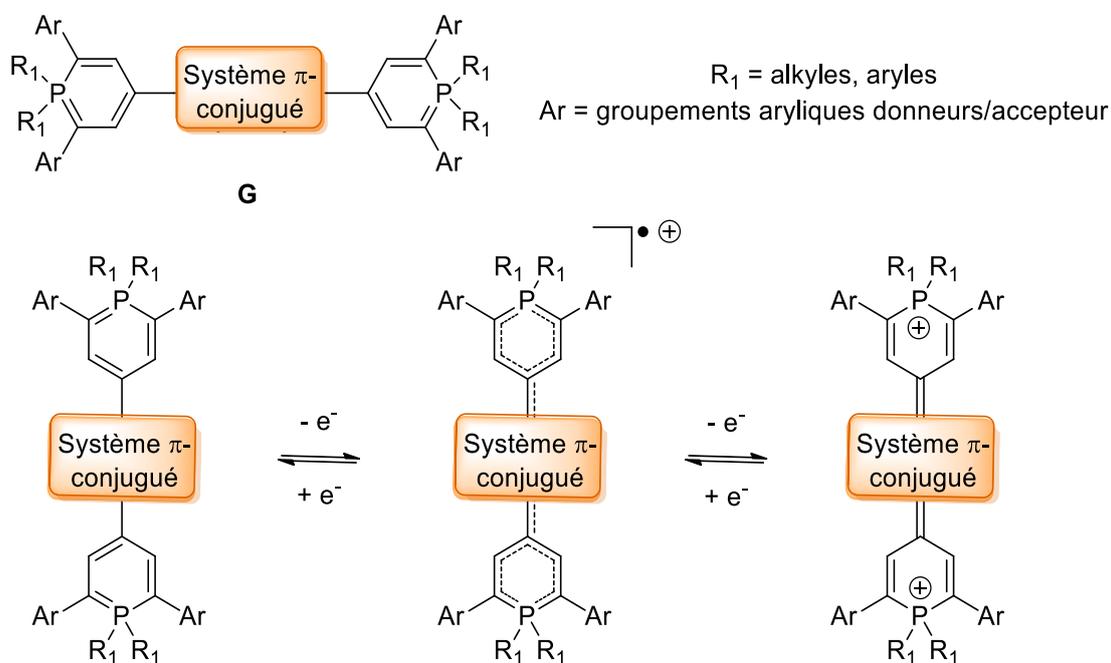
La famille de bisphosphoniums **E**  $\pi$ -conjugués a pu être synthétisée par une méthode de cyclisation radicalaire au cuivre (II) en présence d'un alcyne. Ces composés ont pu être diversifiés en utilisant différentes plateformes  $\pi$ -conjuguées, permettant d'obtenir des structures de type pyrènum, anthanthrènum, dibenzochrysènum et pérylènum. L'élongation du système  $\pi$ -conjugué a un faible impact sur les propriétés optiques et redox alors que la torsion de ces systèmes impacte plus fortement ces propriétés, comme illustré par le pérylènum **33** plus fortement distordu. Des modifications périphériques ont également pu être réalisées en modifiant les groupements portés par l'alcyne, par ajout de groupements donneurs (-OMe) et accepteurs (-F). Il est également possible de modifier l'environnement du phosphore en utilisant des phosphines différentes, avec des groupements cyclohexyles ou phényles. Toutes ces réactions fonctionnent avec de bons rendements compris entre 65 et 91%.

Ce type de composés, peu décrit dans la littérature, se trouve être intéressant pour leurs propriétés électrochimiques. En effet, ils possèdent tous deux vagues réversibles en réduction et avec de faibles potentiels compris entre -0,64 V vs Fc et -1,44 V vs Fc. A l'image du méthyle-viologène (MV), ceux-ci possèdent donc 3 états redox stables. Afin d'avoir une meilleure compréhension de ces systèmes, les spectres RPE (Résonance Paramagnétique Nucléaire) ont été enregistrés et les constantes de couplages montrent que ces radicaux organiques sont délocalisés sur toute la plateforme  $\pi$ -conjugué. Les propriétés spectro-électrochimiques de ces composés ont également été mesurées. En particulier, la présence d'un radical cation absorbant dans le visible et le proche IR a été observée. La tendance est similaire à celle observée pour le MV. De plus ces composés sont émissifs, ce qui offre une propriété modulable supplémentaire par rapport au MV. En émission, des résultats préliminaires ont montré que la réduction mène à une extinction de l'émission. Ces composés apparaissent donc intéressants pour une future insertion dans un dispositif électro(fluoro)chromique.

Les analogues silylés ont été synthétisés à l'aide d'une méthode catalytique au ruthénium utilisée sur différentes plateformes silylés permettant d'obtenir des composés type pyrène et anthanthrène. L'environnement autour du silicium a aussi été modifié avec soit des groupements phényles soit des groupements méthyles. Les structures cristallographiques montrent que ces composés sont plans. En ce qui concerne les propriétés optiques, l'insertion d'un atome de silicium

par rapport au phosphore permet d'obtenir un déplacement hypsochrome en absorption ( $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{20}) = 420 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{51}) = 404 \text{ nm}$ ) et en émission ( $\lambda_{\text{em}}(\mathbf{20}) = 620 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{em}}(\mathbf{51}) = 499 \text{ nm}$ ). Ces composés possèdent un effet AIEE avec des rendements quantiques en solution entre 2% et 25% et de meilleurs rendements quantiques à l'état solide entre 19% et 35%. Dues à leurs bonnes propriétés optiques et à leur bonne stabilité thermique, ces composés sont de bons candidats pour une insertion dans une OLED (La réalisation du dispositif a été suspendue à cause de la COVID-19).

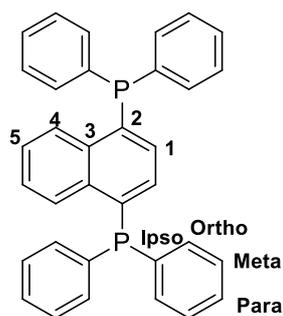
En perspective, l'un des bisphosponiums pourra être inséré dans un dispositif électro-(fluoro)chromique. Il sera également intéressant de synthétiser des composés phosphorés électroniquement riches possédant deux vagues réversibles en oxydation. Par analogie avec les bisphosponiums dont la forme réduite est à priori une bis- $\lambda^5$ -phosphinine, ces composés seraient constitués de deux  $\lambda^5$ -phosphinines (**Figure 97**, Composé **G**). Des modifications similaires à celles opérées sur les bisphosponiums et les disilines pourront être réalisées, à savoir des modifications du système  $\pi$ -conjugué, des modifications périphériques ainsi que des modifications autour de l'atome de phosphore pourront être réalisés.



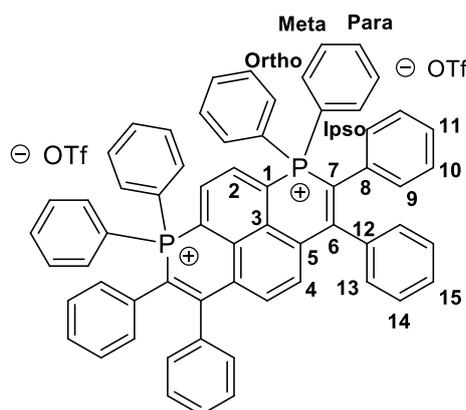
**Figure 97 : Perspectives de synthèse**

## VIII. Partie expérimentale

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 basic alumina (Aldrich, Type 5016A, 150 mesh, 58 Å) or silica gel (Merck Geduran 60, 0.063-0.200 mm).  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were recorded on Bruker AV III 400 MHz NMR spectrometers equipped with BBFO probeheads. Assignment of H and C atoms is based on COSY, NOESY, edited-HSQC and HMBC experiments. For products **2-6**, special  $^{31}\text{P}$  decoupled experiments ( $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ ,  $\{^{31}\text{P}-^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ ,  $\{^{31}\text{P}\}$ -HSQC, HMBC, COSY, NOESY) were performed on a Bruker Av III HD 500 MHz fitted with a triple inverse probehead ( $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -X). These  $^{31}\text{P}$  decoupled experiments have been performed using the PRISM core facility (Biogenouest©, UMS Biosit, Université de Rennes 1- Campus de Villejean- 35043 RENNES Cedex, FRANCE).  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) using residual solvent signal as reference. High-resolution mass spectra were obtained on a Varian MAT 311 or ZabSpec TOF Micromass instrument at Scanmat (UMS 2001). UV-Visible spectra were recorded at room temperature on a VARIAN Cary 5000 spectrophotometer. The UV-Vis emission and excitation spectra measurements were recorded on a FL 920 Edimburgh Instrument equipped with a Hamamatsu R5509-73 photomultiplier for the NIR domain (300-1700 nm) and corrected for the response of the photomultiplier. The absolute quantum yields (AQYs) were measured with aC9920-03 Hamamatusystem equipped with a 150 W xenon lamp, a monochromator, an integrating sphere. The electrochemical studies were carried out under argon using an Eco ChemieAutolab PGSTAT 30 potentiostat for cyclic voltammetry with the three-electrode configuration: the working electrode was a platinum disk, the reference electrode was a saturated calomel electrode and the counter-electrode a platinum wire. All potential were internally referenced to the ferrocene/ferrocenium couple. For the measurements, concentrations of  $10^{-3}$  M of the electroactive species were used in freshly distilled and degassed dichloromethane and 0.2 M tetrabutylammoniumhexafluorophosphate. The spectroelectrochemical setup was performed in DCM,  $-\text{[NBu}_4\text{][PF}_6\text{]} 0.2$  M using a Pt grid as the working electrode, a Pt wire as the counter electrode and SCE reference electrode. A Shimatzu 3600 spectrophotometer was employed to record the UV-vis-NIR spectra. The EPR measurements were performed on a Bruker ESP-300E X-band spectrometer. 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  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . 1,6-di-(diphenylphosphine oxide)-pyrene<sup>20</sup>, 1,6-di-(diphenylphosphine)-pyrene<sup>21</sup>, 1,8-dibromoanthracene<sup>22</sup>,  $\text{MV[OTf]}_2$ <sup>23</sup>, were prepared according to the literature.

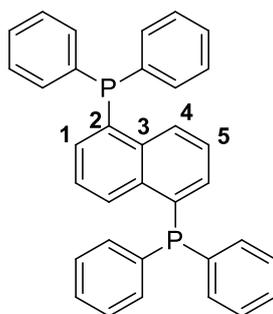
**Compound 19 :**

**(General method A).** 1,4-Dibromonaphtalene (1.0 g, 3.5 mmol, 1 eq) was degassed under argon and dissolved in 50 ml of dry Et<sub>2</sub>O. Then, the mixture was cooled to -78°C and nBuLi (4.6 mL, 10.5 mmol, 3 eq) was added dropwise. After 30 min at -78 °C, the reaction was allowed to warm up to room temperature (RT). After 30 min the reaction was cooled to -78°C and PPh<sub>2</sub>Cl (3.1 g, 14.0 mmol, 4 eq) was added dropwise and stirred at -78°C for 30 min and then at RT overnight. Then the organic phase was extracted with water, dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent evaporated. The product was purified through silica gel column chromatography (DCM/C<sub>7</sub> :8/2). A white powder was obtained. (543 mg, η = 31%). NMR data fit with previously reported procedure.<sup>24</sup>

**Compound 20 :**

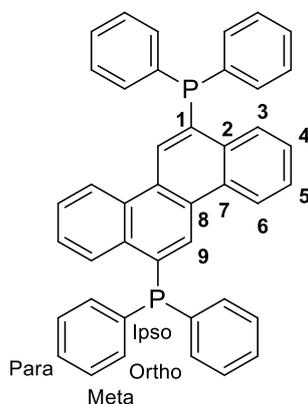
**(General method B)** **19** (80 mg, 0.16 mmol, 1 eq), diphenylacetylene (70 mg, 0.39 mmol, 2.4 eq) and Cu(OTf)<sub>2</sub> (234 mg, 0.65 mmol, 4 eq) were dissolved in 16 mL of degazed acetonitrile. The mixture was heated at 100°C overnight. The solvent was evaporated and the crude mixture was purified on silica gel chromatography (DCM/Acetone : 8/2). A yellow powder was obtained (160 mg, η = 87%).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.46 – 8.37 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 7.88 – 7.82 (m, 8H, H<sub>ortho</sub>), 7.82 – 7.80 (m, 4H, H<sub>para</sub>), 7.72 – 7.66 (m, 8H, H<sub>meta</sub>), 7.65 (s, 2H, H<sub>4</sub>), 7.35 – 7.24 (m, 10H, H<sub>13,14,15</sub>), 7.11 – 7.05 (m, 2H, H<sub>11</sub>), 6.99 (t, J = 7.8 Hz, 4H, H<sub>10</sub>), 6.77 – 6.71 (m, 4H, H<sub>9</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 160.0 – 159.9 (m, C<sub>6</sub>), 136.7 (s, C<sub>4</sub>), 136.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.6 Hz, C<sub>12</sub>), 136.4 – 136.1 (m, C<sub>2,para</sub>), 135.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.4 Hz, C<sub>ortho</sub>), 133.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.0 Hz, C<sub>5</sub>), 132.5 (s, C<sub>8</sub>), 131.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 4.1 Hz, C<sub>9</sub>), 131.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.6 Hz, C<sub>meta</sub>), 130.5 (s, C<sub>13</sub>), 129.9 – 129.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.2 Hz, C<sub>3</sub>), 129.4 (s, C<sub>11</sub>), 129.4 (s, C<sub>15</sub>), 129.0 (s, C<sub>10</sub>), 129.0 (s, C<sub>14</sub>), 122.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 79.1, C<sub>1</sub>), 118.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 74.2 Hz, C<sub>7</sub>), 118.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 92.3 Hz, C<sub>ipso</sub>). COTf is not observed due to overlap. <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ -78.8. <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +1.3. HRMS (ESI, DCM) C<sup>++</sup>(C<sub>62</sub>H<sub>44</sub>P<sub>2</sub>) : m/z Theoretical : 425.1454, m/z Found : 425.1459.

**Compound 26 :**

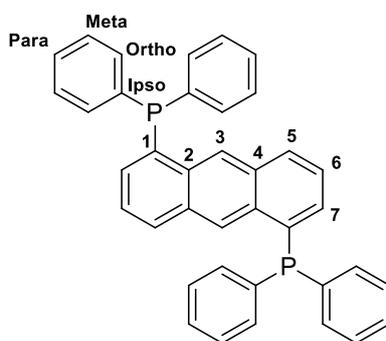
**General method A** was used with the 1,5-Dibromonaphthalene (400 mg, 1.399 mmol, 1 eq), 20 mL Et<sub>2</sub>O, *n*-BuLi (1.82 mL, 4.196 mmol, 3 eq), and PPh<sub>2</sub>Cl (1.23 mg, 5.594 mmol, 4 eq). The product was purified through silica gel column chromatography (C<sub>7</sub>/DCM : 8/2). A white powder was obtained (280 mg, η = 40 %).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz) δ 8.46 (dd, 2H, J = 8.5 Hz, J = 4.8 Hz, H<sub>1</sub>), 7.32 (m, 22H, H<sub>phenyls et 5</sub>), 7.02 (dd, 2H, J = 5.9 Hz, J = 3.9 Hz, H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 136.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.0 Hz, C<sub>q</sub>), 136.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 16.4 Hz, C<sub>q</sub>), 134.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.0 Hz, C<sub>phenyls</sub>), 132.6 (s, C<sub>4</sub>), 129.4 (s, C<sub>phenyls</sub>), 129.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.2 Hz, C<sub>phenyls</sub>), 127.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 28.2 Hz, C<sub>1</sub>), 126.2 (s, C<sub>5</sub>). One <sup>13</sup>C is not observed due to overlap. <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): -13.9. HRMS (ASAP, 220°C) [M+H]<sup>+</sup>(C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>P<sub>2</sub>): m/z Theoretical : 497.1583, m/z Found : 497.1589.

**Compound 28 :**

**General method A** was used with the 6,12-Dibromochrysene (400 mg, 1.036 mmol, 1 eq), 20 mL Et<sub>2</sub>O, *n*BuLi (1.35 mL, 3.108 mmol, 3 eq), and PPh<sub>2</sub>Cl (912 mg, 4.14 mmol, 4 eq). The product was purified through silica gel column chromatography (C<sub>7</sub>/DCM : 8/2). A white powder was obtained (350 mg, η = 57 %).

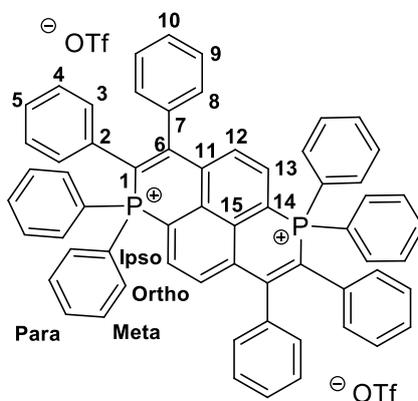
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.52 – 8.44 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 8.24 (d, 2H, J = 5.3 Hz, H<sub>9</sub>), 8.10 – 8.03 (m, 2H, H<sub>3</sub>), 7.53 – 7.48 (m, 4H, H<sub>4,5</sub>), 7.48 – 7.36 (m, 20H, H<sub>ortho, meta, para</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 136.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.9 Hz, C<sub>q</sub>), 135.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.1 Hz, C<sub>q</sub>), 134.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 20.0 Hz, C<sub>ortho</sub>), 134.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 20.6 Hz, C<sub>q</sub>), 132.5 (s, C<sub>q</sub>), 130.6 (s, C<sub>q</sub>), 129.6 (s, C<sub>para</sub>), 129.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.1 Hz, C<sub>meta</sub>), 128.1 (s, C<sub>9</sub>), 127.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.8 Hz, C<sub>4,5</sub>), 126.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.5 Hz, C<sub>6</sub>), 123.4 (s, C<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ -12.0. HRMS (ESI, CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 9/1) [M+H]<sup>+</sup>(C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>P<sub>2</sub>): m/z Theoretical : 597.1895 m/z Found : 597.1896.



### Compound 29 :

**General method A** was used with 1,6-Dibromoanthracene (0.300 mg, 0.887 mmol, 1 eq), 20 mL Et<sub>2</sub>O, *n*-BuLi (1.16 mL, 2.66 mmol, 3 eq), and PPh<sub>2</sub>Cl (0.78 mg, 3.55 mmol, 4 eq). The product was purified through silica gel column chromatography (DCM puis DCM/Acetone : 8/2). A white powder was obtained (300 mg,  $\eta$  = 62 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  9.00 (d, 2H, J = 4.1 Hz, H<sub>3</sub>), 7.93 (d, 2H, J = 8.5 Hz, H<sub>7</sub>), 7.40 – 7.27 (m, 22H, H<sub>ortho, meta, para, 6</sub>), 7.02 (t, 2H, J = 5.9 Hz, H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  136.6 (s, C<sub>q</sub>), 134.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 20.0 Hz, C<sub>ortho</sub>), 132.8 (s, C<sub>5</sub>), 132.5 (s, C<sub>q</sub>), 132.4 (s, C<sub>q</sub>), 130.5 (s, C<sub>7</sub>), 129.4 (s, C<sub>para</sub>), 129.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.0 Hz, C<sub>meta</sub>), 126.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 26.0 Hz, C<sub>3</sub>), 125.6 (s, C<sub>6</sub>). 1 signal is not observed due to overlap. <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  -14.7. HRMS (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [M+H]<sup>+</sup> (C<sub>38</sub>H<sub>29</sub>P<sub>2</sub>) : m/z Theoretical : 547.1739, m/z Found : 547.1739.

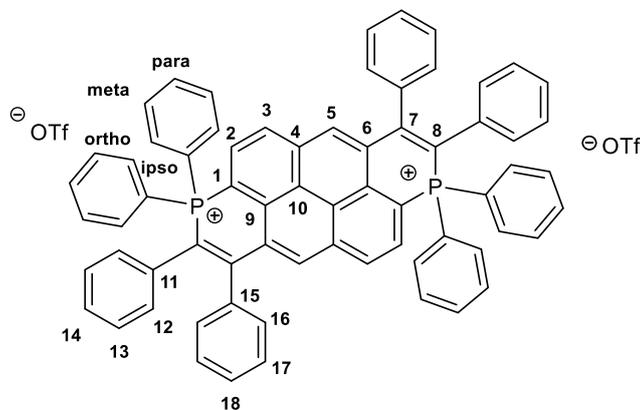


### Compound 30 :

**General method B** was used with **7** (80 mg, 0.16 mmol, 1 eq), diphenylacetylene (70 mg, 0.39 mmol, 2.4 eq) and Cu(OTf)<sub>2</sub> (234 mg, 0.65 mmol, 4 eq). The crude mixture was purified on silica gel chromatography (DCM/Acetone : 8/2). A yellow powder was obtained (70 mg,  $\eta$  = 40 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.06 (dd, 2H, J = 14.6, 8.0 Hz, H<sub>13</sub>), 7.86 – 7.75 (m, 14H, H<sub>12, ortho, para</sub>), 7.71-7.64 (m, 8H, H<sub>meta</sub>), 7.37 (dd, 4H, J = 7.9, 1.7 Hz, H<sub>8</sub>), 7.32 – 7.25 (m, 6H, H<sub>9 and 10</sub>), 7.13 – 7.07 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 7.00 (t, 4H, J = 7.7 Hz, H<sub>4</sub>), 6.75-6.71 (m, 4H, H<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  160.0 (s, C<sub>6</sub>), 138.2 (s, C<sub>13</sub>), 136.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.5 Hz, C<sub>7</sub>), 136.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.9 Hz, C<sub>11</sub>), 136.0 (s, C<sub>para</sub>), 135.4 – 134.6 (m, C<sub>ortho</sub>), 134.7 - 134.6 (m, C<sub>12</sub>), 132.3 (s, C<sub>2</sub>), 131.5 – 131.2 (m, C<sub>3</sub>), 131.2 – 130.8 (m, C<sub>meta</sub>), 130.3 (s, C<sub>8</sub>), 129.6 (s, C<sub>15</sub>), 129.3 (s, C<sub>5</sub>), 129.2 (s, C<sub>10</sub>), 128.9 (s, C<sub>9</sub>), 128.8 (s, C<sub>4</sub>), 121.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 74.7 Hz, C<sub>1</sub>), 118.8

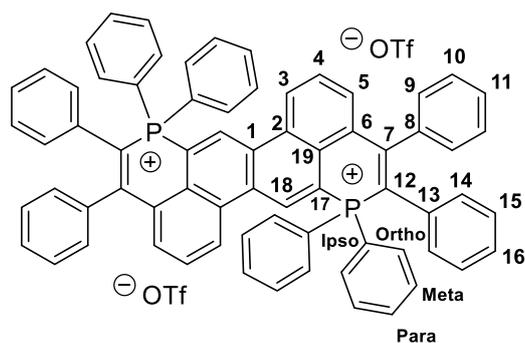
(d,  $J_{C-P} = 92.8$  Hz,  $C_{ipso}$ ), 117.7 (d,  $J_{C-P} = 86.4$  Hz,  $C_{14}$ ).  $^{19}F$  NMR (376 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -78.80.  $^{31}P$  NMR (202 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  +0.1. HRMS (ESI,  $CH_2Cl_2$ )  $C^{++}(C_{62}H_{44}P_2)$ : m/z Theoretical : 425.1454, m/z Found : 425.1459.



#### Compound 31 :

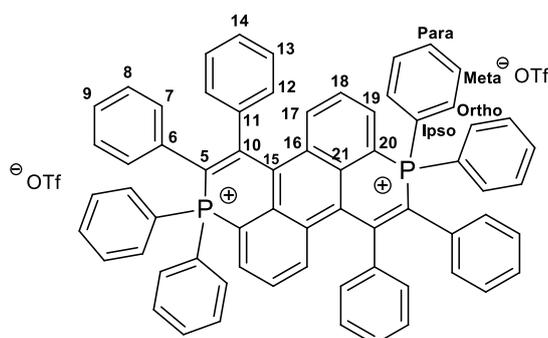
**4.General method B** was used with 1,6-di-(diphenylphosphine)-pyrene (80 mg, 0.14 mmol, 1 eq), diphenylacetylene (61 mg, 0.34 mmol, 2.4 eq) and  $Cu(OTf)_2$  (202 mg, 0.56 mmol, 4 eq). The crude mixture was purified on silica gel chromatography (DCM/Acetone : 8/2). A yellow powder was obtained (160 mg,  $\eta = 90\%$ ).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  8.59 (dd, 2H,  $J = 8.1$ ,  $J = 2.2$  Hz,  $H_3$ ), 8.50 – 8.42 (m, 4H,  $H_2$  and  $H_5$ ), 7.84 – 7.79 (m, 4H,  $H_{para}$ ), 7.78 – 7.70 (m, 8H,  $H_{ortho}$ ), 7.69 – 7.64 (m, 8H,  $H_{meta}$ ), 7.46 – 7.37 (m, 10H,  $H_{16,17,18}$ ), 7.15 (td, 2H,  $J = 7.5$ ,  $J = 1.2$  Hz,  $H_{14}$ ), 7.04 (t, 4H,  $J = 7.8$  Hz,  $H_{13}$ ), 6.80 – 6.75 (m, 4H,  $H_{12}$ ).  $^{13}C$  NMR (126 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  160.1 (d,  $J_{C-P} = 5.5$  Hz,  $C_7$ ), 139.5 (s,  $C_5$ ), 136.4 (d,  $J_{C-P} = 13.4$  Hz,  $C_{15}$ ), 136.1 (d,  $J_{C-P} = 2.4$  Hz,  $C_{para}$ ), 135.1 (s,  $C_4$ ), 134.8 (d,  $J_{C-P} = 10.9$  Hz,  $C_{ortho}$ ), 133.2 (d,  $J_{C-P} = 8.3$  Hz,  $C_2$ ), 132.7 (d,  $J_{C-P} = 7.3$  Hz,  $C_{11}$ ), 132.0 (d,  $J_{C-P} = 13.1$  Hz,  $C_3$ ), 131.5 (d,  $J_{C-P} = 4.2$  Hz,  $C_{12}$ ), 131.2 (s,  $C_6$ ), 131.1 (d,  $J_{C-P} = 13.5$  Hz,  $C_{meta}$ ), 130.7 (s,  $C_{16}$ ), 130.2 (d,  $J_{C-P} = 7.1$  Hz,  $C_9$ ), 129.6 (s,  $C_{18}$ ), 129.5 (s,  $C_{14}$ ), 129.2 (s,  $C_{16}$ ), 129.1 (s,  $C_{13}$ ), 125.0 (d,  $J_{C-P} = 10.7$  Hz,  $C_{10}$ ), 119.8 (d,  $J_{C-P} = 75.1$  Hz,  $C_8$ ), 119.4 (d,  $J_{C-P} = 92.6$  Hz,  $C_{ipso}$ ), 113.2 (d,  $J_{C-P} = 85.7$  Hz,  $C_1$ ).  $^{19}F$  NMR (376 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  -79.0.  $^{31}P$  NMR (202 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  +0.4. HRMS (ESI,  $CH_3OH / CH_2Cl_2$  : 90/10)  $C^{++}(C_{68}H_{46}P_2)$ : m/z Theoretical : 462.1532, m/z Found : 462.1536.

**Compound 32 :**

**General method B** was used with **8** (70 mg, 0.13 mmol, 1 eq), diphenylacetylene (55 mg, 0.31 mmol, 2.4 eq) and  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (184 mg, 0.51 mmol, 4 eq). The crude mixture was purified on silica gel chromatography (DCM/Acetone : 6/4). A yellow powder was obtained (130 mg,  $\eta = 80\%$ ).

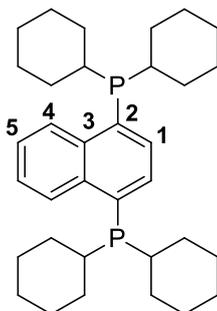
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  9.56 (d,  $J = 16.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_{18}$ ), 9.12 (dd,  $J = 8.9, 2.6$ , 2H,  $\text{H}_3$ ), 7.97 (t,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{H}_4$ ), 7.94 – 7.86 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 7.86 – 7.80 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{para}}$ ), 7.78 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_5$ ), 7.70 (td,  $J = 7.9, 3.8$  Hz, 8H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 7.37 – 7.27 (m, 10H,  $\text{H}_{9,10,11}$ ), 7.10 (dd,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{16}$ ), 7.01 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H,  $\text{H}_{15}$ ), 6.74 (d,  $J = 8.6$ , 4H,  $\text{H}_{14}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  160.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 5.7$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 137.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13.7$  Hz,  $\text{C}_8$ ), 136.3 (s,  $\text{C}_5$ ), 135.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{para}}$ ), 134.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 134.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 8.6$  Hz,  $\text{C}_{18}$ ), 132.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.2$  Hz,  $\text{C}_{13}$ ), 131.4 (dd,  $J_{\text{C-P}} = 14.3, 3.0$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 131.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 4.3$  Hz,  $\text{C}_{14}$ ), 131.1 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 130.6 (d,  $J_{\text{C-P}} = 8.9$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 130.5 (s,  $\text{C}_4$ ), 130.3 (s,  $\text{C}_9$ ), 129.6 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.8$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 129.4 (s,  $\text{C}_3$ ), 129.2 (s,  $\text{C}_{11}$ ), 129.1 (s,  $\text{C}_{16}$ ), 128.9 (s,  $\text{C}_{15}$ ), 128.8 (s,  $\text{C}_{10}$ ), 126.1 (d,  $J_{\text{C-P}} = 6.1$  Hz,  $\text{C}_{19}$ ), 119.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 92.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 117.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 84.3$  Hz,  $\text{C}_{17}$ ), 116.6 (d,  $J_{\text{C-P}} = 75.7$  Hz,  $\text{C}_{12}$ ).  $^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -78.8.  $^{31}\text{P NMR}$  (202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  +1.7. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$  : 9/1)  $\text{C}^{++}(\text{C}_{70}\text{H}_{48}\text{P}_2)$  :  $m/z$  Theoretical : 475.1610,  $m/z$  Found : 475.1611.

**Compound 33 :**

**General method B** was used with **9** (80 mg, 0.15 mmol, 1 eq), diphenylacetylene (62 mg, 0.35 mmol, 2.4 eq) and  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (209 mg, 0.58 mmol, 4 eq). The crude mixture was purified on silica gel chromatography (DCM/Acetone : 8/2). A red powder was obtained (164 mg,  $\eta = 91\%$ ).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.37 (dd, 2H,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.4$  Hz,  $\text{H}_{17}$ ), 8.13 (dd, 2H,  $J = 14.9$  Hz,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{H}_{19}$ ), 7.87 – 7.82 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 7.72 – 7.68 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{para}}$ ), 7.60 – 7.50 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{meta},18}$ ), 7.34 – 7.30 (m, 2H,  $\text{H}_{14}$ ), 7.28 – 7.24 (m, 4H,  $\text{H}_{13}$ ), 7.16–7.11 (m, 4H,  $\text{H}_{12}$ ), 7.07 – 7.01 (m, 6H,  $\text{H}_{8,9}$ ), 6.97 – 6.96 (m, 4H,  $\text{H}_7$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  157.2 (s,  $\text{C}_{10}$ ), 141.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13.8$  Hz,  $\text{C}_{11}$ ), 138.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.3$  Hz,

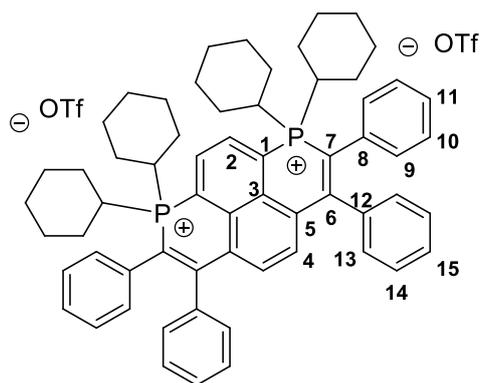
$C_{19}$ ), 135.9 (d,  $J_{C-P} = 2.4$  Hz,  $C_{para}$ ), 135.2 (s,  $C_{17}$ ), 134.9 – 134.6 (m,  $C_{meta}$ , 15), 133.7 (d,  $J_{C-P} = 7.1$  Hz,  $C_6$ ), 132.4 (s,  $C_{16}$ ), 131.9 (s,  $C_{12}$ ), 130.8 (d,  $J_{C-P} = 13.5$  Hz,  $C_{meta}$ ), 130.5 (d,  $J_{C-P} = 5.3$  Hz,  $C_7$ ), 130.0 (s,  $C_{14}$ ), 129.2 – 129.0 (m,  $C_{8,9,13,21}$ ), 127.7 (d,  $J_{C-P} = 14.3$  Hz,  $C_{18}$ ), 119.2 (d,  $J_{C-P} = 77.3$  Hz,  $C_5$ ), 117.3 (d,  $J_{C-P} = 92.3$  Hz,  $C_{ipso}$ ), 113.7 (d,  $J_{C-P} = 89.8$  Hz,  $C_{20}$ ).  $^{19}F$  NMR (376 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -78.7 (d,  $J_{F-P} = 19.5$  Hz).  $^{31}P$  NMR (202 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  +5.4. HRMS (ESI,  $CH_2Cl_2$ ) [ $C^{++}$ ,  $CF_3SO_3^-$ ] $^+$  ( $C_{67}H_{46}O_3F_3P_2S$ ) : m/z Theoretical : 1049.2589 m/z Found : 1049.2588.



### Compound 35 :

**General method A** was used with the 1,4-Dibromonaphthalene (200 mg, 0.70 mmol, 1 eq), 20 mL  $Et_2O$ ,  $t-BuLi$  (1.5 mL, 2.10 mmol, 3 eq), and  $PPh_2Cl$  (570 mg, 2.45 mmol, 3.5 eq) The product was purified through silica gel column chromatography ( $C_7/DCM$  : 9/1). A white powder was obtained (253 mg,  $\eta = 70\%$ ).

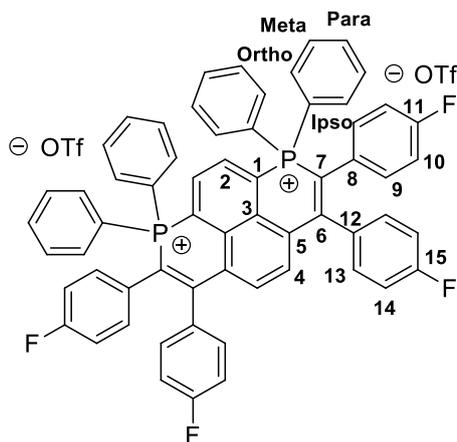
$^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  8.96 – 8.83 (m, 2H,  $H_5$ ), 7.63 (s, 2H,  $H_1$ ), 7.54 – 7.40 (m, 2H,  $H_4$ ), 2.12 – 2.01 (m, 4H,  $H_{Cy}$ ), 2.00 – 1.89 (m, 4H,  $H_{Cy}$ ), 1.80 – 1.71 (m, 4H,  $H_{Cy}$ ), 1.67 – 1.60 (m, 12H,  $H_{Cy}$ ), 1.38 – 0.99 (m, 20H,  $H_{Cy}$ ).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  138.9 (d,  $J = 21.6$  Hz, Cq), 134.1 (d,  $J = 16.5$  Hz, Cq), 130.2 ( $C_1$ ), 127.7 (d,  $J = 44.2$  Hz, Cq), 125.4 ( $C_5$ ), 33.7 (d,  $J = 12.9$  Hz,  $C_{Cy}$ ), 31.0 (s,  $C_{Cy}$ ), 30.9 (s,  $C_{Cy}$ ), 29.5 (s,  $C_{Cy}$ ), 29.4 (s,  $C_{Cy}$ ), 27.8 (s,  $C_{Cy}$ ), 27.59 (d,  $J = 5.2$  Hz,  $C_{Cy}$ ), 27.46 (s,  $C_{Cy}$ ), 26.84 (s,  $C_{Cy}$ ). One  $^{13}C$  is missing due to overlap.  $^{31}P$  NMR (121 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -16.48. HRMS (ESI,  $CH_3OH / CH_2Cl_2$  : 90/10) [ $M+H$ ] $^+$  ( $C_{34}H_{51}P_2$ ) : m/z Theoretical : 521.3461, m/z Found : 521.3460.



### Compound 36 :

**General method B** was used with the compound **35** (81 mg, 0.16 mmol, 1 eq), diphenylacetylene (67 mg, 0.37 mmol, 2.4 eq) and  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (225 mg, 0.62 mmol, 4 eq). The crude mixture was purified on silica gel chromatography (DCM/Acétone : 8/2). A yellow powder was obtained (130 mg,  $\eta = 71\%$ ).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  9.13 – 9.05 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ), 7.40 (s, 2H,  $\text{H}_4$ ), 7.38 – 7.34 (m, 6H,  $\text{H}_{9,11}$ ), 7.28 – 7.24 (m, 6H,  $\text{H}_{13,15}$ ), 7.15 – 7.08 (m, 8H,  $\text{H}_{10,14}$ ), 3.18 – 2.99 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{CY}}$ ), 2.05 – 1.89 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{CY}}$ ), 1.82 – 1.63 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{CY}}$ ), 1.54 – 1.42 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{CY}}$ ), 1.11 – 0.94 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{CY}}$ ), 0.73 – 0.56 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{CY}}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  161.44 (Cq), 136.39 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.2$  Hz, Cq), 135.78 ( $\text{C}_4$ ), 135.45 (d,  $J_{\text{C-P}} = 21.5$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 133.46 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.1$  Hz, Cq), 132.85 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10.1$  Hz, Cq), 130.36 (d,  $J_{\text{C-P}} = 1.2$  Hz,  $\text{C}_9$ ), 130.05 ( $\text{C}_{11}$ ), 129.9 ( $\text{C}_{10}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{14}$ ), 129.19 ( $\text{C}_{15}$ ), 128.93 ( $\text{C}_{13}$ ), 122.97 (Cq), 119.77 (Cq), 117.1 (d,  $J_{\text{C-P}} = 88.9$  Hz, Cq), 33.75 (d,  $J_{\text{C-P}} = 42.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{CY}}$ ), 26.53 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{CY}}$ ), 26.21 (d,  $J_{\text{C-P}} = 14.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{CY}}$ ), 25.86 ( $\text{C}_{\text{CY}}$ ), 25.46 ( $\text{C}_{\text{CY}}$ ), 24.99 ( $\text{C}_{\text{CY}}$ ).  $^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -78.84.  $^{31}\text{P NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  +12.2. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$  : 90/10) [ $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ] $^+(\text{C}_{63}\text{H}_{68}\text{O}_3\text{F}_3\text{P}_2\text{S})$  : m/z Theoretical : 1023.4311, m/z Found : 1023.4306.

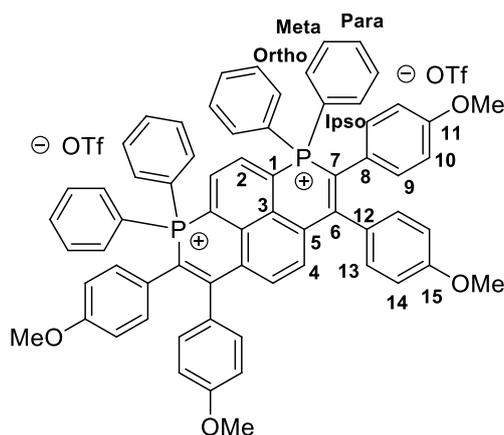


### Compound 37 :

**General method B** was used with **19** (80 mg, 0.16 mmol, 1 eq), Bis-(4-fluorophenyl)acetylene (83 mg, 0.39 mmol, 2.4 eq) and  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (234 mg, 0.65 mmol, 4 eq). The crude mixture was purified on silica gel chromatography (DCM/Acetone : 1/1). A yellow powder was obtained (153 mg,  $\eta = 78\%$ ).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.38 – 8.31 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ), 7.91 – 7.84 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 7.83 – 7.78 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{para}}$ ), 7.72 – 7.67 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 7.66 (s, 2H,  $\text{H}_4$ ), 7.39 – 7.34 (m, 4H,  $\text{H}_{13}$ ), 7.00 (t,  $J = 8.5$  Hz, 4H,  $\text{H}_{14}$ ),

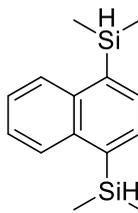
6.76 – 6.69 (m, 8H, H<sub>9,10</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 164.22 (d, J<sub>C-P</sub> = 14.2 Hz, C<sub>q</sub>), 161.78 (d, J<sub>C-P</sub> = 16.2 Hz, C<sub>q</sub>), 159.9 (C<sub>q</sub>), 136.6 (s, C<sub>4</sub>), 136.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.2 Hz, C<sub>para</sub>), 135.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 22.1 Hz, C<sub>2</sub>), 135.14 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.4 Hz, C<sub>ortho</sub>), 134.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 26.5 Hz, C<sub>q</sub>), 133.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.1 Hz, C<sub>9</sub>), 132.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.5 Hz, C<sub>13</sub>), 130.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.9 Hz, C<sub>meta</sub>), 129.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 57.9 Hz, C<sub>q</sub>), 128.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 99.2 Hz, C<sub>q</sub>), 122.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 31.4 Hz, C<sub>q</sub>), 121.7 (s, C<sub>q</sub>), 119.7 (C<sub>q</sub>), 118.15 (d, J<sub>C-P</sub> = 92.4 Hz, C<sub>ipso</sub>), 116.19 (d, J<sub>C-P</sub> = 21.9 Hz, C<sub>10</sub>), 116.01 (d, J<sub>C-P</sub> = 21.9 Hz, C<sub>14</sub>). <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -78.8 (s, F<sub>OTf</sub>), -111.5 (d, J = 3.3 Hz, F<sub>11</sub>), -112.2 (s, F<sub>15</sub>). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +1.5. HRMS (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) C<sup>++</sup>(C<sub>62</sub>H<sub>40</sub>F<sub>4</sub>P<sub>2</sub>): m/z Theoretical : 461.1265, m/z Found : 461.1264.



### Compound 38 :

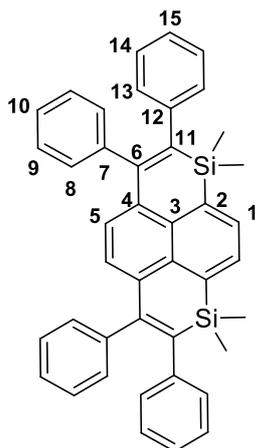
**General method B** was used with **19** (95 mg, 0.192 mmol, 1 eq), Bis-(4-methoxyphenyl)acetylene (110 mg, 0.462 mmol, 2.4 eq) and Cu(OTf)<sub>2</sub> (278 mg, 0.709 mmol, 4 eq). The crude mixture was purified on silica gel chromatography (DCM/Acetone : 7/3). An orange powder was obtained (178 mg, η = 73 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.44 – 8.33 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 7.86 – 7.77 (m, 12H, H<sub>ortho, para</sub>), 7.71 (s, 2H, H<sub>4</sub>), 7.70 – 7.63 (m, 8H, H<sub>meta</sub>), 7.22 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H<sub>13</sub>), 6.83 (d, J = 8.8 Hz, 4H, H<sub>14</sub>), 6.68 – 6.60 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H<sub>9</sub>), 6.56 – 6.47 (d, J = 8.8 Hz, 4H, H<sub>10</sub>), 3.75 (s, 6H, H-OMe), 3.63 (s, 6H, H-OMe). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 160.29 (s, C<sub>q</sub>), 160.10 (s, C<sub>q</sub>), 136.53 (s, C<sub>4</sub>), 135.97 (s, C<sub>2</sub>), 135.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.4 Hz, C<sub>ortho</sub>), 135.0 (s, C<sub>q</sub>), 133.38 (d, J<sub>C-P</sub> = 14.5 Hz, C<sub>q</sub>), 132.44 (d, J<sub>C-P</sub> = 4.0 Hz, C<sub>9</sub>), 131.94 (s, C<sub>13</sub>), 131.00 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.8 Hz, C<sub>meta</sub>), 131.00 (s, C<sub>para</sub>), 129.76 (s, C<sub>q</sub>), 128.70 (d, J<sub>C-P</sub> = 14.3 Hz, C<sub>q</sub>), 124.46 (s, C<sub>q</sub>), 122.80 (d, J<sub>C-P</sub> = 16.4 Hz, C<sub>q</sub>), 118.63 (d, J<sub>C-P</sub> = 92.9 Hz, C<sub>ipso</sub>), 117.86 (d, J<sub>C-P</sub> = 75.8 Hz, C<sub>q</sub>), 114.34 (s, C<sub>10</sub>), 114.26 (s, C<sub>14</sub>), 55.67 (C-OMe), 55.54 (C-OMe). COTf is not observed due to overlap. <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -78.8. <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +1.1. HRMS (ESI, CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 90/10) C<sup>++</sup>(C<sub>66</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>): m/z Theoretical : 485.1665, m/z Found : 485.1687.



### Compound 42 :

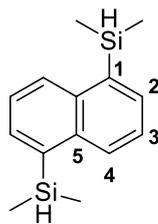
**(General method C).** 1,4-Dibromonaphthalene (1 g, 3.533 mmol, 1 eq) was degassed under argon and dissolved in 50 ml of dry Et<sub>2</sub>O. Then, the mixture was cooled to -78°C and *t*-BuLi (7,0 mL, 10.6 mmol, 3 eq) was added dropwise. After 30 min at -78 ° C, the reaction was allowed to warm up to room temperature (RT). After 30 min the reaction is cooled to -78°C and Me<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> (3.6 mL, 35.33 mmol, 10 eq) was added dropwise and stirred at -78°C for 30 min and then at RT overnight. Then the organic phase was extracted with water, dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent evaporated. The product was purified through silica gel column chromatography (DCM/C<sub>7</sub> : 8/2). A colorless oil was obtained (855 mg, η = 99%). NMR data fit with previously reported procedure<sup>25</sup>.



### Compound 43 :

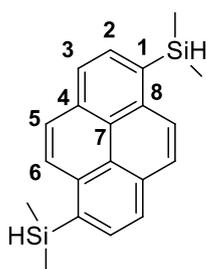
**(General method D).** In a Ar purged shlenk, [RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (147 mg, 0.16 mmol, 0.08 eq), compound 42 (500 mg, 2.05 mmol, 1 eq) and diphenylacetylene (1.458 g, 8.18 mmol, 4 eq) were dissolved in 4.5 mL of dry toluene. The reaction mixture was stirred at 125 °C for 24 h. The solvent was evaporated. The crude was subjected to column chromatography on silica gel with (heptane / DCM : 9/1), a yellowish solid was obtained (260 mg, η = 22 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.01 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7.19 – 7.08 (m, 10H, H<sub>9,14,15</sub>), 7.07 – 7.01 (m, 6H, H<sub>8,10</sub>), 6.98 – 6.93 (m, 4H, H<sub>13</sub>), 6.91 (s, 2H, H<sub>5</sub>), 0.41 (s, 12H, H<sub>CH<sub>3</sub></sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 152.3 (s, C<sub>q</sub>), 143.5 (s, C<sub>q</sub>), 143.3 (s, C<sub>q</sub>), 142.4 (s, C<sub>q</sub>), 136.7 (s, C<sub>q</sub>), 136.66 (s, C<sub>q</sub>), 134.32 (s, C<sub>q</sub>), 133.11 (s, C<sub>1</sub>), 131.12 (s, C<sub>5</sub>), 130.95 (s, C<sub>8</sub>), 128.8 (s, C<sub>13</sub>), 128.1 (s, C<sub>14</sub>), 128.0 (s, C<sub>9</sub>), 126.5 (s, C<sub>15</sub>), 125.4 (s, C<sub>10</sub>), -0.1 (s, C<sub>CH<sub>3</sub></sub>). HRMS (ESI, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 9/1) [M+K]<sup>+</sup> (C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>Si<sub>2</sub>K) : m/z Theoretical : 635.1987, m/z Found : 635.1988.

**Compound 44 :**

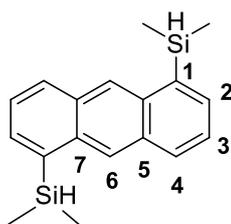
**General method C** was used with 1,5-Dibromonaphthalene (200 mg, 0.71 mmol, 1 eq), *t*-BuLi (1.4 ml, 2.12 mmol, 3 eq), chlorodimethylsilane (0.72 ml, 7.07 mmol, 10 eq). The crude product was purified by column chromatography on silica gel with heptane, followed by precipitation by heptane-DCM mixtures. A colorless oil was obtained (150 mg,  $\eta$  = 87 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.18 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ), 7.76 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 2H,  $\text{H}_4$ ), 7.51 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H,  $\text{H}_3$ ), 4.86 (hept,  $J$  = 3.8 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Si-H}}$ ), 0.49 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 12H,  $\text{H}_{\text{CH}_3}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  137.2 (s, Cq), 137.1 (s, Cq), 133.8 (s,  $\text{C}_4$ ), 129.9 (s,  $\text{C}_2$ ), 125.6 (s,  $\text{C}_3$ ), -3.1 (s,  $\text{C}_{\text{CH}_3}$ ). **HRMS** (ASAP : 250°C) :  $\text{M}^+$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Si}_2$ ) :  $m/z$  Theoretical : 244.1098,  $m/z$  Found : 244.1097.

**Compound 45 :**

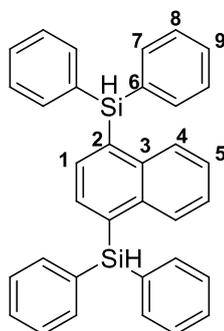
**General method C** was used with 1,6-dibromopyrene (800 mg, 2.22 mmol, 1 eq), *n*-BuLi (2.66 ml, 6.66 mmol, 3 eq), chlorodimethylsilane (1.00 ml, 8.88 mmol, 4 eq). The crude product was purified by column chromatography on silica gel with heptane, followed by precipitation by heptane-DCM mixtures. A white solid was obtained (443 mg,  $\eta$  = 63 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.43 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ), 8.26 – 8.19 (m, 4H,  $\text{H}_{5,6}$ ), 8.14 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 2H,  $\text{H}_3$ ), 5.09 (hept,  $J$  = 3.8 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Si-H}}$ ), 0.62 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 12H,  $\text{H}_{\text{CH}_3}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  136.2 (s, Cq), 133.7 (s, Cq), 132.7 (s,  $\text{C}_{5\text{or}6}$ ), 132.3 (s, Cq), 128.1 (s,  $\text{C}_2$ ), 127.9 (s,  $\text{C}_3$ ), 124.9 (s, Cq), 124.8 (s,  $\text{C}_{5\text{or}6}$ ), -2.8 (s,  $\text{C}_{\text{CH}_3}$ ). **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : 9/1) [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NaSi}_2$ ) :  $m/z$  Theoretical : 341.1152,  $m/z$  Found : 341.1149.

**Compound 46 :**

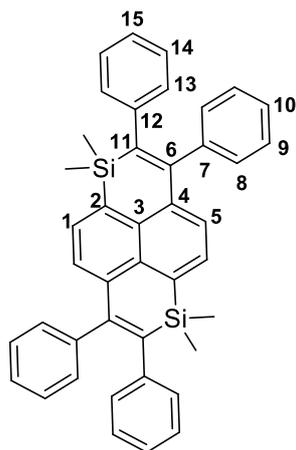
**General method C** was used with 1,6-Dibromoanthracene (250 mg, 0.740 mmol, 1 eq), *n*-BuLi (0.97 mL, 2.22 mmol, 3 eq) and Me<sub>2</sub>SiHCl (0.33 mg, 2.96 mmol, 4 eq). The product was purified through silica gel column chromatography with pure heptane as eluent. A white powder was obtained (172 mg,  $\eta$  = 79 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  8.69 (s, 2H, H<sub>6</sub>), 8.10 (d, 2H, J = 8.5 Hz, H<sub>4</sub>), 7.76 (d, 2H, J = 6.4 Hz, H<sub>2</sub>), 7.48 (dd, 2H, J = 8.5 Hz, J = 6.4 Hz, H<sub>3</sub>), 5.02 (m, 2H, H<sub>Si-H</sub>), 0.58 (m, 12H, H<sub>Si-Me</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  135.79 (s, C<sub>1</sub>), 134.44 (s, C<sub>7</sub>), 133.88 (s, C<sub>2</sub>), 131.59 (s, C<sub>5</sub>), 130.69 (s, C<sub>4</sub>), 127.35 (s, C<sub>6</sub>), 124.90 (s, C<sub>3</sub>), -3.10 (s, C<sub>Si-Me</sub>).

**Compound 47 :**

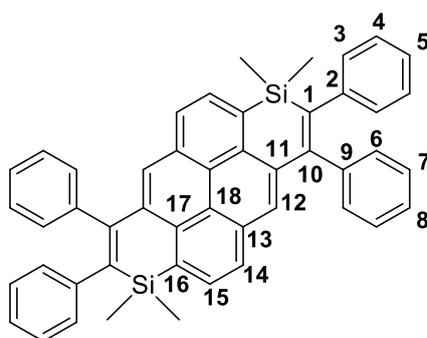
**General method C** was used with 1,4-Dibromonaphthalene (400 mg, 1.389 mmol, 1 eq), *n*-BuLi (1.82 mL, 4.196 mmol, 3 eq), chlorodiphenylsilane (1.09 mL, 5.556 mmol, 4 eq). The crude product was purified by column chromatography on silica gel with pure heptane, followed by precipitation by heptane-DCM mixtures. A white solid was obtained (280 mg,  $\eta$  = 41 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.11 (dd, J = 6.3, 3.4 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 7.60 – 7.55 (m, 10H, H<sub>1,7</sub>), 7.46 – 7.33 (m, 14H, H<sub>5,8,9</sub>), 5.89 (s, 2H, H<sub>Si-H</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  137.4 (Cq), 136.3 (C<sub>7</sub>), 135.1 (Cq), 134.6 (C<sub>1</sub>), 133.4 (Cq), 130.3 (C<sub>9</sub>), 129.4 (C<sub>4</sub>), 128.5 (C<sub>8</sub>), 126.3 (C<sub>5</sub>). HRMS (ASAP : 225°C) : M<sup>+</sup> (C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>Si<sub>2</sub>) : m/z Theoretical : 492.1724 m/z Found : 492.1719.

**Compound 48 :**

**General method D** was used with compound **44** (150 mg, 0.61 mmol, 1 eq),  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (45 mg, 0.05 mmol, 0.08 eq), diphenylacetylene (440 mg, 2.45 mmol, 4 eq) and 1.5 ml of toluene. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (gradient of heptane/DCM from 8/2 to 1/1). A white solid was obtained. (125 mg,  $\eta = 34\%$ ).

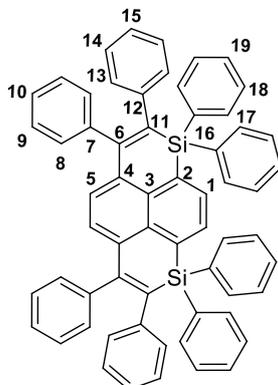
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.70 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{H}_1$ ), 7.25 – 7.19 (m, 6H,  $\text{H}_{5,14}$ ), 7.18 – 7.10 (m, 10H,  $\text{H}_{8,9,15}$ ), 7.06 – 7.01 (m, 2H,  $\text{H}_{10}$ ), 6.94 (d,  $J = 6.7$  Hz, 4H,  $\text{H}_{13}$ ), 0.33 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{CH}_3}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  152.3 (s, Cq), 143.1 (s, Cq), 143.0 (s, Cq), 142.2 (s, Cq), 137.4 (s, Cq), 135.1 (s, Cq), 133.7 (s, Cq), 133.4 (s,  $\text{C}_1$ ), 130.5 (s,  $\text{C}_8$ ), 129.7 (s,  $\text{C}_5$ ), 128.2 (s,  $\text{C}_{13}$ ), 127.5 (s,  $\text{C}_{14}$ ), 127.5 (s,  $\text{C}_9$ ), 126.0 (s,  $\text{C}_{15}$ ), 124.7 (s,  $\text{C}_{10}$ ), -0.9 (s,  $\text{C}_{\text{CH}_3}$ ). **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : 9/1)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ( $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{NaSi}_2$ ) :  $m/z$  Theoretical : 619.2248,  $m/z$  Found : 619.2251.

**Compound 49 :**

**General method D** was used with compound **45** (200 mg, 0.628 mmol, 1 eq).  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (46 mg, 0.05 mmol, 0.08 eq), diphenylacetylene (447 mg, 2.51 mmol, 4 eq) and 1 ml of toluene. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (gradient of heptane/DCM from 8:2 to 1:1). A white solid was obtained. (110 mg,  $\eta = 26\%$ ).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.20 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{15}$ ), 7.97 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{14}$ ), 7.77 (s, 2H,  $\text{H}_{12}$ ), 7.31 – 7.25 (m, 4H,  $\text{H}_4$ ), 7.25 – 7.19 (m, 6H,  $\text{H}_{3,5}$ ), 7.18 – 7.12 (m, 4H,  $\text{H}_7$ ), 7.06 – 7.00 (m, 2H,  $\text{H}_8$ ), 7.00

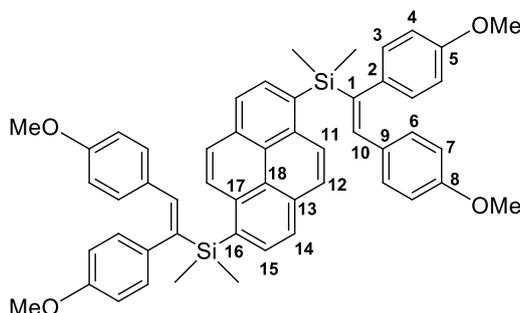
– 6.95 (m, 4H, H<sub>6</sub>), 0.41 (s, 12H, H<sub>CH<sub>3</sub></sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 152.1 (s, C<sub>q</sub>), 144.0 (s, C<sub>q</sub>), 143.4 (s, C<sub>q</sub>), 142.1 (s, C<sub>q</sub>), 135.4 (s, C<sub>q</sub>), 134.0 (s, C<sub>12</sub>), 132.9 (s, C<sub>q</sub>), 132.3 (s, C<sub>q</sub>), 132.2 (s, C<sub>15</sub>), 131.1 (s, C<sub>3</sub>), 128.8 (s, C<sub>6</sub>), 128.0 (s, C<sub>4</sub>), 128.0 (s, C<sub>7</sub>), 126.6 (s, C<sub>5</sub>), 126.5 (s, C<sub>14</sub>), 125.3 (s, C<sub>8</sub>), 124.6 (s, C<sub>q</sub>), -0.4 (s, C<sub>CH<sub>3</sub></sub>). One <sup>13</sup>C is missing due to overlap. **HRMS** (ESI, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 9/1) [M+Na]<sup>+</sup> (C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>NaSi<sub>2</sub>): m/z Theoretical : 693.2404, m/z Found : 693.2408.



### Compound 51 :

**General method D** was used with compound **47** (246 mg, 0.5 mmol, 1 eq). [RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] complex (37 mg, 0.02 mmol, 0.08 eq), diphenylacetylene (357 mg, 2.0 mmol, 4 eq) and 3 ml of toluene. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (gradient of heptane/DCM from 8/2 to 1/1). A white solid was obtained. (410 mg, η = 97 %).

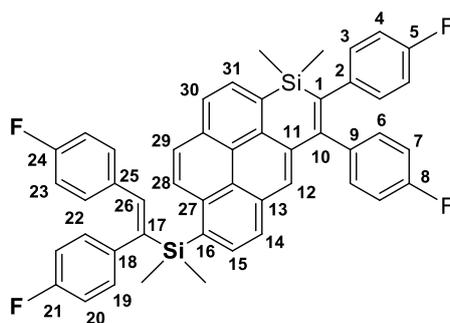
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.88 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7.59 – 7.54 (m, 8H, H<sub>17</sub>), 7.42 – 7.36 (m, 4H, H<sub>19</sub>), 7.35 – 7.29 (m, 8H, H<sub>18</sub>), 7.18 – 7.13 (m, 4H, H<sub>14</sub>), 7.12 – 7.06 (m, 8H, H<sub>5, 8, 15</sub>), 6.91 – 6.83 (m, 6H, H<sub>9, 10</sub>), 6.71 – 6.66 (m, 4H, H<sub>13</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 154.7 (s, C<sub>q</sub>), 142.6 (s, C<sub>q</sub>), 142.1 (s, C<sub>q</sub>), 139.9 (s, C<sub>q</sub>), 136.7 (s, C<sub>17</sub>), 136.7 (s, C<sub>q</sub>), 135.2 (s, C<sub>1</sub>), 134.5 (s, C<sub>16</sub>), 134.5 (s, C<sub>q</sub>), 133.7 (s, C<sub>q</sub>), 131.8 (s, C<sub>5</sub>), 131.0 (s, C<sub>8</sub>), 130.1 (s, C<sub>19</sub>), 129.5 (s, C<sub>13</sub>), 128.3 (s, C<sub>18</sub>), 127.9 (s, C<sub>9</sub>), 127.5 (s, C<sub>14</sub>), 126.6 (s, C<sub>10</sub>), 125.3 (s, C<sub>15</sub>). **HRMS** (ESI, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 9/1) [M+Na]<sup>+</sup> (C<sub>62</sub>H<sub>44</sub>NaSi<sub>2</sub>): m/z Theoretical : 867.2874, m/z Found : 867.2875 (0 ppm).



### Compound 52 :

**General method D** was used with compound **42** (100 mg, 0.31 mmol, 1eq). RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (4.0 mol%), Bis-(4-methoxyphenyl)acetylene (295 mg, 1.24 mmol, 4eq) and 1 ml of xylene. The mixture was heated to 140°C during 20h. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (gradient of heptane/DCM from 1:1 to DCM). A solid was obtained. (172 mg, η = 57 %)

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.26 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H,  $\text{H}_{15}$ ), 8.22 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_{11}$ ), 8.10 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{12}$ ), 8.01 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{14}$ ), 7.37 (s, 2H,  $\text{H}_{10}$ ), 7.31 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H,  $\text{H}_3$ ), 6.93 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H,  $\text{H}_7$ ), 6.86 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H,  $\text{H}_4$ ), 6.30 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H,  $\text{H}_6$ ), 3.78 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{OMe}}$ ), 3.47 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{OMe}}$ ), 0.50 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{SiMe}}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  158.5, 158.1, 146.1, 143.3 ( $\text{C}_{10}$ ), 139.3, 135.2, 132.6, 131.4 ( $\text{C}_{11}$ ), 131.4, 129.5 ( $\text{C}_7$ ), 128.8 ( $\text{C}_3$ ), 128.3 ( $\text{C}_{15}$ ), 126.7 ( $\text{C}_{14}$ ), 124.5, 124.1 ( $\text{C}_{12}$ ), 114.0, 113.4 ( $\text{C}_4$ ), 112.5 ( $\text{C}_6$ ), 55.1 ( $\text{C}_{\text{OMe}}$ ), 54.8 ( $\text{C}_{\text{OMe}}$ ), 0.8 ( $\text{C}_{\text{SiMe}}$ ). **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : 9/1)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ( $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{NaSi}_2$ )  $m/z$  Theoretical : 817.3140,  $m/z$  Found : 817.3143.



### Compound 53 :

**General method D** was used with compound **42** (74 mg, 0.23 mmol, 1eq),  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (4.0 mol%), Bis-(4-fluorophenyl)acetylene (200mg, 0.93 mmol, 4 eq) and 1ml of xylene. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (from heptane/DCM 1/1 to DCM). A yellowish solid was obtained.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.29 (s, 2H,  $\text{H}_{14,15}$ ), 8.20 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_{31}$ ), 8.09 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_{30}$ ), 7.99 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_{28}$ ), 7.78 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{29}$ ), 7.70 (s, 1H), 7.35 (s, 1H,  $\text{H}_{26}$ ), 7.29 (d,  $J = 8.7$ , 5.5 Hz, 2H,  $\text{H}_3$ ), 7.12 (d,  $J = 8.5$ , 5.6 Hz, 2H,  $\text{H}_4$ ), 7.00 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_7$ ), 6.96 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_6$ ), 6.91 (d,  $J = 5.4$  Hz, 2H,  $\text{H}_{20}$ ), 6.86 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{23}$ ), 6.86 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{19}$ ), 6.48 (t,  $J = 8.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{22}$ ), 0.47 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{SiMe}}$ ), 0.44 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{SiMe}}$ ). **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : 9/1)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ( $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{F}_4\text{NaSi}_2$ ) theoretical  $m/z$  767.2189 found  $m/z$  767.2182.

### **X-ray crystallography**

Single crystals suitable for X-Ray crystal analysis were obtained by slow diffusion of vapors of pentane into a dichloromethane solution of the derivatives at rt for the compound  $2\text{-}5[\text{OTf}]_2$  and by slow evaporation of acetonitrile for compound  $6[\text{OTf}]_2$ . Single crystal data collection were performed at 150 K with an D8 Venture Bruker-AXS diffractometer with Mo- $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The structure was solved by dual-space algorithm using the *SHELXT* program, and then refined with full-matrix least-squares methods based on  $F^2(\text{SHELXL})$ . All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. H atoms were finally included in their calculated positions and treated as riding on their parent atom with constrained thermal parameters. Crystal of  $6[\text{OTf}]_2$  presents a B alert in the checkcif due to disorder on the  $\text{TfO}^-$  anions. However the R-factor remain good (0.0657) and the structural information on the cationic part  $6^{2+}$  are fully reliable and relevant.

Table 19: Crystallographic data

Compound	20	21	30	31
CCDC	1952678	2001025	1952679	1952680
Formula	C <sub>64</sub> H <sub>44</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	C <sub>64</sub> H <sub>44</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>70</sub> H <sub>46</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
MW	1149.05	723.53	1149.05	1223.13
a (Å)	10.7895(8)	10.8922(12)	9.7277(11)	16.952(3)
b (Å)	15.7817(14)	11.7188(11)	10.5859(10)	10.7627(17)
c (Å)	18.9081(16)	14.7034(15)	13.9872(16)	19.168(2)
α (°)	71.520(3)	99.326(3)	91.144(4)	90
β (°)	77.195(3)	102.102(4)	110.147(4)	90.233 (5)
γ (°)	71.545(3)	111.029(3)	96.199(4)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2870.1(4)	1654.0(3)	1341.8(3)	3497.3(9)
Z	2	2	1	2
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.330	1.453	1.422	1.161
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P -1	P -1	P -1	P 21/c
T (K)	150	150	150	150
Wavelength Mo-Kα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.220	0.363	0.235	0.184
F (000)	1184	744	592	1260
θ limit (°)	2.3496 to 27.5320	2.194 to 27.504	2.242 to 27.540	2.125 to 27.503
	-14 ≤ h ≤ 13	-14 ≤ h ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 12	-21 ≤ h ≤ 21
Index ranges hkl	-20 ≤ k ≤ 20	-15 ≤ k ≤ 15	-11 ≤ k ≤ 13	-13 ≤ k ≤ 12
	-24 ≤ l ≤ 24	-19 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ l ≤ 18	-23 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	67230	30602	25499	27870
Independent reflections	13198	7534	6188	7949
Reflections [I > 2σ(I)]	11332	5685	5380	6501
Data / restraints / parameters	13198 / 0 / 721	7534 / 0 / 506	6188 / 0 / 361	7949 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017	1.017	1.085	1.040
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0466	R1 = 0.00541	R1 = 0.0440	R1 = 0.0535
	wR2 = 0.0637	wR2 = 0.1348	wR2 = 0.0590	wR2 = 0.1564
R indices (all data)	R1 = 0.0312	R1 = 0.0788	R1 = 0.0341	R1 = 0.0659
	wR2 = 0.0671	wR2 = 0.1526	wR2 = 0.0625	wR2 = 0.1574
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.371, and -0.767	0.542 and -0.627	0.375, and -0.540	1.408, and -1.004

Compound	32	33	36	43
CCDC	1952692	1952694	2001023	1982459
Formula	C <sub>74</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>144</sub> H <sub>103</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>67</sub> H <sub>74</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> Si <sub>2</sub>
MW	1419.01	2561.42	1428.02	596.89
a (Å)	11.2355(14)	13.9948(16)	10.6385(8)	18.495(2)
b (Å)	17.180(2)	27.989(4)	32.898(2)	6.5338(8)
c (Å)	17.518(3)	32.224(4)	20.1895(16)	28.922(3)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	98.572(6)	102.915(5)	104.332(3)	99.125(4)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	3343.7(8)	12303(3)	6846.1(9)	3450.8(7)
Z	2	4	4	4
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	3343.7(8)	1.383	1.385	1.149
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P 21/c	P 21/c	P 21/n	P 21/c
T (K)	150 K	150	150	293
Wavelength Mo-Kα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.358	0.214	0.425	0.130
F (000)	1456	5292	2968	1264
θ limit (°)	2.183 to 27.479	2.2772 to 27.5699	3.076 to 27.484	3.198 to 27.482
Index ranges <i>hkl</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -36 ≤ <i>k</i> ≤ 36 -41 ≤ <i>l</i> ≤ 41	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -40 ≤ <i>k</i> ≤ 42 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -36 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Reflections collected	26918	267916	45748	33897
Independent reflections	7515	27992	15656	7687
Reflections [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	5345	19403	13443	6171
Data / restraints / parameters	7515 / 14 / 446	27992 / 0 / 1626	15656 / 178 / 891	7687 / 0 / 401
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.027	1.030	1.202	1.094
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0542 <i>wR</i> 2 = 0.1463	<i>R</i> 1 = 0.0657 <i>wR</i> 2 = 0.1720	<i>R</i> 1 = 0.0855 <i>wR</i> 2 = 0.2275	<i>R</i> 1 = 0.0652 <i>wR</i> 2 = 0.1404
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0672 <i>wR</i> 2 = 0.1485	<i>R</i> 1 = 0.0986 <i>wR</i> 2 = 0.2002	<i>R</i> 1 = 0.0959 <i>wR</i> 2 = 0.2342	<i>R</i> 1 = 0.0830 <i>wR</i> 2 = 0.1488
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.256, and -1.360	2.035 and -1.002	1.552 and -1.263	0.265 and -0.249

Compound	48	49	51	52
CCDC	1982455	1982457	1982458	2001027
Formula	C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>62</sub> H <sub>44</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
MW	596.89	840.81	845.15	795.10
a (Å)	9.8446(14)	14.192(2)	12.7200(11)	11.9542(16)
b (Å)	10.8788(19)	8.8346(14)	14.7321(13)	9.7509(12)
c (Å)	15	17.444(2)	15.2928(12)	18.570(2)
α (°)	90	90	71.598(3)	90
β (°)	96.549(6)	96.424(6)	66.440(3)	106.220(4)
γ (°)	90	90	73.259(3)	90
V (Å <sup>3</sup> )	1621.2(4)	2173.4(5)	2449.0(4)	2078.4(4)
Z	2	2	2	2
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.223	1.285	1.146	1.270
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P 21/n	P 21/n	P -1	P 21/c
T (K)	150	150	150	150
Wavelength Mo-Kα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.139	0.362	0.111	0.133
F (000)	632	876	888	844
θ limit (°)	2.305 to 27.512	2.350 to 27.510	2.092 to 27.529	2.284 to 27.511
Index ranges <i>hkl</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections collected	13321	18903	46719	17466
Independent reflections	3680	4985	11215	4740
Reflections [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	2931	4158	9181	3969
Data / restraints / parameters	3680 / 0 / 199	4985 / 0 / 253	11215 / 0 / 577	4740 / 0 / 266
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026	1.052	1.024	1.048
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0431	R1 = 0.0828	R1 = 0.0461	R1 = 0.0565
	wR2 = 0.1104	wR2 = 0.2151	wR2 = 0.1212	wR2 = 0.1485
R indices (all data)	R1 = 0.0601	R1 = 0.0940	R1 = 0.0592	R1 = 0.0677
	wR2 = 0.1216	wR2 = 0.2318	wR2 = 0.1325	wR2 = 0.1608
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.316 and -0.321	1.235 and -1.033	0.363 and -0.719	0.534 and -0.597

## IX. Références

- 1) K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, **17**, 875–886. b) J. Hankache, O. S. Wenger, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 5138–5178.
- 2) a) K. Madasamy, D. Velayutham, V. Suryanarayanan, M. Kathiresan, K.-C. Ho, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 4622–4637. b) L. Striepe, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 16924–16940. c) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **38**, 1372–1409. d) T. Nishinaga, (Eds), *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- 3) P. Hindenberg, F. Rominger, C. Romero-Nieto, *Chem. Eur. J.*, 2019, chem.201901837.
- 4) S. Nieto, P. Metola, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, *Organometallics*, 2008, **27**, 3608–3610.
- 5) F. Biaso, T. Cantat, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, M. Geoffroy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7036–7039.
- 6) P. Federmann, H. K. Wagner, P. W. Antoni, J.-M. Mörsdorf, J. L. Pérez Lustres, H. Wadepohl, M. Motzkus, J. Ballmann, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 2033–2038.
- 7) K. Xu, Y. Fu, Y. Zhou, F. Hennersdorf, P. Machata, I. Vincon, J. J. Weigand, A. A. Popov, R. Berger, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 15876–15881.
- 8) a) J. M. Farrell, D. Schmidt, V. Grande, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 11846–11850. b) J. M. Farrell, C. Mützel, D. Bialas, M. Rudolf, K. Menekse, A.-M. Krause, M. Stolte, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 9096–9104.
- 9) B. D. Tilak, 1951, **33**, 71–77.
- 10) K. Nakasuji, H. Kubota, T. Kotani, I. Murata, G. Saito, T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Honda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3460–3466.
- 11) C. Du, S. Ye, Y. Liu, Y. Guo, T. Wu, H. Liu, J. Zheng, C. Cheng, M. Zhu, G. Yu, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 8573–8575.
- 12) Z. Ma, C. Xiao, C. Liu, D. Meng, W. Jiang, Z. Wang, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 4331–4334.
- 13) V. M. Hertz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 8800–8804.
- 14) A. Mitake, R. Nagai, A. Sekine, H. Takano, N. Sugimura, K. S. Kanyiva, T. Shibata, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 6715–6720.
- 15) T. Tsuda, Y. Kawakami, S.-M. Choi, R. Shintani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 8057–8061
- 16) Q. Ge, J. Zong, B. Li, B. Wang, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 6670–6673.
- 17) a) B. Li, W. Peng, S. Luo, C. Jiang, J. Guo, S. Xie, Y. Hu, Y. Zhang, Z. Zeng, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 1417–1421. b) G. Goretzki, E. S. Davies, S. P. Argent, J. E. Warren, A. J. Blake, N. R. Champness, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 10264–10274.

- 18) Y. Tokoro, K. Sugita, S. Fukuzawa, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 13229–13232.
- 19) a) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol 1 & 2; Academic: London, 1964. b) E. Clar, *The Aromatic Sextet*; John Wiley & Sons: London, 1972
- 20) J. Hu, M. H. Nguyen, J. H. K. Yip, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7429-7439.
- 21) J. Hu, J. H. K. Yip, D-L. Ma, K.-Y. Wong, W.-H. Chung, *Organometallics*, 2009, **28**, 51-59
- 22) N. Vila; Y-W. Zhong, J.C. Henderson, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 796-804
- 23) M. Inouye, K. Fujimoto, M. Furusyo, H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1452-1458
- 24) R. Yu, X. Chen, S. F. Martin, Z. Wang, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 1808–1811.
- 25) H. Maeda, T. Maeda, K. Mizuno, *Molecules*, 2012, **17**, 5108–5125.

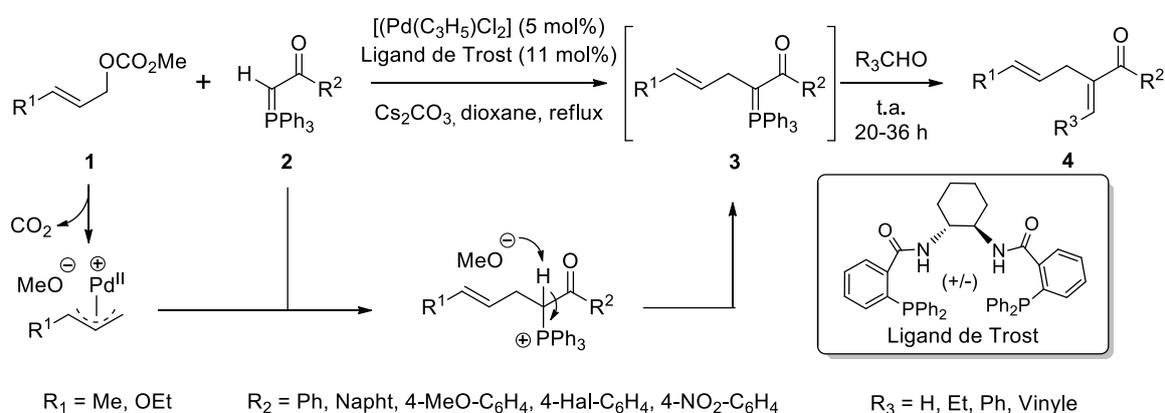
# Chapitre 4 : Synthèse d'hétérocycles phosphorés pi-conjugués par cyclisation intramoléculaire catalytique d'ylure de phosphore

## I. Introduction

### A. Ylure de phosphore et catalyse au palladium

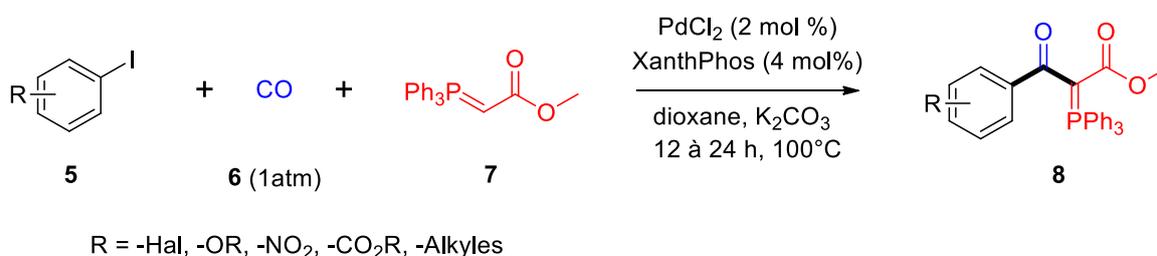
Les ylures de phosphores sont des espèces chimiques neutres et dipolaires possédant une liaison P=C. L'atome de phosphore est positivement chargé tandis que le carbone lui étant lié est négativement chargé.<sup>1</sup> La réaction de Wittig, qui permet de former un alcène à partir d'un ylure et un carbonyle, est probablement la réaction la plus emblématique de ces composés.<sup>2</sup> Dans ce chapitre, le but est d'utiliser la réactivité de ces ylures afin de synthétiser des hétérocycles phosphorés.

En 2010, You *et al*<sup>3</sup> ont décrit la première réaction, tout en un, d'alkylation allylique catalytique au palladium où l'ylure de phosphore est utilisé comme nucléophile (**Schéma 119**). Pour cela, le carbonate allylique **1** et l'ylure de phosphore **2** ont été ajoutés en présence d'une base, le Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de palladium (II) (Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>) permettant le couplage entre les deux espèces avec la formation de l'intermédiaire **3** portant un ylure de phosphore. Cet ylure demeure réactif et l'ajout d'un aldéhyde a permis d'obtenir le composé final **4** par l'intermédiaire d'une réaction de type Wittig. Cette méthode offre de nombreuses voies de diversification en modifiant les groupements portés par le carbonate allylique, par l'ylure de phosphore et par l'aldéhyde avec des rendements allant jusqu'à 88%. Depuis d'autres alkylations d'ylures de phosphore catalysées au palladium ont été reportés dans la littérature<sup>4</sup>. Tian *et al*<sup>5</sup> ont décrit une alkylation avec le même type d'ylures stabilisés cette fois-ci avec le palladium (0) (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) comme catalyseur et avec une amine primaire allylique à la place du carbonate allylique. Tan, Ma *et al*<sup>6</sup> ont utilisé un alcool allylique et le [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>].



**Schéma 119 : Alkylation allylique catalytique au palladium et de réaction de Wittig d'ylures de phosphores par You et al<sup>3</sup>**

Xiao, Xue et al.<sup>7</sup> ont développé la synthèse pallado-catalysée d' $\alpha$ -Acylphosphoranes **8** (Schéma 120). Pour cela, différents groupements iodoaryles **5** ont été utilisés en présence de monoxyde de carbone (1 atm) et de l'ylure stabilisé **7**. Cette méthode catalytique permet de synthétiser une large gamme de composés en modifiant les groupements fonctionnels portés par le groupement aryle iodé **5** avec des groupements halogènes, -OR, -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>R ou encore alkyles. Les auteurs ont obtenu des rendements allant jusqu'à 97% montrant ainsi la bonne tolérance de cette réaction à la présence de groupements fonctionnels.

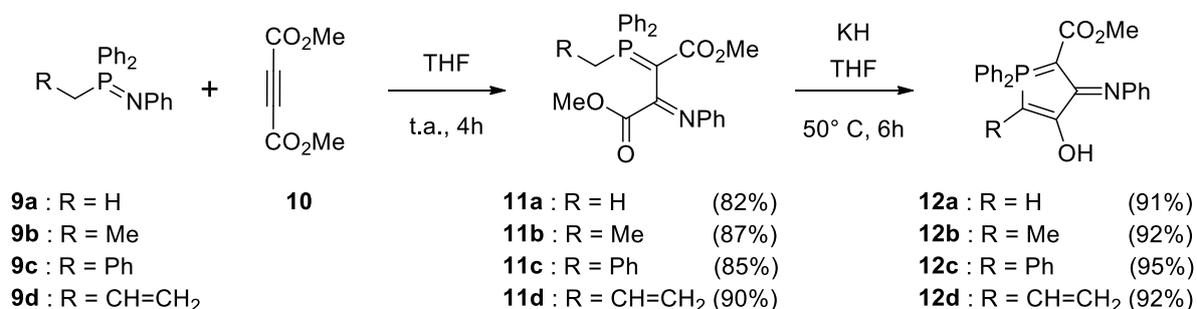


**Schéma 120 : Synthèse des  $\alpha$ -Acylphosphoranes **8** par Xia, Xue et al.<sup>7</sup>**

Ces exemples illustrent donc la possibilité d'utiliser des ylures comme partenaire de couplage dans des réactions pallado-catalysées. Néanmoins, ces réactions demeurent peu décrites, laissant un large champ de perspective pour la synthèse de composés phosphorés, en particuliers des hétérocycles  $\pi$ -conjugués.

## B. Hétérocycles insaturés à 5 chaînons incorporant un ylure de phosphore

Barluenga *et al.* ont développé en 1986 la synthèse d'une famille de  $\lambda^5$ -phospholes **12a-d** (Schéma 121).<sup>8</sup> Le traitement des iminophosphoranes **9a-d** avec le diméthylacétylènedicarboxylate **10** (DMAD) a mené à la synthèse des intermédiaires **11a-d**. Finalement les  $\lambda^5$ -phospholes **12a-d** ont pu être obtenus par l'ajout d'hydrure de potassium (KH) et en chauffant à 50°C dans le THF avec de bons rendements compris entre 91 et 95%. Il est notable que lorsque l'imine initiale est remplacée par un ylure (soit quand N est remplacé par CH), la première étape mène bien à un intermédiaire similaire mais la seconde étape ne mène pas à la formation du phosphole. Les propriétés optiques n'ont pas été décrites par les auteurs.



**Schéma 121 : Synthèse des  $\lambda^5$ -phospholes **12a-d** par Barluenga et al.<sup>8</sup>**

Hayashi *et al* ont décrit en 2010 la synthèse des Bis-3-oxo- $\lambda^5$ -phospholes **15a-c** (Schéma 122).<sup>9</sup> Ces derniers ont été synthétisés par l'ajout d'un alcyne pauvre en électrons **13** sur la phosphine **14** permettant ainsi de réaliser une réaction en cascade. Afin de diversifier ces composés, les auteurs ont utilisé deux alcynes différents, le DMAD et le diéthylacétylènedicarboxylate. Les substituants exocycliques de l'atome de phosphore ont aussi été modifiés avec la présence de groupements phényles ou de groupements cyclohexyles. Les conditions optimales ont été obtenues avec l'utilisation de la DMAD sur la diphénylphosphine avec un rendement de 54% pour le composé **15a**. Sa structure cristallographique a été obtenue (Figure 98). Les deux cycles à 5 chaînons sont plans avec des longueurs de liaison P-C de 1,744(5) Å et 1,821(6) Å et un angle autour du phosphore de 93,7(2)°. La liaison C-C entre le carbonyle et la liaison P=C est plus courte (1,396(6) Å) qu'une simple liaison C-C, ce qui montre la présence d'une délocalisation. En spectroscopie d'absorption UV-Visible, ce composé possède une large bande d'absorption dans le rouge et le proche infrarouge entre 550 et 1100 nm ( $\lambda_{\text{max}} = 807$  nm).

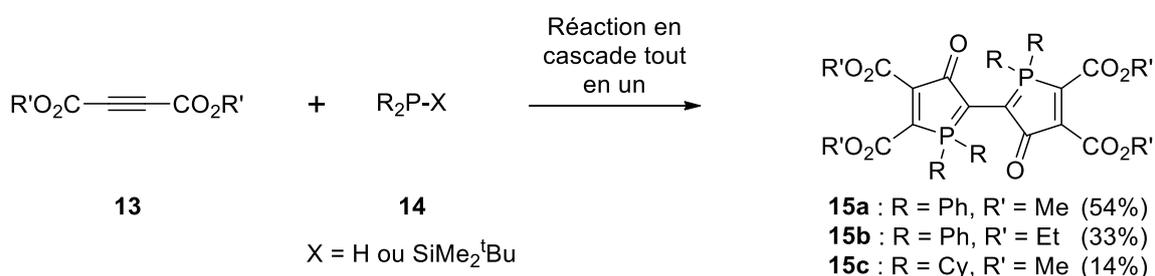


Schéma 122 : Synthèse des Bis-3-oxo- $\lambda^5$ -phospholes **15a-c** par Hayashi *et al*<sup>9</sup>

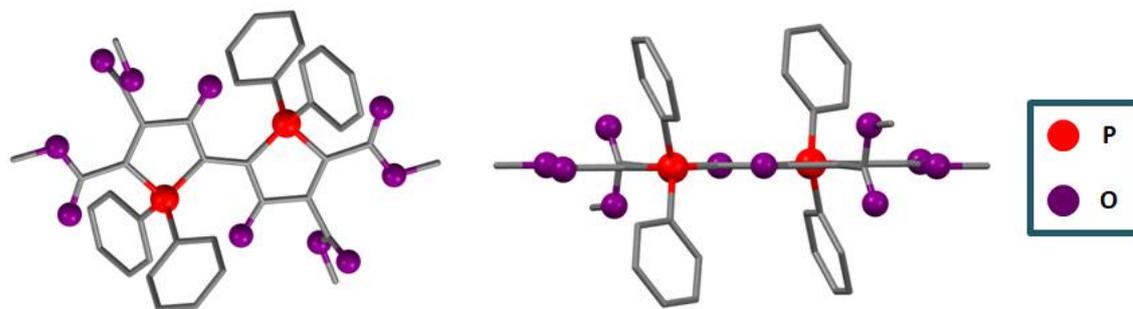
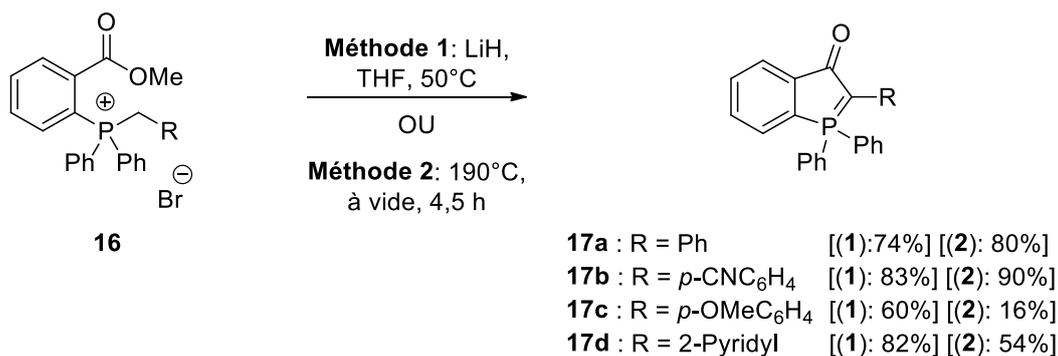


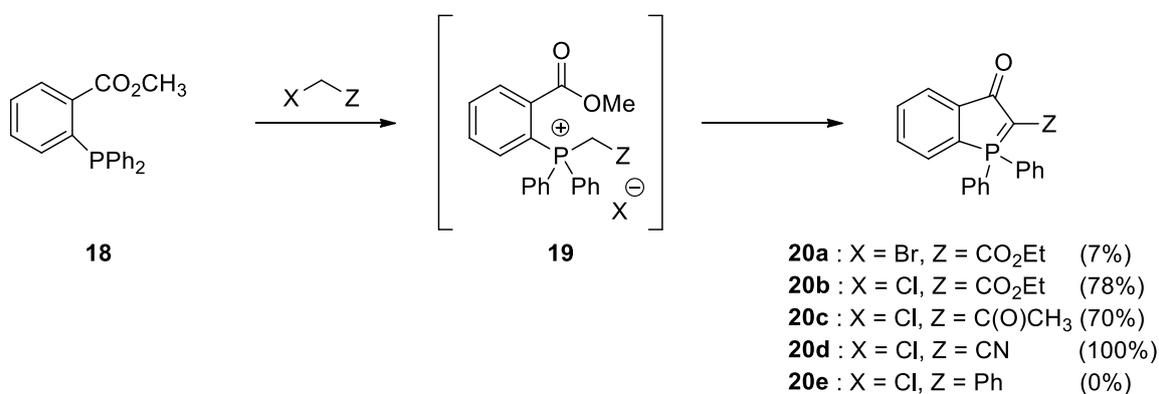
Figure 98 : Structure cristallographique Bis-3-oxo- $\lambda^5$ -phosphole **15a**

Le même groupe a développé, en 2017, trois méthodes de synthèse des 3-Oxo- $\lambda^5$ -benzophospholes par acylation intramoléculaire d'ylure de phosphore.<sup>10</sup> Les deux premières méthodes ont été réalisées sur les phosphoniums **16** (Schéma 123). La première méthode nécessite l'ajout d'une base, l'hydruure de lithium (LiH), permettant une première déprotonation du proton en alpha de l'atome de phosphore avec la formation d'un ylure. Ensuite, l'ylure formé a opéré la fermeture de cycle intramoléculaire par addition-élimination. Un second équivalent de LiH a mené à la formation de l'ylure final avec l'obtention des composés **17a-d**. Cette méthode a permis d'introduire divers groupements aryles en utilisant différents phosphoniums de départ. La seconde méthode a pu être réalisée sur les mêmes précurseurs **16**, en chauffant à de fortes températures sous vide, permettant d'obtenir des rendements similaires excepté pour le *p*-anisyl qui, en raison de son effet donneur, inhibe la formation de l'ylure à cette température.



**Schéma 123 :** Première (1) et seconde (2) méthode de synthèse des 3-oxo- $\lambda^5$ -phospholes 17a-d par Hayashi et al<sup>10</sup>

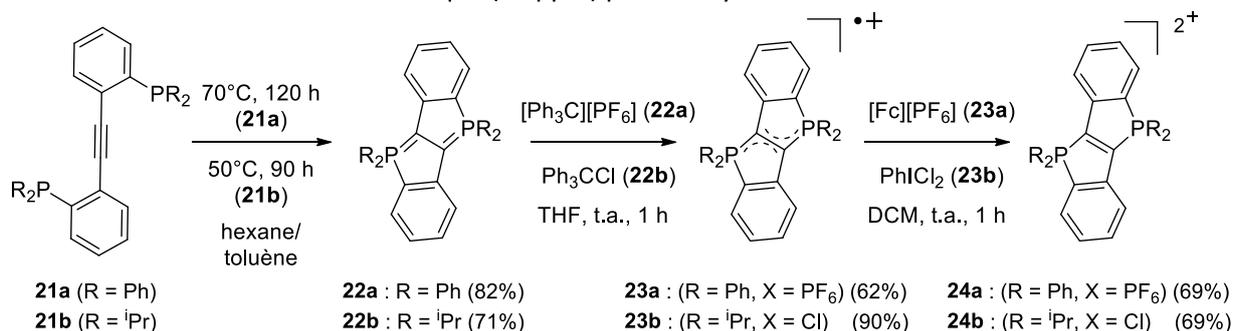
La troisième méthode a été réalisée directement à partir de la phosphine **18** (Schéma 124). Cette phosphine a été chauffée dans différents réactifs de type XCH<sub>2</sub>Z (Bromoacétate, chloroacétates, chloroacétonitrile, 1-chlorobutane-2-one, chlorure de benzyle). A 120°C, le phosphonium est formé *in situ* mais le traitement thermique a directement mené à la formation des cycles à 5 chaînons **20a-e**. Cette réaction nécessite l'utilisation de réactifs halogénés portant des groupements accepteurs. L'utilisation d'un réactif chloré plutôt qu'un réactif bromé permet de drastiquement augmenter le rendement de cette réaction. En effet, avec Z = CO<sub>2</sub>Et, l'utilisation d'un réactif chloré permet d'obtenir un rendement de 78% contre 7% pour le réactif bromé. Par cette méthode, les auteurs ont donc pu insérer différents groupements accepteurs et avec de bons rendements, supérieurs à 70%.



**Schéma 124 :** Troisième méthode de synthèse des 3-oxo- $\lambda^5$ -phospholes 20a-e par Hayashi et al<sup>10</sup>

Récemment, Ballman, Motzkus et al ont décrit la synthèse des diphosphadibenzo[a,e]pentalenes **24a-b** (Schéma 125).<sup>11</sup> Les 2,2'-diphosphetolanes **21a-b** ont été utilisés afin de réaliser une cyclisation thermique à 70°C pendant 120 h pour **21a** et 50°C pendant 90 h pour **21b** permettant d'obtenir de bons rendements, respectivement de 82% et 71%. Ces composés sont sensibles à l'air et à l'humidité. La structure cristallographique de **22b** montre qu'il est totalement plan. Les calculs de NICS(1) (B3LYP/def2TZVPP) soulignent que les cycles à 5 chaînons sont non-aromatiques avec des valeurs de + 0 ppm. Les auteurs ont réalisé l'oxydation chimique de ces espèces avec [Ph<sub>3</sub>C][PF<sub>6</sub>] ou Ph<sub>3</sub>CCl permettant d'obtenir les espèces radicales cationiques **23a** et **23b**. Ces radicaux ont été caractérisés en RPE et possèdent une valeur de facteur g autour de 2,002 ce qui est caractéristique des radicaux purement organiques. L'utilisation d'un second oxydant, [Fc][PF<sub>6</sub>] ou PhCl<sub>2</sub> permet d'obtenir les composés dicationiques **24a** et **24b**. Contrairement aux composés neutres, ces composés sont stables à l'air et à l'oxygène. Ils sont émissifs en solution

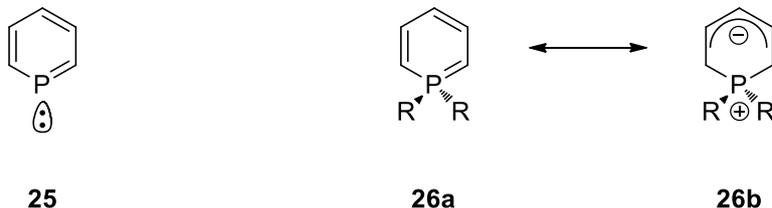
respectivement à 488 nm ( $\phi = 24\%$ ) et 518 nm ( $\phi = 74\%$ ). Ces composés sont également émissifs à l'état solide dans le jaune. Il est également intéressant de noter que la double oxydation permet d'obtenir un caractère anti-aromatique (+9 ppm) pour les cycles à 5 chaînons.



**Schéma 125: Synthèse des Diphosphadibenzo[*a,e*]pentalènes 24a-b par Ballman, Motzkus et al** <sup>11</sup>

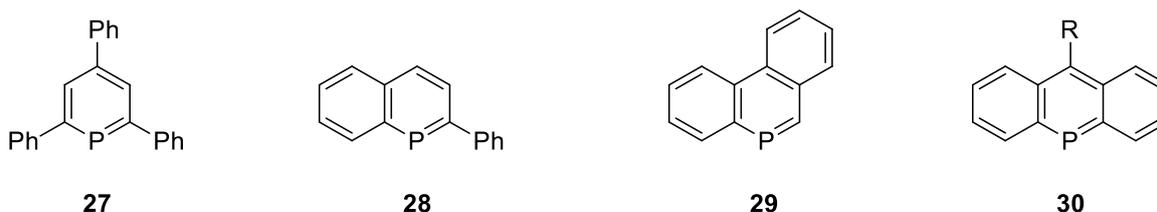
### C. Hétérocycles insaturés à 6 chaînons incorporant un ylure de phosphore

La  $\lambda^3$ -phosphinine **25** et la  $\lambda^5$ -phosphinine **26a** (**Figure 99**) sont toutes deux planes et aromatiques. La différence entre ces deux cycles demeure dans la nature ambivalente de la  $\lambda^5$ -phosphinine qui peut être considérée comme une structure cyclique d'ylure de phosphore **26b** chargée positivement sur l'atome de phosphore et négativement sur la structure carbonée respectant néanmoins la règle d'Hückel avec la délocalisation de 6 électrons.



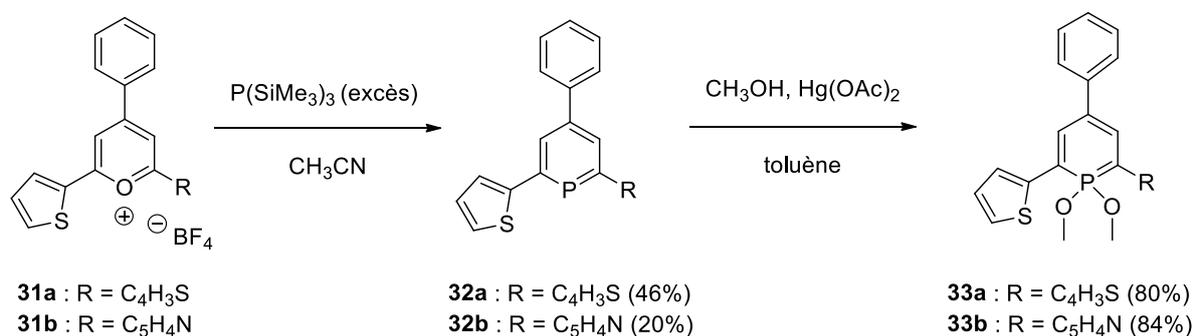
**Figure 99 :  $\lambda^3$ -phosphinines 17 et  $\lambda^5$ -phosphinines 26**

La première  $\lambda^3$ -phosphinine **27** a été synthétisée par Märkl *et al* en 1966.<sup>12</sup> Par la suite ces hétérocycles furent insérés dans différents motifs comme le phosphanaphtalène **28** <sup>13</sup>, le phosphaphénanthrène **29** <sup>14</sup> et le phosphaanthracène **30** <sup>15</sup> (**Figure 100**). Ces composés ont principalement été étudiés pour de la chimie de coordination <sup>16</sup>. Les propriétés optiques des phosphanaphtalènes, des phosphaphénanthrènes et des phosphaanthracènes ont très peu été décrites.



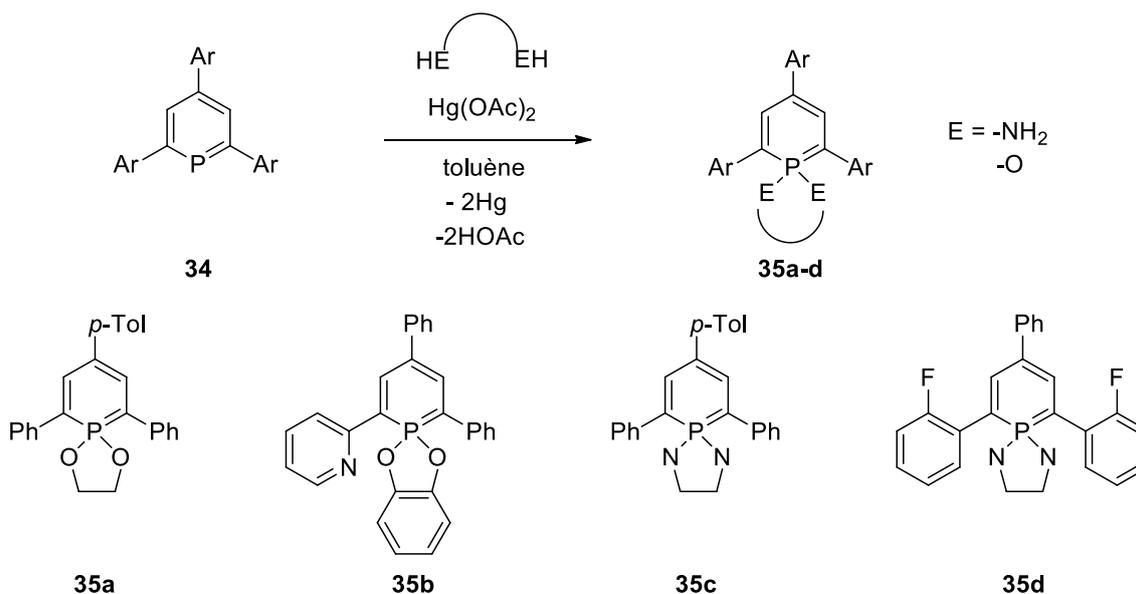
**Figure 100 : Composés incorporant un cycle insaturé à 6 chaînons avec une liaison P=C et un  $\lambda^3$ -P décrits dans la littérature**

En 2007, Müller *et al* ont synthétisé des  $\lambda^3$  et des  $\lambda^5$ -phosphinines à partir des pyryliums **31a-b** (Schéma 126).<sup>17</sup> Ces composés, en présence de la phosphine  $P(\text{SiMe}_3)_3$  en excès, ont mené à la formation des  $\lambda^3$ -phosphinines **32a-b**. Ensuite, les auteurs ont utilisé une méthode au mercure avec  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  ayant été décrite par Städe *et al* en 1968.<sup>18</sup> L'atome de phosphore a ainsi pu être fonctionnalisée avec le passage d'un environnement  $\sigma^2, \lambda^3$  à un environnement  $\sigma^4, \lambda^5$ . Cette voie de synthèse a permis la diversification de ces composés en utilisant différents groupements aryles en  $\alpha$  du phosphore menant à l'obtention des  $\lambda^5$ -phosphinines **33a-b**. Alors que les  $\lambda^3$ -phosphinines sont faiblement émissives en solution ( $\phi < 1\%$ ), les  $\lambda^5$ -phosphinines le sont davantage ( $\lambda_{\text{em}} = 500\text{-}503\text{ nm}$ ) avec des rendements quantiques de fluorescence compris entre 5 et 99%. Ces composés montrent également de la phosphorescence à basse température avec des temps de vie de l'ordre de la milliseconde ( $\lambda_{\text{phos}} = 602\text{-}606\text{ nm}$ ).



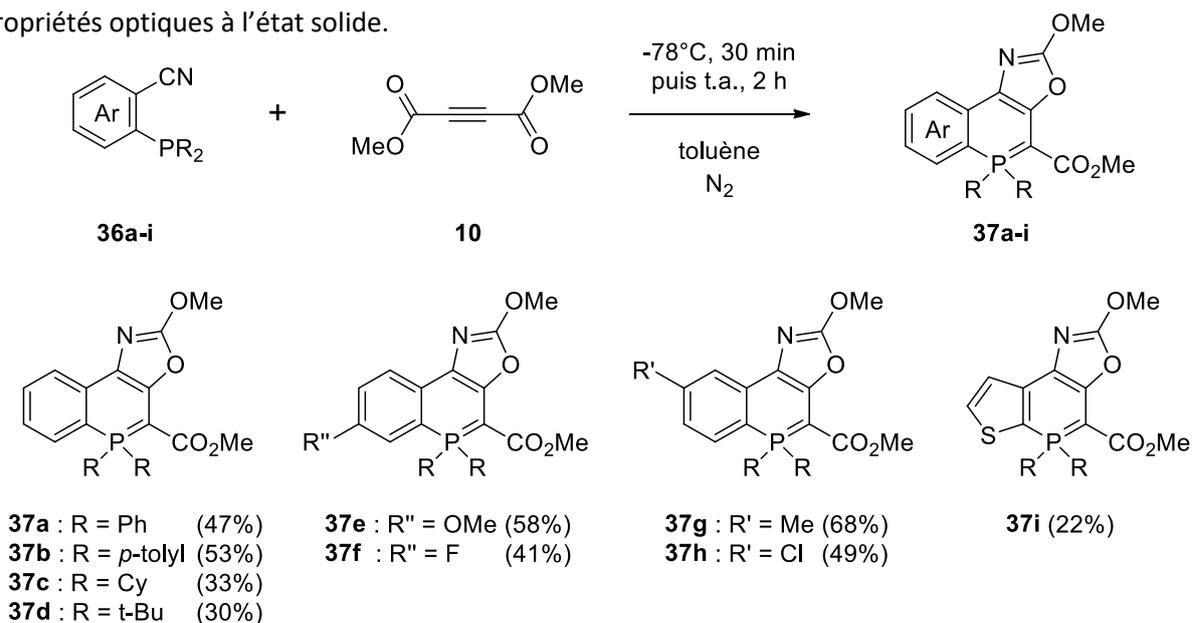
**Schéma 126** : Synthèse des 2,4,6-triaryles  $\lambda^3$  **32a-b** et  $\lambda^5$ -phosphinines **33a-b** par Müller *et al*<sup>17</sup>

Récemment, Müller, Hissler, Nyulàsi *et al* ont décrit la synthèse de 2,4,6-triaryles- $\lambda^5$ -phosphinines similaires portant différents substituants sur le squelette carboné mais aussi au niveau de l'atome de phosphore (Schéma 127).<sup>19</sup> Pour cela, les phosphinines- $\sigma^2, \lambda^3$  **34** sont converties en phosphinines- $\sigma^4, \lambda^5$  **35a-d** par réaction avec  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  en présence du 1,2-éthanediol, du catéchol, ou du *N,N'*-diméthyl-éthylènediamine. Toutes ces modifications ont un faible impact sur les émissions en solution ( $\lambda_{\text{em}} = 452\text{-}482\text{ nm}$ ,  $\phi = 13\text{-}42\%$ ) et un plus fort impact pour les émissions à l'état solide ( $\lambda_{\text{em}} = 442\text{-}517\text{ nm}$ ,  $\phi = 14\text{-}32\%$ ). Ces composés possèdent deux vagues irréversibles en oxydation avec, pour les premières vagues, de faibles potentiels compris entre +0,47 vs DmFc et +1,09 vs DmFc). Finalement le composé **35d** a pu être inséré dans une OLED permettant d'obtenir des EQE allant jusqu'à 0,96%.



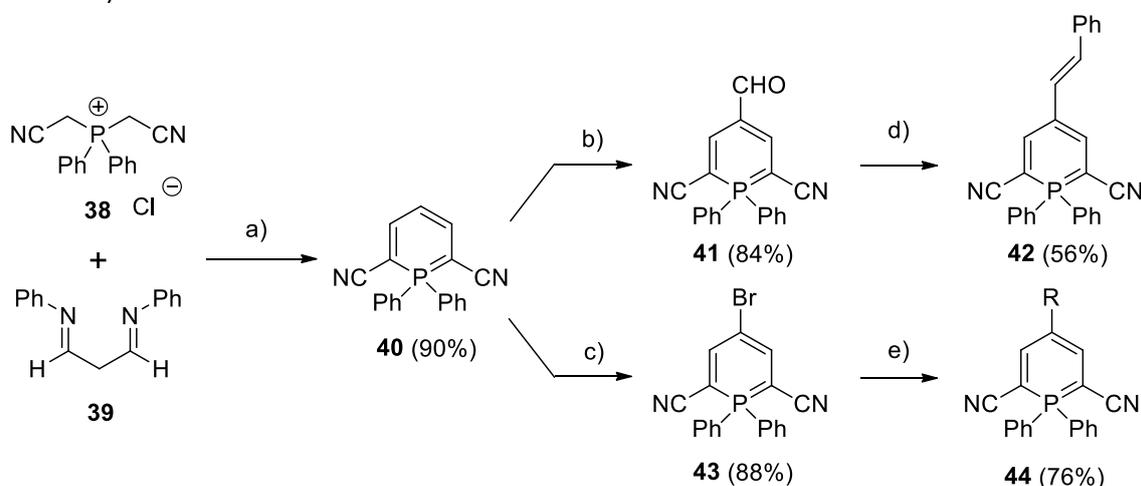
**Schéma 127 : Synthèse des 2,4,6-triaryles- $\lambda^5$ -phosphinines 35a-d par Müller, Hissler, Nyulàsi et al <sup>19</sup>**

En 2017, Mathey *et al* ont décrit la synthèse en une étape de  $\sigma^4, \lambda^5$ -phosphanaphtalènes (**Schéma 128**).<sup>20</sup> La 2-diphénylphosphinobenzonitrile **36** et le DMAD **10** sont ajoutés à  $-78^\circ\text{C}$  puis la réaction est laissée à agiter pendant 2 heures. En utilisant différentes phosphines initiales **36a-i**, les auteurs ont réalisé différentes modifications des substituants de l'atome de phosphore (Composés **37a-d**), en ajoutant des groupements en position 3 (Composés **37e-f**) ou en position 4 (Composés **37g-h**) du phosphanaphtalène. Enfin, il est également possible de modifier le cycle aromatique contigu à l'hétérocycle phosphoré à 6 chaînons, par exemple avec un thiophène (Composé **37i**). Étonnamment, seuls les composés avec les atomes de phosphore portant des alkyles (Composés **37c-d**) sont émissifs en solution dans le jaune autour de 520 nm. Les auteurs ne décrivent pas leurs propriétés optiques à l'état solide.



**Schéma 128 : Synthèse des  $\sigma^4, \lambda^5$ -phosphanaphtalènes 37a-i par Mathey, Duan et al <sup>20</sup>**

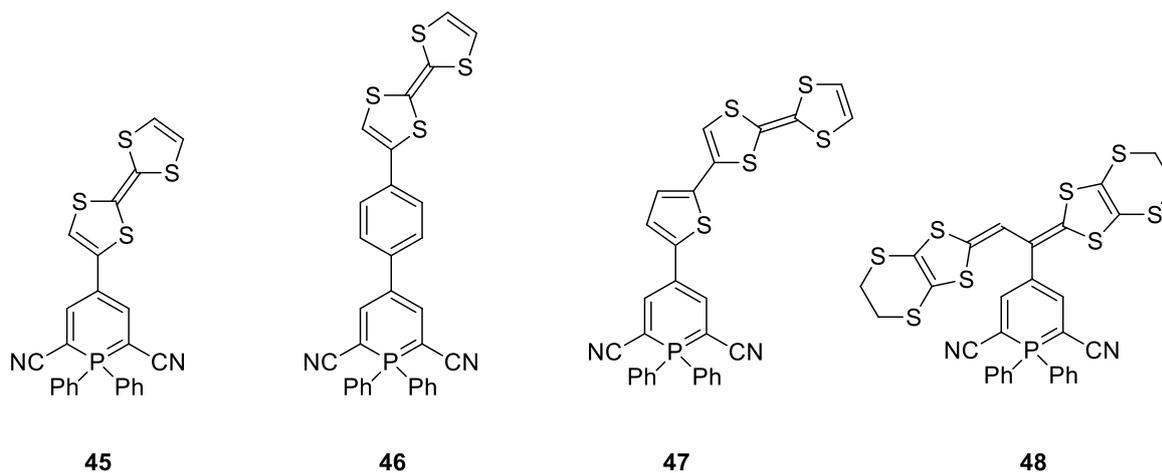
En 2018, Hayashi *et al* ont synthétisé une nouvelle famille de  $\lambda^5$ -phosphinines (**Schéma 129**).<sup>21</sup> L'ajout du sel de bis(cyanométhyl)-phosphonium **38** et du 1,3-dialdimine **39** en présence du DBU comme base permet d'obtenir la 2,6-dicyano-1,1-diphényle- $\lambda^5$ -phosphinine **40** avec un bon rendement de 90%. Cette phosphinine a pu être aisément post-fonctionnalisée. En effet, les calculs DFT montrent que la position en para du phosphore, possède une densité électronique contribuant à la HO mais pas à la BV, ce qui est favorable à la modification de ces  $\lambda^5$ -phosphinines par fonctionnalisation régiosélective de cette position. Ainsi, les auteurs ont pu réaliser, sur cette position, une formylation menant au composé **41** puis une réaction de McMurry permettant d'obtenir l'alcène **42**. Les auteurs ont également halogéné cette position (Composé **43**) offrant, par la suite, la possibilité de réaliser des réactions de couplage. Un groupement phényle a par exemple pu être inséré à l'aide d'un couplage de Suzuki (Composé **44**). Toutes ces modifications permettent de balayer une large gamme en émission entre 463 et 581 nm avec des rendements quantiques allant jusqu'à 92% ( $\phi = 13$ -92%). Ces composés sont également émissifs à l'état solide, entre 514 et 616 nm ( $\phi = 5$ -42%).



(a) DBU (2 eq), DMSO, t.a., 17h (b)  $\text{POCl}_3$  (1,2 eq), DMF, 60°C, 3 h; (c)  $\text{Py-HBr}_3$  (1 eq),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 1 h; (d)  $\text{Ph}_3\text{P=CHPh}$  (1,1 eq), THF, t.a., 12 h; (e)  $\text{PhB(OH)}_2$  (1,7 eq), 4 mol %  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aq. (8 eq), toluène- $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH, reflux, 24 h

#### Schéma 129 : Synthèse des 2,6-dicyano-1,1-diphényle- $\lambda^5$ -phosphinine 40-44 par Hayashi *et al*<sup>21</sup>

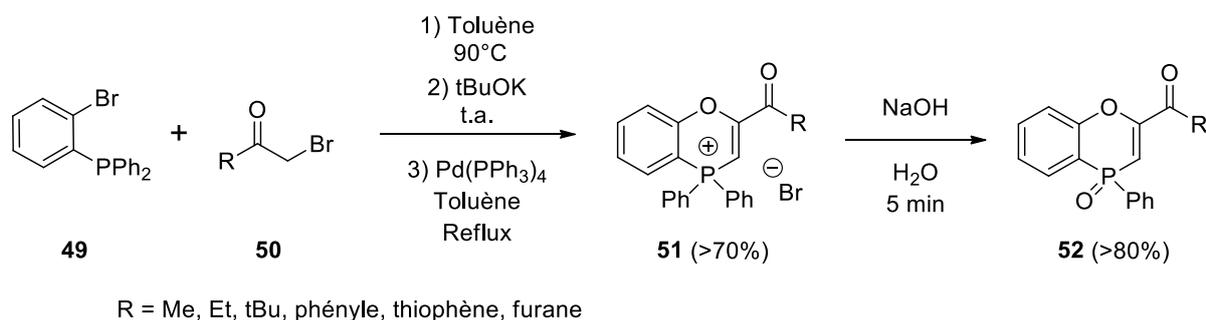
Par la suite le même groupe a fonctionnalisé ces composés avec des groupements soufrés donateurs d'électrons dérivés du TTF (Tétrathiafulvalène) (Composés **45-47**, **Schéma 130**) ou de l'EBDT (ethanediylidene-2,2'-bis(1,3-dithiole)) (Composés **48**, **Schéma 130**).<sup>22</sup> Ces quatre composés possèdent trois vagues réversibles en oxydation. Les deux premières à de faibles potentiels ( $E_{\text{ox1}} = -0,14$  à  $-0,06$  V vs Fc et  $E_{\text{ox2}} = +0,10$  à  $+0,36$  V vs Fc) sont similaires à celles du TTF ( $E_{\text{ox1}} = -0,09$  V vs Fc,  $E_{\text{ox2}} = +0,37$  V vs Fc). La troisième vague possède un plus fort potentiel d'oxydation ( $E_{\text{ox3}} = +0,70$  à  $+1,15$  V vs Fc) et correspond probablement à l'oxydation de la phosphinine. La spectroélectrochimie du composé **48** a été mesurée. La première oxydation menant à l'espèce radicale cationique conduit à un fort déplacement bathochrome ( $\lambda_{\text{abs}} = 1100$  nm pour **48<sup>+</sup>**). La seconde oxydation, menant à l'espèce dicationique conduit quant à elle à un moins fort déplacement vers le rouge ( $\lambda_{\text{abs}} = 679$  nm pour **48<sup>2+</sup>**). L'ajout de ces donateurs d'électrons a provoqué une perte de l'émission due à la présence d'un transfert d'électron entre les TTF et les  $\lambda^5$ -phosphinines.



**Schéma 130** :  $\lambda^5$ -phosphinines 45-48 fonctionnalisées avec des groupements TTF et EBDT décrites par Hayashi et al<sup>22</sup>

## II. Projet

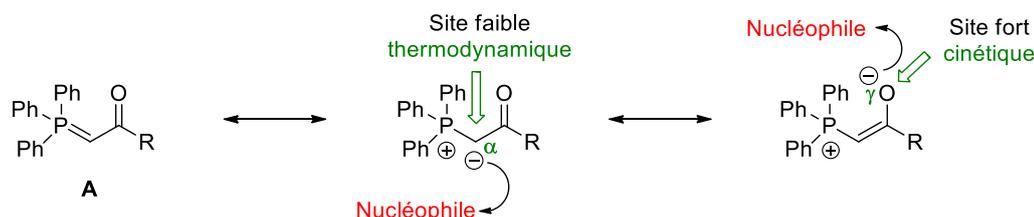
Xiao, Huang *et al* ont décrit la synthèse des phosphachromones **52** à partir d'une cyclisation intramoléculaire type Ullmann catalysée au palladium avec une synthèse tout en un (**Schéma 131**).<sup>23</sup> Cette réaction a été réalisée à partir du (2-Bromophényl)diphénylphosphine **49** qui dans un premier temps opère une substitution sur les bromures de phénacyles **50**. Ensuite, une base a été ajoutée menant à la formation d'un ylure puis le palladium (0) a entraîné la fermeture de cycle avec la formation du composé **51**. Les auteurs ont pu diversifier le groupement en alpha du carbonyle, en utilisant différents phénacyles constitués de groupements alkyles ou aryles, avec de bons rendements supérieurs à 70%. Enfin, un traitement basique, à la soude, a conduit à la formation des phosphachromones **52** avec un atome de phosphore- $\sigma^4, \lambda^5$ .



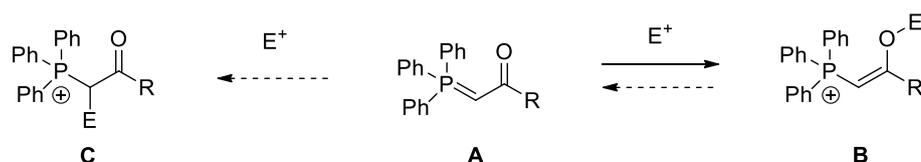
**Schéma 131 : Synthèse des phosphachromones 44 par Xiao, Huang *et al***<sup>23</sup>

Mayr, Byrne *et al* ont étudié les propriétés nucléophiles ambivalentes de l'ylure stabilisé **A**.<sup>24</sup> En effet, cet ylure possède deux tautomères (**Schéma 132, a**) et donc une attaque nucléophile peut être réalisée à partir de deux sites : par le carbone en alpha du phosphore ou par l'oxygène en gamma du phosphore. L'attaque nucléophile par l'oxygène est cinétiquement favorable et lorsque la réaction est irréversible, mène au composé cinétique **B**. Au contraire si l'addition sur l'électrophile est réversible, la réaction permet d'obtenir le produit d'addition à partir du site carboné en alpha du phosphore avec le composé thermodynamique **C**.

### a) Ambivalence des ylures de phosphore stabilisés par un carbonyle



### b) Réaction d'addition d'un ylure de phosphore sur un électrophile



**Schéma 132 : Ylures de phosphore stabilisés par des carbonyles**

Dans ce chapitre le but est d'adapter la méthode de synthèse de Xiao, Huang *et al* sur les différents (bromoaryl)diphénylphosphines **D** et **G** (Schéma 133). Ceci pourrait permettre d'obtenir différents types de composés selon si le rôle de nucléophile est joué par le carbonyle ou l'ylure. Par conséquent, cette réaction pourrait mener aux composés à 7 et 8 chaînons (**E** et **F**) ou bien, après déprotonation, aux cycles à 5 et 6 chaînons incorporant une liaison P=C (**F** et **I**).

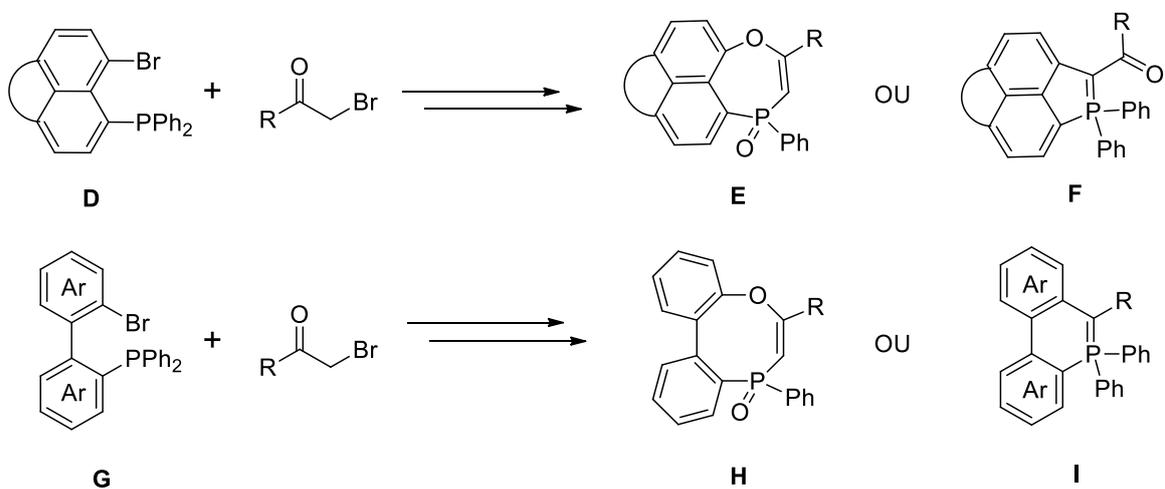
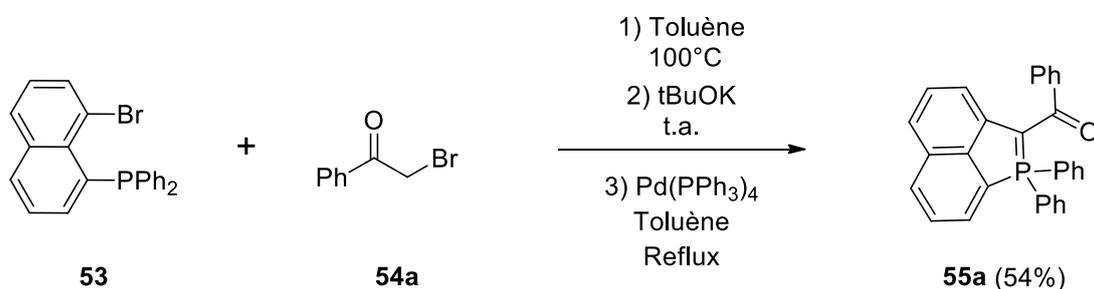


Schéma 133 : Stratégies de synthèse pour ce chapitre

### III. Synthèse d'hétérocycles phosphorés

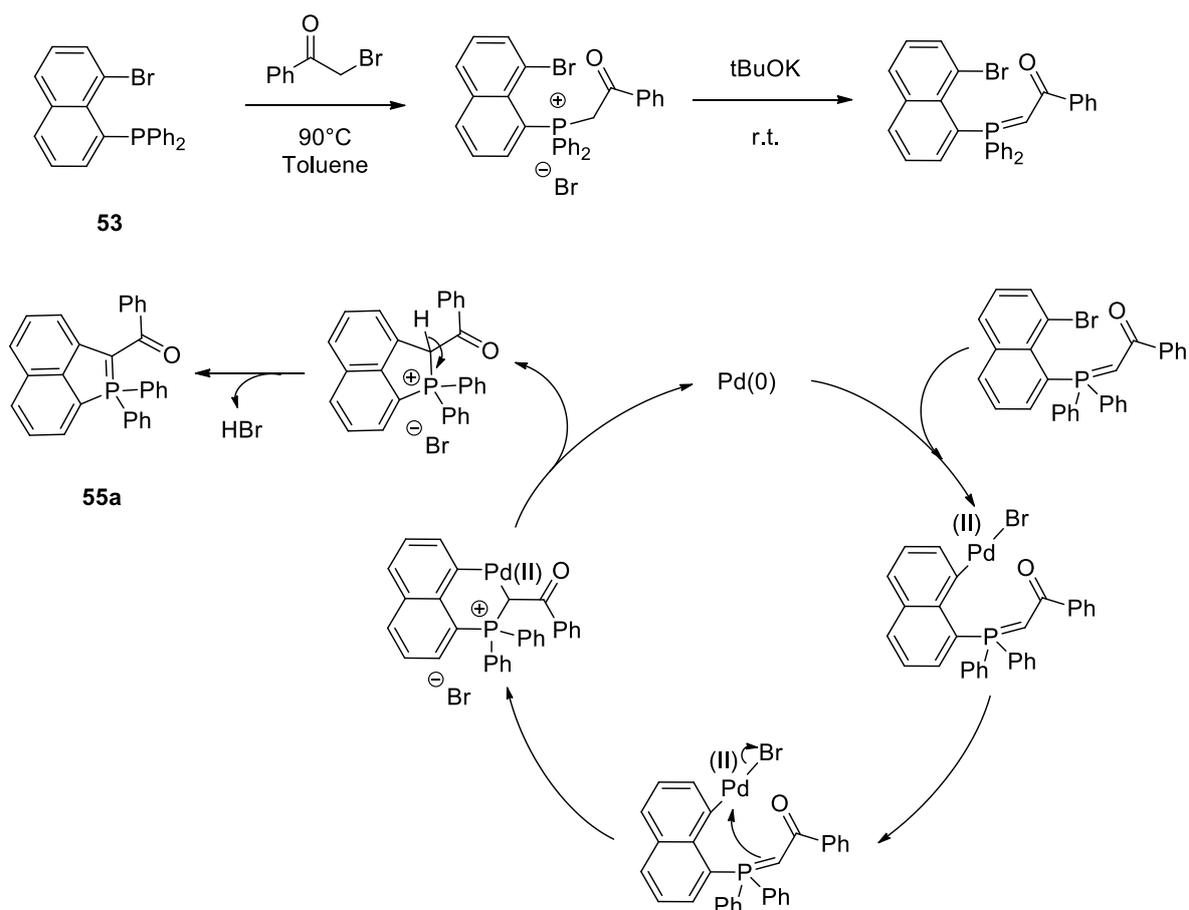
#### A. Synthèse d'hétérocycles insaturés à 5 chaînons incorporant un ylure de phosphore

La méthode décrite par Xiao, Huang *et al.*<sup>23</sup> a été testée sur la (bromonaphtyl)diphénylphosphine **53** avec le bromure de phénacyle **54a** (**Schéma 134**). La réaction n'a pas mené à la formation du cycle à 7 chaînons incorporant un atome de phosphore et un atome d'oxygène mais à la formation du cycle à 5 chaînons avec un atome de phosphore  $\sigma^2$ -endo, $\sigma^2$ -exo, $\lambda^5$  et une liaison P=C endocyclique (composé **55a**). Ce composé est stable à l'air et à l'oxygène. En spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$ , ce composé possède un pic caractéristique du groupement cétone (C=O) à 185,7 ppm ainsi qu'un doublet caractéristique de l'ylure (P=C) à 77,8 ppm. Le phosphaacénaphtylène **55a** a également été caractérisé par diffraction des rayons X (**Figure 101**).



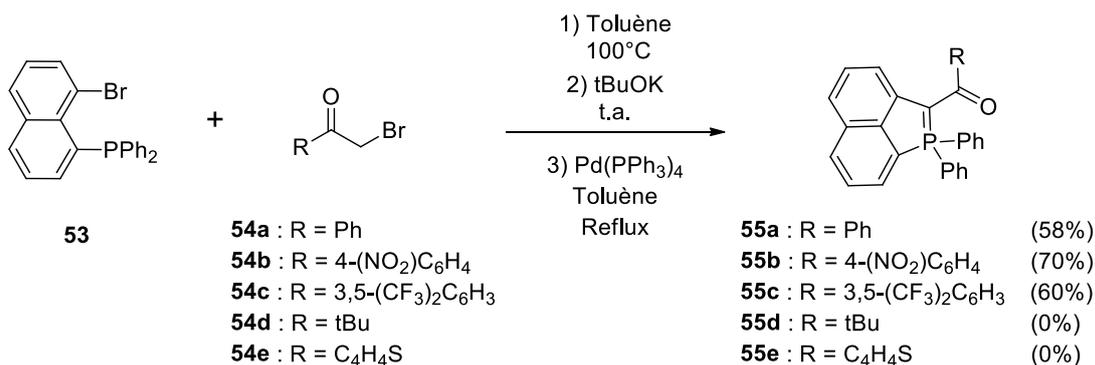
**Schéma 134 : Synthèse du phosphaacénaphtylène 55a**

Les travaux, décrits dans la littérature, portant sur les cyclisations intramoléculaires pallado-catalysées<sup>25</sup> ainsi que ceux portant sur les réactions pallado-catalysées faisant intervenir un ylure de phosphore comme nucléophile<sup>3-7</sup>, permettent de proposer un mécanisme pour cette réaction (**Schéma 135**). Les premières étapes de cette voie de synthèse sont similaires à celles décrites par Xiao, Huang *et al.* Tout d'abord, une substitution nucléophile de la phosphine est réalisée sur le bromure de phénacyle **54a** à reflux du toluène menant à l'obtention du phosphonium ( $^{31}\text{P} = +31,25$  ppm). Ensuite l'ajout d'une base forte à t.a., le tBuOK, entraîne la déprotonation de la position en  $\alpha$  du carbonyle avec la formation de l'ylure ( $^{31}\text{P} = +23,8$  ppm). Puis Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> est ajouté permettant de réaliser une addition oxydante sur la liaison C-Br. C'est à partir de cette étape que la réaction diffère de celle présentée par Xiao, Huang *et al.* En effet, l'attaque nucléophile avec la formation de l'énolate n'a pas lieu, probablement car la formation de cette espèce entraînerait la formation d'un cycle à 8 chaînons, ce qui est non favorisé avec le palladium. Ici, l'attaque nucléophile sur le palladium provient de l'ylure avec la formation d'un cycle à 6 chaînons, davantage favorisé, entraînant la libération du brome présent sur le palladium. Enfin, une élimination réductrice suivie de la libération d'un proton permet d'obtenir l'hétérocycle phosphoré à 5 chaînons **55a** incorporant une liaison P=C. La réaction a été testée avec 2,1 équivalents de tBuOK, le rendement étant inchangé. Puisque la déprotonation ne nécessite pas un ajout stœchiométrique de base, cette dernière n'intervient pas dans la déprotonation.



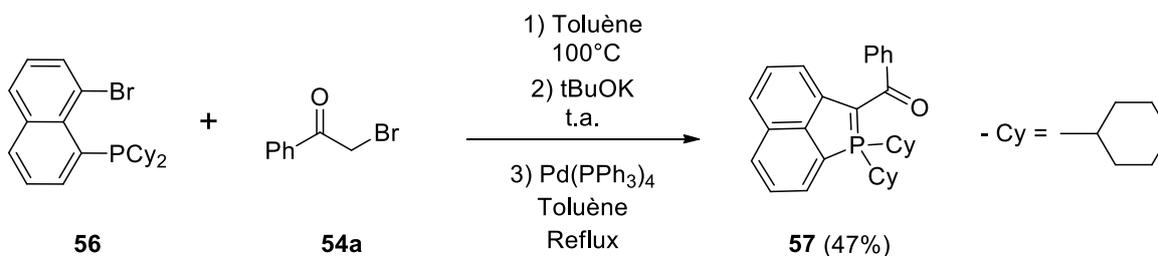
**Schéma 135 : Mécanisme de la réaction tout en un menant au phosphaaacénaphthylène 55a**

Par la suite, différents bromures de phénacyles ont été utilisés tels que le bromure de 4-nitrophénacyle **54b** et le 3',5'-Bis(trifluorométhyl)-2-bromoacétophénone **54c** permettant d'obtenir les phosphaaacénaphthylènes **55a-c** avec des rendements corrects compris entre 58% et 70% (**Schéma 136**). Pour le 1-bromopinacolone **54d** et le 2-(2-Bromoacétyl)thiophène **54e** l'usage de ce phénacyle n'a pas mené au composé désiré. La substitution du (bromonaphthyl)diphénylphosphine sur ces espèces bromées n'a pas eu lieu, le précurseur **53** n'étant probablement pas suffisamment nucléophile pour réaliser la substitution nucléophile sur les phénacyles électroniquement plus riches. En spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  les composés **55a-c** possèdent un doublet caractéristique du groupement cétone ( $\text{C}=\text{O}$ ) compris entre 180 et 190 ppm ainsi qu'un doublet caractéristique de l'ylure ( $\text{P}=\text{C}$ ) compris entre 77 et 79 ppm.



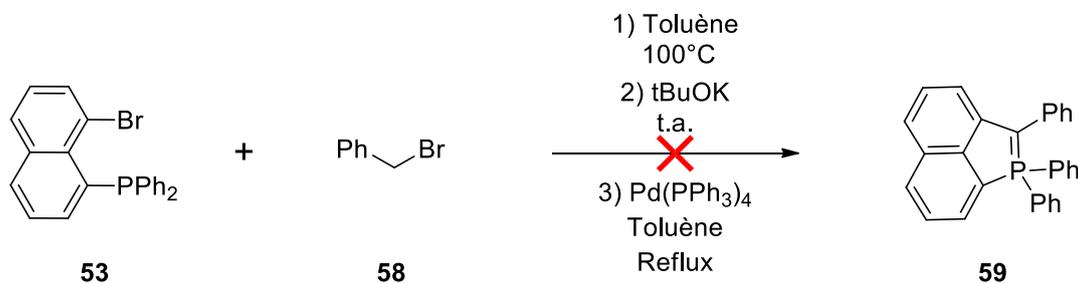
**Schéma 136 : Synthèse des phosphaacénaphylènes 55a-e**

Afin d'effectuer des modifications périphériques, la réaction a été réalisée avec le précurseur (bromonaphtyl)dicyclohexylphosphine **56** et le bromure de phénacyle **54a** (**Schéma 137**). Dans les mêmes conditions, cette réaction a permis de modifier les substituants portés par l'atome de phosphore menant à l'obtention du composé **57**. Ce composé a également été caractérisé par diffraction des rayons X (**Figure 101**).



**Schéma 137 : Modification des substituants portés par l'atome de phosphore**

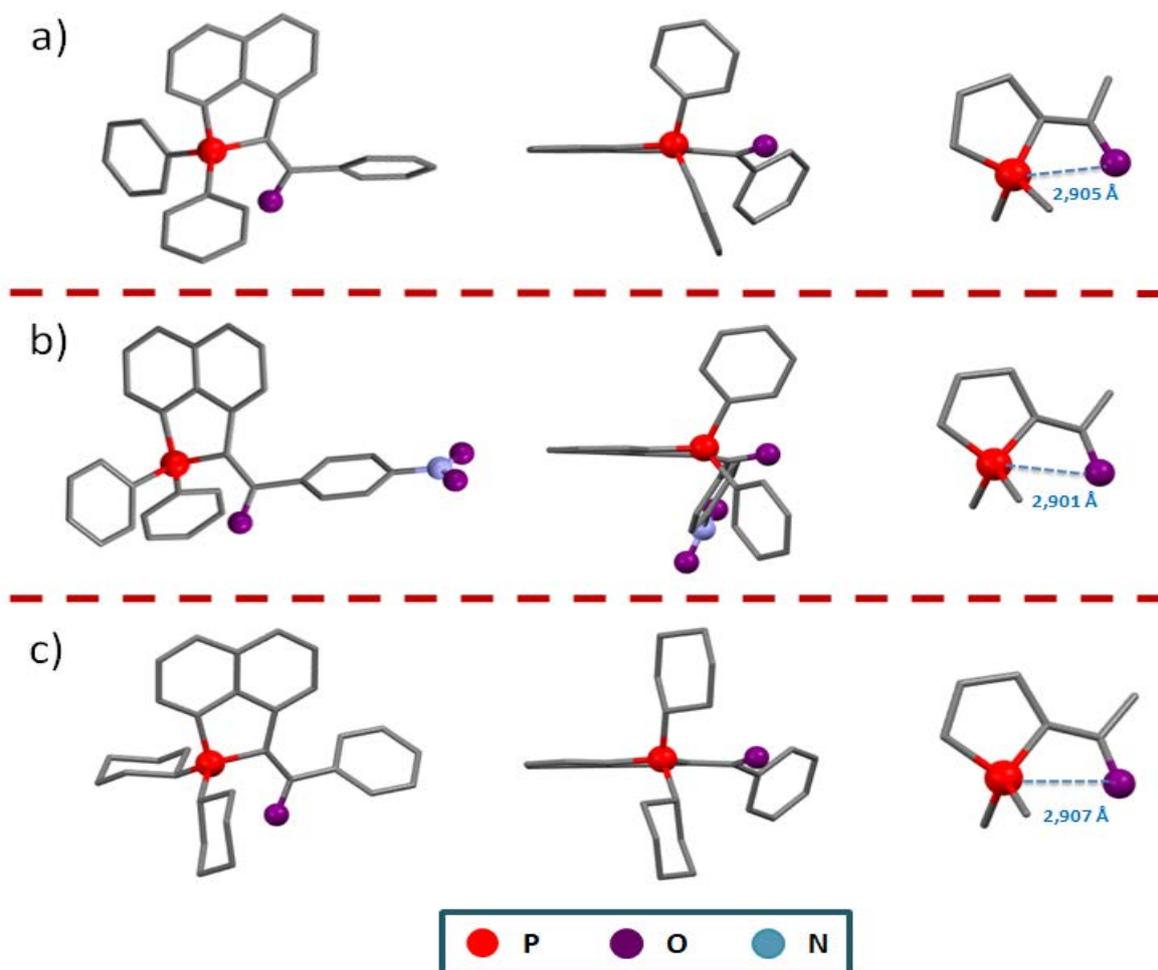
Une autre voie de modification a été testée, avec l'utilisation de précurseurs bromés autres que les phénacyles, pour réaliser la substitution (**Schéma 138**). Ainsi, le bromobenzyle **58** a été ajouté avec le (bromonaphtyl)diphénylphosphine **53** puis chauffé à 100°C dans le toluène. L'ajout du tBuOK permet la formation de l'ylure correspondant mais la présence d'un carbonyle semble nécessaire à la stabilisation de cet ylure, c'est pourquoi la formation du cycle à 5 chaînons n'a pas été observée pour ce composé.



**Schéma 138 : Modification de l'espèce bromée utilisée pour la formation de l'ylure**

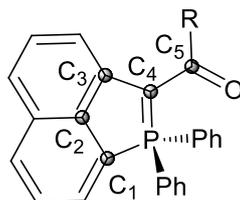
Les structures cristallographiques confirment l'obtention de ces phosphaacénaphylènes (**Figure 101**). Les plateformes polyaromatiques adoptent des structures planes avec un atome de phosphore ayant un environnement tétraédrique. Les liaisons P-C<sub>1</sub> contiguës aux naphthalènes ont

des longueurs de simples liaisons classiques comprises entre 1,79 et 1,80 Å (**Tableau 20**). En ce qui concerne les liaisons P-C<sub>4</sub>, les plus faibles longueurs comprises entre 1,74 et 1,77 Å confirment le caractère d'ylure. Les liaisons C-C du motif naphthalène possèdent des longueurs de liaisons classiques pour des cycles aromatiques (1,41 Å < d<sub>C-C</sub> < 1,44 Å). La liaison C=O est comprise entre 1,25 et 1,26 Å, longueurs caractéristiques pour des groupements carbonyles. Il peut être noté que la liaison C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> possède une longueur de liaison plus faible qu'une simple liaison classique (1,390 Å < d<sub>C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub></sub> < 1,420 Å) laissant suggérer la présence d'une délocalisation entre la plateforme acénaphthylénique et le groupement carbonyle. Toutes ces caractéristiques structurales sont similaires à celles observées par Hayashi *et al*<sup>7</sup>. Un autre fait notable est la proximité du groupement carbonyle avec l'atome de phosphore qui possèdent des distances comprises entre 2,80 Å et 2,95 Å soit des longueurs inférieures à la somme des rayons de Van der Waals des deux hétéroatomes (d<sub>vdw</sub>(O-P) = 3,32 Å). Bien que ce ne soit pas noté par Hayashi *et al*, cette faible distance est également observée pour le bisphosphole **15a** (d(O-P) = 2,93 Å) (**Schéma 122**) (**Figure 98**). Il semble donc que la présence de faibles interactions pnictogènes pourrait stabiliser ce type de systèmes, la réalisation de calculs théoriques pourra confirmer la présence de ces interactions.



**Figure 101:** Structures cristallographiques des composés **55a** (a) **55b** (b), **57** (c), vue de face (gauche), vue de profil (centre) et zoom sur l'hétérocycle (droite)

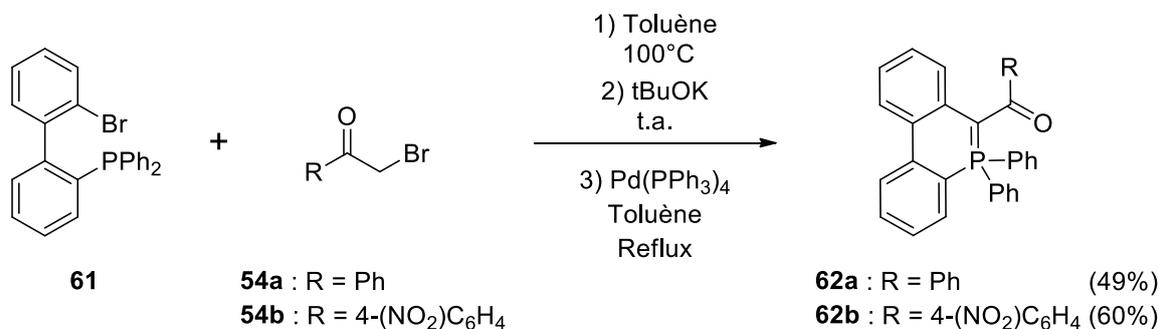
**Tableau 20. Distances et angles des composés 55a, 55b et 57 obtenus à partir des structures cristallographiques**



	55a	55b	57
P-C <sub>1</sub> (Å)	1,794(2)	1,795(6)/1,791(5)	1,801(2)/1,799(2)
P-C <sub>4</sub> (Å)	1,751(2)	1,745(4)/1,763(6)	1,763(2)/1,756(2)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1,416(3)	1,412(6)/1,414(9)	1,417(2)/1,416(2)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1,441(3)	1,430(8)/1,438(6)	1,438(2)/1,435(2)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	1,462(3)	1,464(6)/1,472(8)	1,460(2)/1,463(2)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1,416(3)	1,403(5)/1,396(7)	1,404(2)/1,400(2)
C <sub>5</sub> =O (Å)	1,257(3)	1,254(5)/1,263(7)	1,260(2)/1,264(2)
C <sub>1</sub> -P-C <sub>4</sub> (°)	94,8(1)	93,8(2)/94,6(2)	94,17(7)/94,30(7)
P - - O (Å)	2,905	2,945/2,901	2,907/2,882

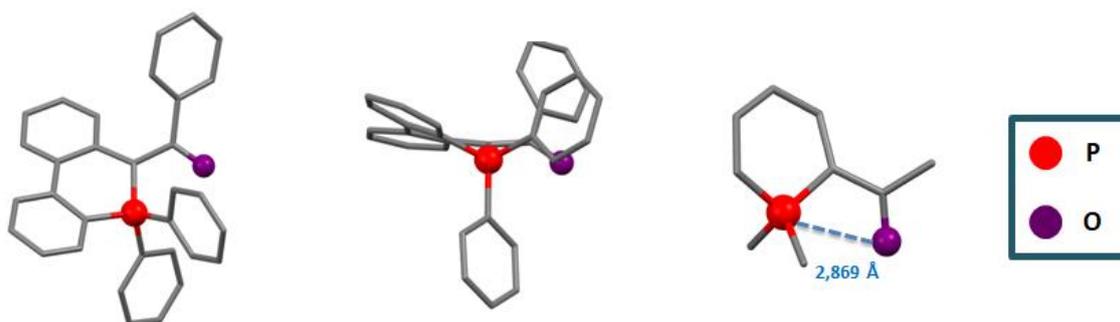
## B. Synthèse d'hétérocycles insaturés à 6 chaînons incorporant un ylure de phosphore

L'utilisation d'autres précurseurs permet de synthétiser des composés à 6 chaînons incorporant une liaison P=C (**Schéma 139**). Le 2-(diphénylphosphino)-2'-dibromo-1,1'-biphényle **61** est facilement accessible en deux étapes à partir du 1,2-dibromobenzène. En utilisant la même méthodologie de synthèse, les phosphaphénanthrènes **62a** et **62b** ont été obtenus avec des rendements corrects respectivement de 49% et 60%. Le mécanisme de la réaction est sûrement similaire à celui précédemment décrit pour les phosphacénaphthylènes avec la réalisation d'une réaction pallado-catalysée intramoléculaire permettant la formation du cycle à 6 chaînons incorporant un ylure de phosphore.



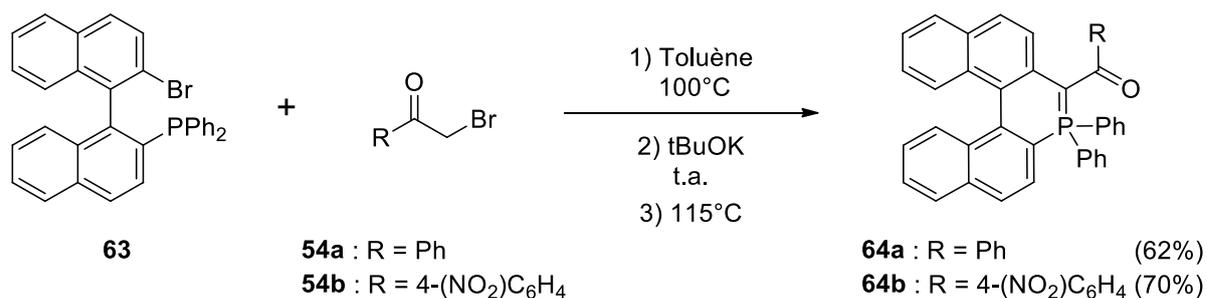
**Schéma 139 : Synthèse des phosphaphénanthrènes 62a-b**

La structure cristallographique du composé **62a** montre que les phosphaphénanthrènes adoptent des tendances similaires à celles des phosphaacénaphtylènes (**Figure 102**). La liaison P-C<sub>1</sub> contigüe au biphenyl est plus longue que la liaison P-C<sub>5</sub> ( $1,79 \text{ \AA} < d_{\text{P-C}} < 1,81 \text{ \AA}$  contre  $1,72 \text{ \AA} < d_{\text{P-C}} < 1,73$ ) (**Tableau 21**). Les liaisons C-C de l'hétérocycle phosphoré incorporant les phényles ont des longueurs de liaisons classiques pour des cycles aromatiques ( $1,41 \text{ \AA} < d_{\text{C-C}} < 1,43 \text{ \AA}$ ) tandis que les autres liaisons C-C de l'hétérocycle sont plus longues ( $1,45 \text{ \AA} < d_{\text{C-C}} < 1,49 \text{ \AA}$ ). La liaison C=O est autour de  $1,25 \text{ \AA}$ , longueur caractéristique d'un groupement carbonyle. Ici, encore, la liaison C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> possède une longueur plus petite qu'une simple liaison classique ( $1,45 \text{ \AA} < d_{\text{C4-C5}} < 1,46 \text{ \AA}$ ) laissant suggérer la présence d'une délocalisation entre la plateforme phénanthrénique et le groupement carbonyle. L'oxygène du carbonyle est situé à une distance comprise entre 2,86 et 2,91 soit des longueurs inférieures à la somme des rayons de Van der Waals des deux hétéroatomes ( $d_{\text{vdW}}(\text{O-P}) = 3,32 \text{ \AA}$ ) et avec une proximité supérieure à celle observée pour les phosphaacénaphtylènes.



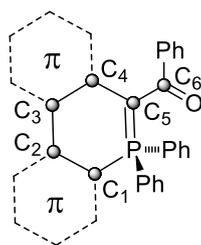
**Figure 102:** Structure cristallographique du composé **62a** (a), vue de face (gauche), vue de profil (centre) et zoom sur l'hétérocycle (droite)

Une nouvelle fois, en utilisant la même méthode sur le 2-(diphénylphosphino)-2'-dibromo-1,1'-binaphtyle **63**, les phospha[5]hélécènes **64a** et **64b** ont été synthétisés avec des rendements respectifs de 62% et 70% (**Schéma 140**). Ce type de phospha[5]hélécènes avec un atome de phosphore  $\sigma^2$ -endo, $\sigma^2$ -exo, $\lambda^5$  n'avait jamais été décrit auparavant.



**Schéma 140 :** Synthèse des phospho[5]hélécènes **64a-b**

Tableau 21. Distances et angles du composé 62a



62a	
P-C <sub>1</sub> (Å)	1,807(2)/1,795(2)
P-C <sub>5</sub> (Å)	1,729(2)/1,728(2)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1,412(6)/1,410(2)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1,480(3)/1,483(3)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	1,422(3)/1,425(3)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1,457(3)/1,459(3)
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> (Å)	1,432(3)/1,438(3)
C <sub>6</sub> =O (Å)	1,245(3)/1,249(2)
C <sub>1</sub> -P-C <sub>5</sub> (°)	103,2(1)/103,9
P - - O (Å)	2,906/2,869

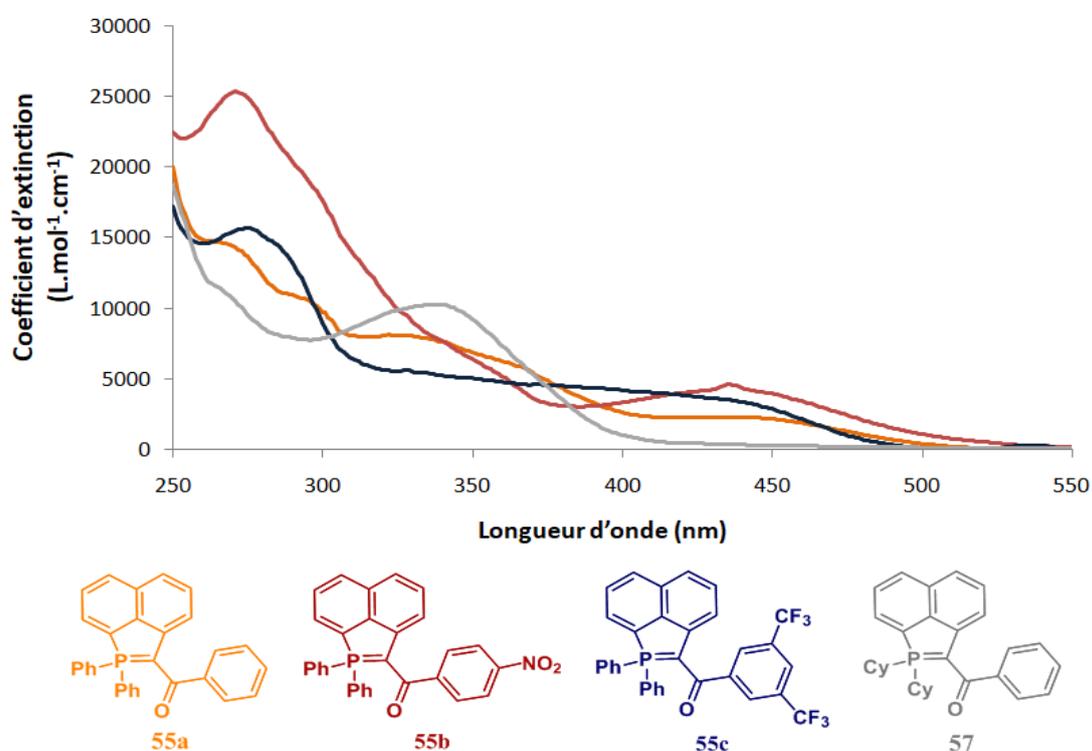
Ainsi, plusieurs hétérocycles à 5 et à 6 chaînons incorporant un atome de phosphore ont pu être synthétisés. La méthode utilisée fait intervenir une réaction catalytique au palladium avec un ylure de phosphore comme nucléophile. L'utilisation de différents phénacyles a permis de modifier ces composés par l'ajout de substituants donneurs ou accepteurs d'électrons.

## IV. Propriétés optiques et redox

### A. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ces composés ont été mesurées dans le dichlorométhane avec une concentration de  $10^{-5}$  M.

En spectroscopie d'absorption UV-visible, les phosphacénaphthylènes **55a-c**, avec des groupements phényles comme substituants sur l'atome de phosphore, possèdent des maxima similaires, compris entre 430 et 443 nm (**Figure 103**) (**Tableau 22**). Lorsque les substituants portés par l'atome de phosphore sont des groupements cyclohexyles (Composé **57**), un fort déplacement hypsochrome de 99 nm est observé pour la longueur d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{55a}) = 434$  nm contre  $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{57}) = 335$  nm). Tous ces phosphacénaphthylènes ont de faibles coefficients d'absorption compris entre 2 000 et 5 000  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (**Figure 103**).



**Figure 103: Spectre d'absorption des composés 55a-c**

L'absorption du phosphacénaphthylène **55a** a également été mesurée dans différents solvants permettant de mettre en évidence la présence d'un solvatochromisme négatif (**Figure 104**). En effet, la mesure dans un solvant apolaire provoque un déplacement bathochrome de 17 nm ( $\lambda_{\text{abs}}(\text{C}_7) = 460$  nm contre  $\lambda_{\text{abs}}(\text{DCM}) = 443$  nm). Au contraire, l'utilisation de solvants polaires avec le DMF et polaire protique avec MeOH mène à des déplacements hypsochromes de 7 nm ( $\lambda_{\text{abs}}(\text{DMF}) = 436$  nm) et de 34 nm ( $\lambda_{\text{abs}}(\text{MeOH}) = 409$  nm). On peut donc conclure que plus le solvant est polaire, plus l'absorption est décalée vers le bleu. Au contraire, plus le solvant est apolaire et plus l'absorption est décalée vers le rouge avec un écart de 51 nm entre le solvant le plus polaire (MeOH) et le solvant le plus apolaire (C7). Ce type de comportement est caractéristique des composés dont l'état excité est moins polaire que l'état fondamental.

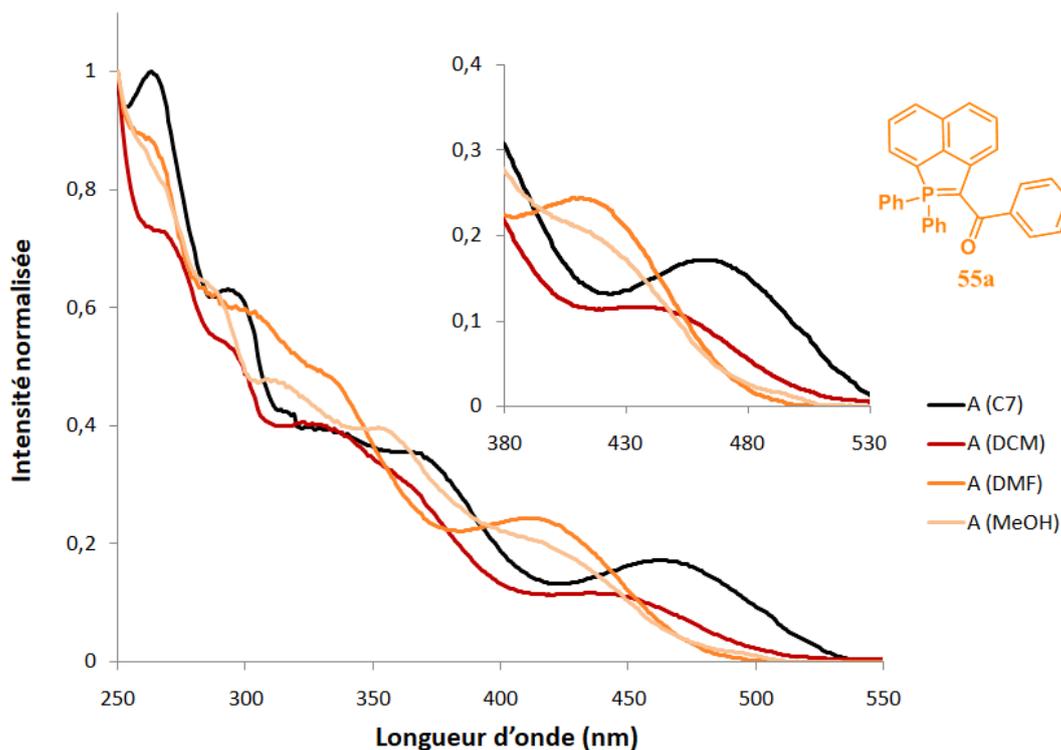


Figure 104: Spectre d'absorption du composé 55a dans différents solvants

En ce qui concerne les changements de plateformes, le phosphaphénanthrène **62a** est légèrement déplacée vers le bleu en comparaison du phosphaacénaphtylène **55a** ( $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{62a}) = 419 \text{ nm}$  contre  $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{55a}) = 434 \text{ nm}$ ) (Figure 105) (Tableau 22). L'élongation du système  $\pi$ -conjugué avec le phospho[5]héliçène **64a** conduit à un déplacement bathochrome de 41 nm ( $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{64a}) = 460 \text{ nm}$ ) (Tableau 22).

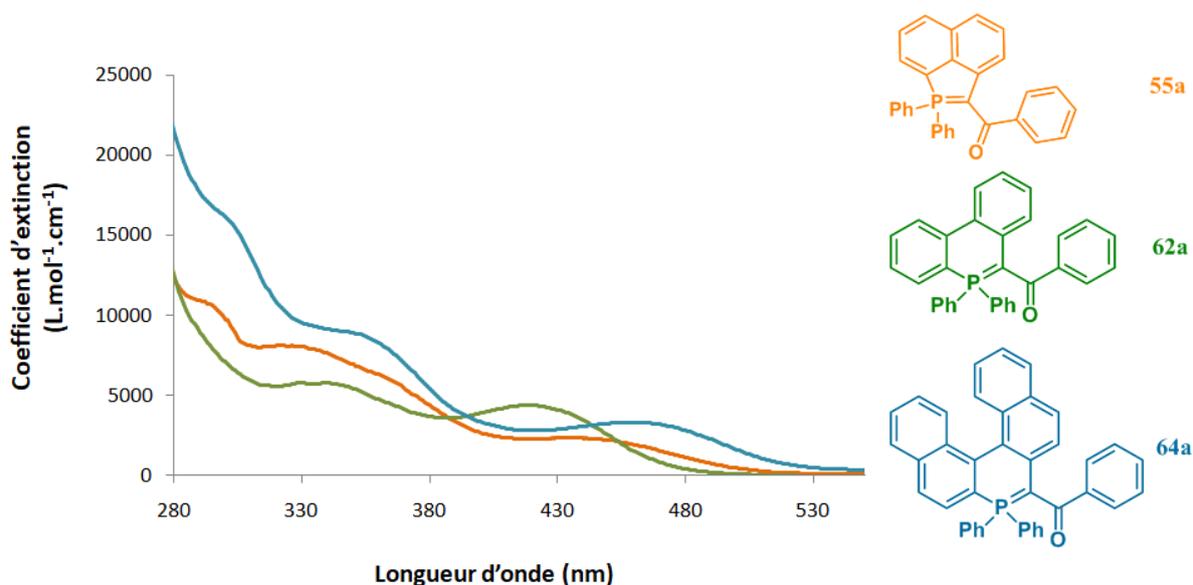


Figure 105: Spectre d'absorption des composés 47a, 54a, 56a

Pour les composés avec un groupement  $-\text{NO}_2$ , des tendances similaires sont observées avec des longueurs d'onde d'absorption similaires pour les composés **55b** ( $\lambda_{\text{abs}} = 435 \text{ nm}$ ) et **62b** ( $\lambda_{\text{abs}} = 437$

nm) alors que la longueur d'absorption est déplacée vers le rouge pour le composé **56b** ( $\lambda_{\text{abs}} = 462$  nm).

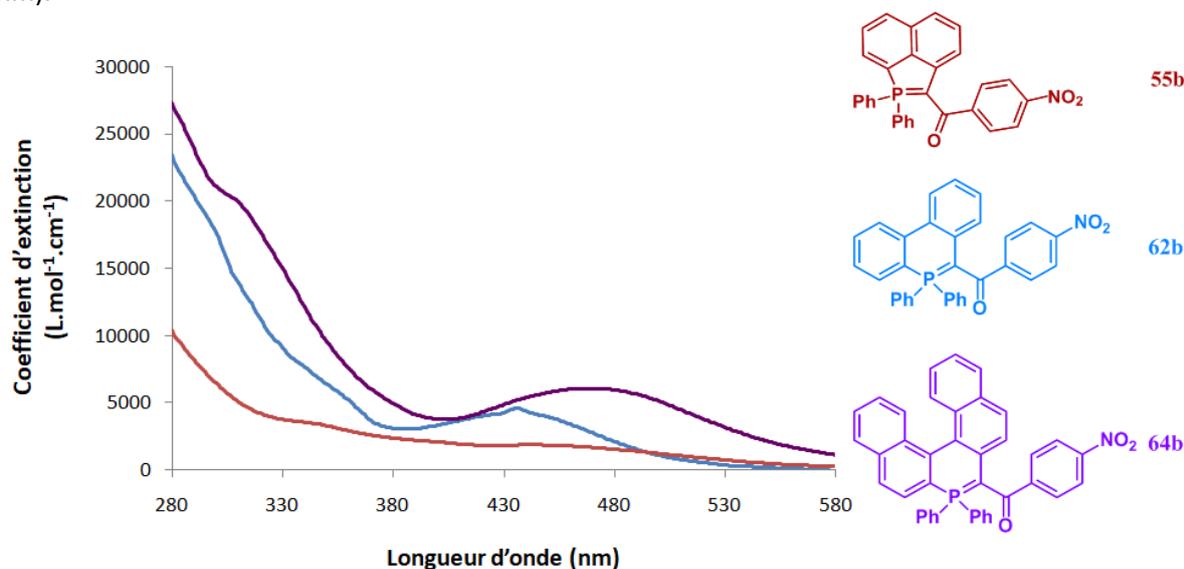


Figure 106: Spectre d'absorption des composés **55b**, **62b**, **64b**

Aucun de ces composés n'est émissif à  $10^{-5}$  M dans le DCM mais tous les composés ne portant pas de groupements -NO<sub>2</sub> sont émissifs à l'état solide (Figure 107). L'ajout de groupements -CF<sub>3</sub> sur le phényle en  $\alpha$  du carbonyle provoque un déplacement bathochrome de 25 nm ( $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{55a}) = 549$  nm contre  $\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{55c}) = 574$  nm) (Tableau 22). Comparé au cycle à 5 chaînons **55a**, les cycles à 6 chaînons sont eux-aussi déplacés vers le rouge en absorption, de 38 nm pour **62a** ( $\lambda_{\text{abs}} = 574$  nm). L'élongation du système  $\pi$ -conjugué avec **64a** accentue cet effet bathochrome avec une longueur d'onde maximale d'absorption de 608 nm. Les rendements quantiques sont compris entre 1 et 25%.

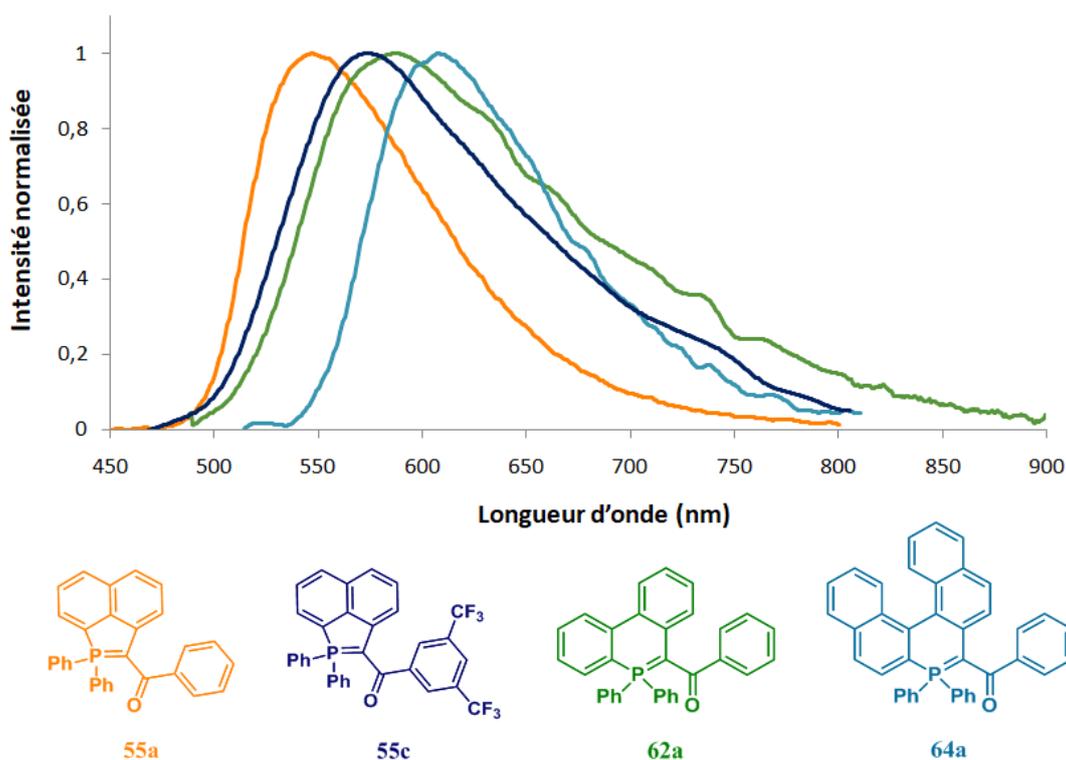


Figure 107: Spectre d'émission à l'état solide des composés **55a**, **55c**, **62a**, **64a**

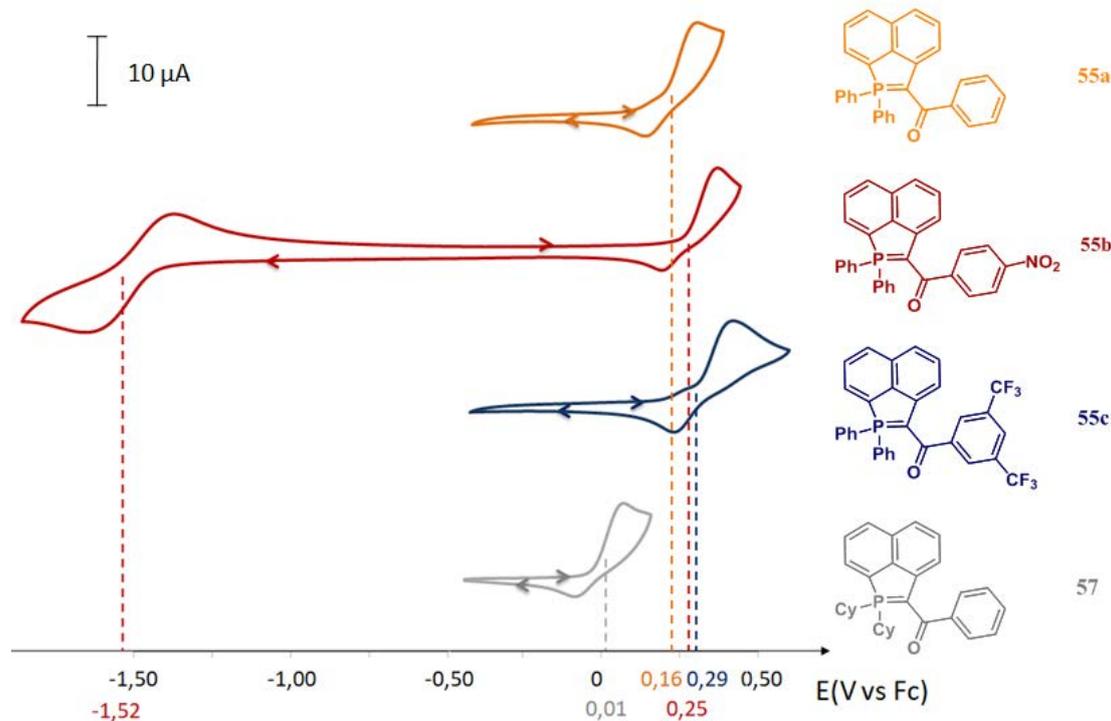
Tableau 22. Propriétés optiques

Composé	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{seuil}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{emsolide}}$ (nm) <sup>b</sup>	$\Delta E_{\text{opt}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{max}}$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Phi_{\text{x100solide}}$ <sup>b</sup>
<b>55a</b>	322/434	506	549	2,45	8100/2300	25
<b>55b</b>	435	505	-	2,46	4700	-
<b>55c</b>	430	481	574	2,58	3700	1
<b>57</b>	335	393	-	3,16	10300	-
<b>62a</b>	419	472	587	2,63	4400	2
<b>62b</b>	437	547	-	2,27	2000	-
<b>64a</b>	460	507	608	2,45	3300	6
<b>64b</b>	462	564	-	2,20	5800	-

<sup>a</sup> Mesuré dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 10<sup>-5</sup>M. <sup>b</sup> Mesuré dans une sphère intégrée calibrée.

## B. Propriétés redox

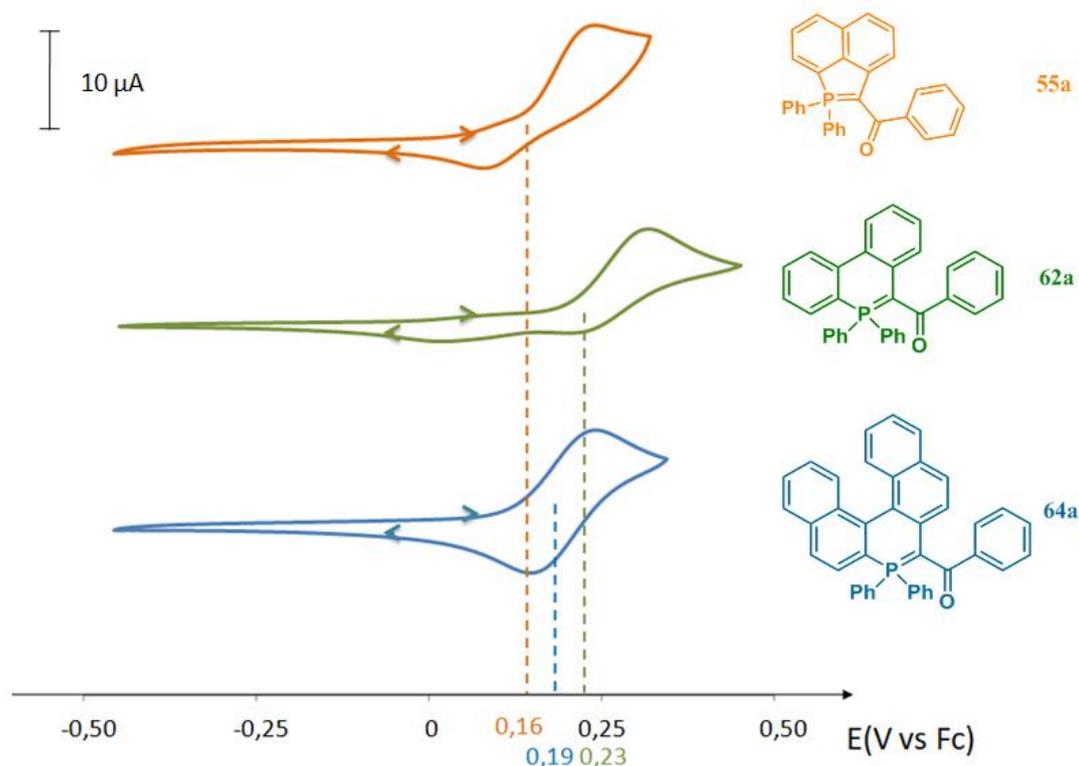
Les propriétés électrochimiques de tous les composés ont été mesurées dans le DCM à une concentration de 10<sup>-3</sup>M, avec Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de 200 mV.s<sup>-1</sup>. Pour les phosphaacénaphthylènes, ces composés possèdent tous des vagues d'oxydations non-réversibles correspondant à l'oxydation du système polyaromatique incluant l'ylure (**Figure 108**). L'ajout de groupements accepteurs sur le groupement aryle en alpha du carbonyle provoque une faible augmentation des potentiels d'oxydations (+0,16 V vs Fc pour **55a**, contre +0,25 V vs Fc pour **55b** et +0,29 V vs Fc pour **55c**). L'ajout du groupement NO<sub>2</sub> avec le composé **55b** permet d'observer une vague de réduction quasi-réversible autour de -1,52 V vs Fc (**Tableau 23**).



**Figure 108:** Voltampérométrie cyclique des composés **55a-c** et **57** (mesurés dans le DCM à une concentration de 10<sup>-3</sup>M, avec Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de 200 mV.s<sup>-1</sup>)

Lorsque l'atome de phosphore porte des substitutants cyclohexyles avec le composé **57** (**Figure 108**), une diminution du potentiel d'oxydation ( $E_{Ox} = +0,01$  V vs Fc pour **57**) est observée en raison du caractère électrodonneur des groupements cyclohexyles.

Le phosphaacénaphthylène **55a**, le phosphaphénanthrène **62a** et le phospho[5]helicène **64a** avec un groupement phényle en alpha du carbonyle, possèdent des potentiels d'oxydation similaires respectivement de +0,16 V vs Fc, +0,19 V vs Fc et +0,23 V vs Fc (**Figure 109**). Le phosphaacénaphthylène **55a** et le phosphaphénanthrène **62a** possèdent tous deux des vagues irréversibles. Il est intéressant de noter que l'élongation du système  $\pi$ -conjugué avec le phospho[5]helicène **64a** permet de stabiliser l'ylure et avec l'obtention d'une vague réversible en oxydation.



**Figure 109:** Voltampérométrie cyclique des composés **55a**, **62a**, **64a** (mesurés dans le DCM à une concentration de  $10^{-3}$  M, avec  $Bu_4NPF_6$  (0,2 M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200$  mV.s $^{-1}$ )

En oxydation, des tendances similaires sont observées pour les composés possédant un groupement  $NO_2$  avec toutefois des potentiels d'oxydations légèrement plus élevés, +0,25 V vs Fc pour le phosphaacénaphthylène **55b**, +0,32 V vs Fc phosphaphénanthène **62b** et +0,39 V vs Fc phospho[5]helicène **64b** (**Figure 110**). Le phospho[5]helicène **64b** possède lui aussi une vague réversible en oxydation alors que les deux autres composés possèdent des vagues irréversibles. Enfin, comme pour le phosphaacénaphthylène **55b**, l'ajout de groupements  $NO_2$  conduit à la formation de vagues réversibles en réduction.

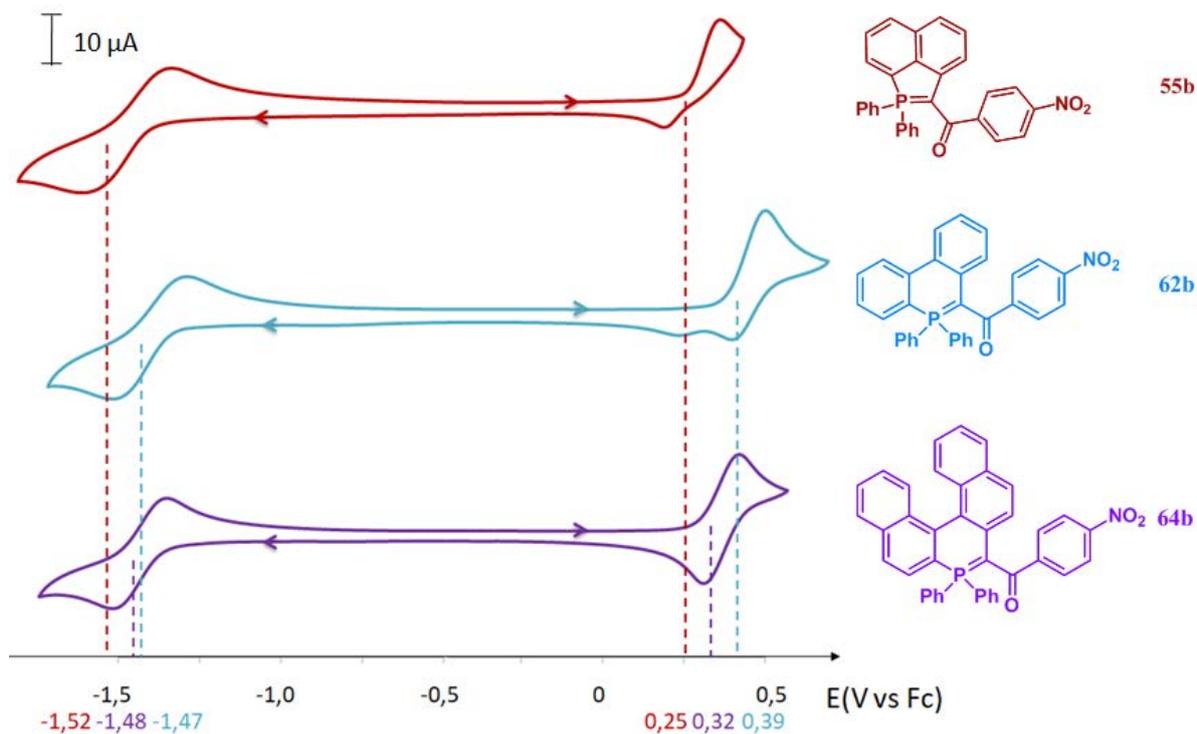


Figure 110: Voltampérométrie cyclique des composés 55b, 62b, 64b (mesurés dans le DCM à une concentration de  $10^{-3}M$ , avec  $Bu_4NPF_6$  (0,2M) comme sel de fond et une vitesse de balayage de  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

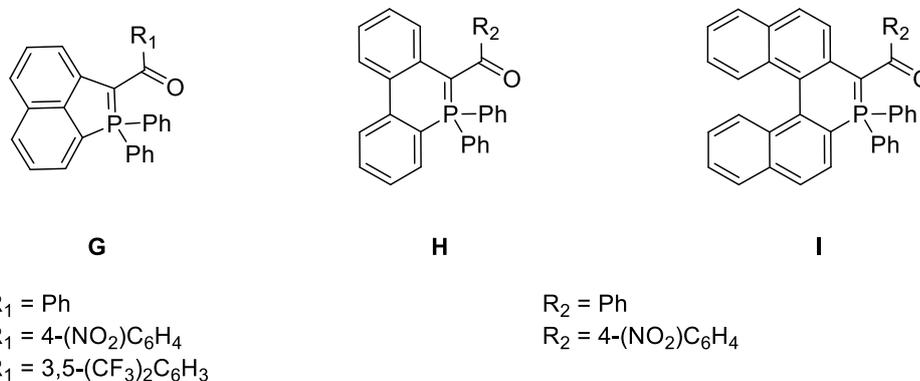
Tableau 23. Propriétés électrochimiques des hétérocycles incorporant une liaison P=C

Composé	$E^{\text{red}}$ (V)	$E^{\text{ox}}$ (V)	$E^{\text{red}}_{\text{seuil}}$ (V)	$E^{\text{ox}}_{\text{seuil}}$ (V)	BV (eV) <sup>a</sup>	HO (eV) <sup>b</sup>	$\Delta E^a$ (V) <sup>c</sup>
55a	-	0,16	-	0,09	-	-4,89	-
55b	-1,52	0,25	-1,47	0,15	-3,33	-4,95	1,62
55c	-	0,29	-	0,24	-	-5,04	-
57	-	0,01	-	-0,04	-	-4,76	-
62a	-	0,23	-	0,13	-	-4,93	-
62b	-1,47	0,39	-1,41	0,28	-3,39	-5,08	1,69
64a	-	0,19	-	0,12	-	-4,92	-
64b	1,48	0,32	-1,39	0,17	-3,41	-4,97	1,56

<sup>a</sup> Calculé à partir du potentiel seuil de réduction ( $BV = -(E^{\text{red}}_{\text{seuil}} + 4,80)$ ). <sup>b</sup> Calculé à partir du potentiel seuil d'oxydation ( $HO = -(E^{\text{ox}}_{\text{seuil}} + 4,80)$ ). <sup>c</sup> Calculé à partir des potentiels de réductions et d'oxydations seuils.

## V. Conclusions et perspectives

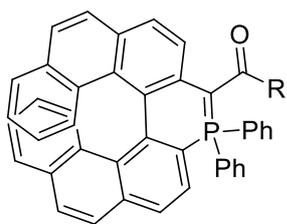
Dans ce chapitre, la synthèse de nouvelles familles d'hétérocycles phosphorés à 5 ou à 6 chaînons incorporant un ylure ont été décrites avec les phosphaacénaphtylènes **G**, les phosphaphénanthrènes **H** et les phospho[5]héliènes **I** (**Figure 111**).



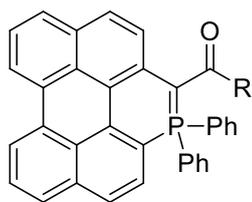
**Figure 111 : Composés hétérocycliques incorporant un ylure de phosphore synthétisés dans ce chapitre**

Une réaction tout en un permet de réaliser la substitution nucléophile d'une phosphine sur un phénacyle, suivie de l'ajout d'une base permettant la formation de l'ylure. Enfin, ces hétérocycles ont pu être obtenus grâce à une réaction pallado-catalysée réalisée sur cette ylure permettant la fermeture de cycle intramoléculaire. Ce type de cyclisation catalytique d'ylure de phosphore n'avait jamais été décrit auparavant. Ces composés ont pu être diversifiés, en utilisant différents précurseurs permettant d'obtenir les phosphaacénaphtylènes **G**, les phosphaphénanthrènes **H** et les phospho[5]héliènes **I**. Une autre voie de diversification a été l'utilisation de différents phénacyles portant soit un phényle, soit un nitrophényle ou soit un di(trifluorométhyle)phényle. Ces composés possèdent un effet AIE, ils ne sont donc pas émissifs en solution mais ils le sont à l'état solide avec des rendements quantiques compris entre 1 % et 25 %. En électrochimie, les composés **G** et **H** possèdent des vagues irréversibles en oxydation contrairement au composé **I** qui possède une vague réversible en oxydation. En réduction, seuls les composés avec un fort groupement accepteur (-NO<sub>2</sub>) possèdent des vagues réversibles observables dans le DCM. Des calculs théoriques devront être réalisés afin de mieux comprendre le comportement de ces composés.

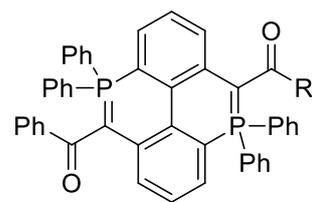
Cette nouvelle méthode catalytique ouvre de nombreuses perspectives. La séparation des énantiomères du phospho[5]héliène **64a** est en cours d'étude. Il serait intéressant de synthétiser le phosphohéliène **J** (**Figure 112**) plus étendu afin de bloquer davantage la racémisation, ce qui permettrait la séparation des énantiomères et l'étude de leurs propriétés chiroptiques. Le HAP **K** pourrait être synthétisé en effectuant une réaction de Scholl sur les phospho[5]héliène **64a-b** afin d'étudier l'impact de cette fermeture de cycle sur les propriétés optoélectroniques. Enfin, une dernière perspective serait la synthèse du diphosphapyrène **L** qui pourrait posséder deux vagues en oxydation et avoir des propriétés analogues aux tétrathiafulvalènes. En cela, ce composé serait également l'analogue en oxydation des composés décrits lors du **chapitre 3**.



J



K

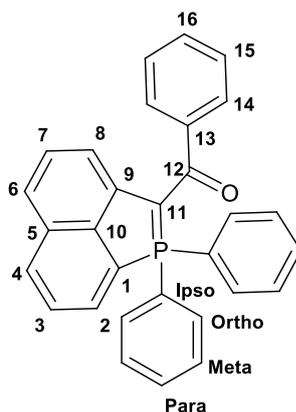


L

*Figure 112 : Perspectives de synthèse*

## VI. Partie expérimentale

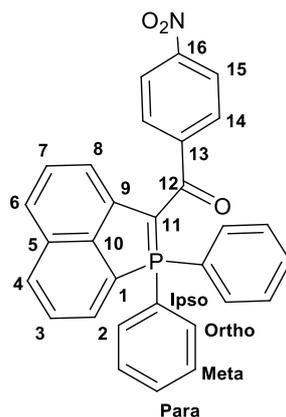
All experiments were performed under argon atmosphere using standard Schlenk techniques. Commercially available reagents were used as received without further purification. Solvents were freshly purified using MBRAUN SPS-800 drying columns. Separations were performed by gravity column chromatography on basic alumina (Aldrich, Type 5016A, 150 mesh, 58 Å) or silica gel (Merck Geduran 60, 0.063-0.200 mm).  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were recorded on Bruker AV III 300 and 400 MHz NMR spectrometers equipped with BBO or BBFO probe heads. Assignment of proton and carbon atoms is based on COSY, NOESY, edited-HSQC and HMBC experiments.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) using residual solvent signal as reference. In the NMR description. 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 VARIAN Cary 5000 spectrophotometer. The UV-Vis emission and excitation 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. The absolute quantum yields were measured with a C9920-03 Hamamatsu. 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. For the measurements, concentrations of  $10^{-3}$  M of the electroactive species were used in freshly distilled and degassed DMF and 0.2 M tetrabutylammoniumhexafluorophosphate.



### Compound 55a :

(**General method A**) **53** (0.391mg, 1 mmol, 1 eq) and 2-Bromoacetophenone (219 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq) were dissolved in toluene (5 mL). The mixture is heated at 90 °C for 3 h. Then, tBuOK (168 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) was added at room temperature (r.t.) and the mixture stirred for 30 min allowing the obtention of the phosphonium ylides. Without further purification, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (58 mg, 0.05 mmol, 0.05 eq) was added at r.t., and the reaction heated to reflux for 4 h. After evaporation of the solvent, the crude product was purified through silica gel column chromatography (DCM/Acetone : 9/1). A yellow-orange powder was obtained. (244 mg, η = 57 %).

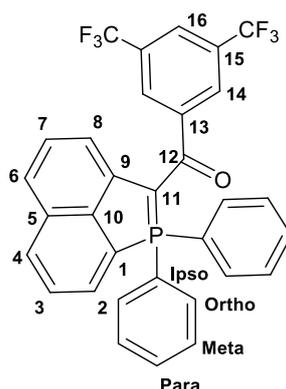
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.03 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.95 (dd, J = 13.7, 7.2 Hz, 4H, H<sub>Ortho</sub>), 7.81 (dd, J = 8.8, 7.1 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.72 – 7.62 (m, 5H, H<sub>3,15,para</sub>), 7.60 – 7.53 (m, 4H, H<sub>meta</sub>), 7.51 – 7.46 (m, 3H, H<sub>14,16</sub>), 7.28 – 7.20 (m, 2H, H<sub>6,7</sub>), 6.68 (d, J = 6.9, 1.3 Hz, 1H, H<sub>8</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 185.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.1 Hz, C<sub>C=O</sub>), 143.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.9 Hz, C<sub>q</sub>), 140.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 25.7 Hz, C<sub>q</sub>), 135.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 23.7 Hz, C<sub>q</sub>), 133.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.4 Hz, C<sub>ortho</sub>), 132.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.1 Hz, C<sub>para</sub>), 132.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.7 Hz, C<sub>q</sub>), 132.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.7 Hz, C<sub>4</sub>), 129.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.2 Hz, C<sub>7</sub>), 129.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.2 Hz, C<sub>meta</sub>), 129.3 (C<sub>16</sub>), 128.6 (C<sub>14</sub>), 128.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 6.4 Hz, C<sub>2</sub>), 127.7 (s, C<sub>15</sub>), 127.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.2 Hz, C<sub>3</sub>), 125.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 91.3 Hz, C<sub>ipso</sub>), 124.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 87.5 Hz, C<sub>1</sub>), 117.6 (s, C<sub>6</sub>), 115.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 14.1 Hz, C<sub>8</sub>), 77.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 107.2 Hz, C<sub>11</sub>). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +22.8. HRMS (ESI, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 9/1) [M+Na]<sup>+</sup> (C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>ONaP) : m/z Theoretical : 451.1222, m/z Found : 451.1222.



### Compound 55b :

**General method A** was used with **53** (391 mg, 1 mmol, 1 eq), 4-Nitrophenacyl bromide (268 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq), tBuOK (168 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (58 mg, 0.05 mmol, 0.05 eq) in 5 mL of toluene. The product was purified through silica gel column chromatography (DCM/Acetone : 9/1). A dark red powder was obtained (290 mg,  $\eta$  = 70%).

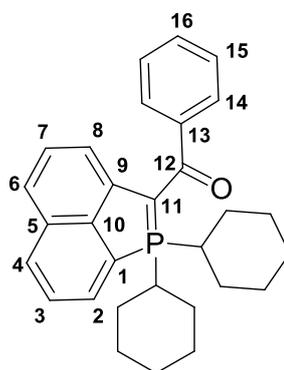
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.30 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, H<sub>15</sub>), 8.03 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.96 – 7.87 (m, 4H, H<sub>ortho</sub>), 7.85 – 7.78 (m, 3H, H<sub>4,14</sub>), 7.70 – 7.60 (m, 3H, H<sub>3,para</sub>), 7.58 – 7.51 (m, 4H, H<sub>meta</sub>), 7.28 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.23 – 7.17 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 6.54 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1H, H<sub>8</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  182.6 (d,  $J_{C-P}$  = 8.6 Hz, C<sub>c=O</sub>), 149.8 (d,  $J_{C-P}$  = 13.4 Hz, C<sub>q</sub>), 148.4 (s, C<sub>q</sub>), 139.4 (d,  $J_{C-P}$  = 25.0 Hz, C<sub>q</sub>), 135.8 (d,  $J$  = 23.4 Hz, C<sub>q</sub>), 133.6 (d,  $J_{C-P}$  = 11.5 Hz, C<sub>ortho</sub>), 133.1 (d,  $J_{C-P}$  = 3.2 Hz, C<sub>para</sub>), 132.8 (d,  $J_{C-P}$  = 9.7 Hz, C<sub>2</sub>), 132.4 (d,  $J_{C-P}$  = 2.8 Hz, C<sub>q</sub>), 129.5 (s, C<sub>7</sub>), 129.4 (d,  $J_{C-P}$  = 13.3 Hz, C<sub>meta</sub>), 128.8 (s, C<sub>14</sub>), 128.7 (d,  $J_{C-P}$  = 6.5 Hz, C<sub>4</sub>), 127.3 (d,  $J_{C-P}$  = 11.4 Hz, C<sub>3</sub>), 125.2 (d,  $J_{C-P}$  = 91.2 Hz, C<sub>ipso</sub>), 124.2 (s, C<sub>15</sub>), 123.6 (d,  $J_{C-P}$  = 88.3 Hz, C<sub>q</sub>), 118.4 (s, C<sub>6</sub>), 115.5 (d,  $J_{C-P}$  = 13.7 Hz, C<sub>8</sub>), 78.9 (d,  $J_{C-P}$  = 107.8 Hz, C<sub>11</sub>). **<sup>31</sup>P NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  +23.6. **HRMS** (ESI, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 9/1) [M+Na]<sup>+</sup> (C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>3</sub>NaP) : m/z Theoretical : 496.1073, m/z Found : 496.1069.



### Compound 55c :

**General method A** was used with **53** (391 mg, 1 mmol, 1 eq), 3',5'-Bis(trifluoromethyl)-2-bromoacetophenone (369 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq), tBuOK (168 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (60 mg, 0.05 mmol, 0.05 eq) in 5 mL of toluene. The product was purified through silica gel column chromatography (DCM/Acetone : 98/2). A yellow powder was obtained (337 mg,  $\eta$  = 60 %).

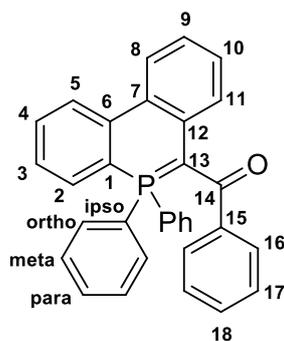
**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.22 (d,  $J = 1.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{14}$ ), 8.07 – 8.02 (m, 1H,  $\text{H}_{16}$ ), 8.01 – 7.98 (m, 1H,  $\text{H}_2$ ), 7.92 (ddd,  $J = 13.8, 8.4, 1.4$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 7.85 – 7.80 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.70 – 7.60 (m, 3H,  $\text{H}_{3,\text{para}}$ ), 7.58 – 7.52 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 7.33 – 7.29 (m, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7.27 – 7.20 (m, 1H,  $\text{H}_7$ ), 6.61 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_8$ ).  **$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  181.1 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.0$  Hz,  $\text{C}_{12}$ ), 145.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13.8$  Hz, Cq), 139.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 24.8$  Hz, Cq), 136.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 23.4$  Hz, Cq), 133.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 11.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 133.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 3.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{para}}$ ), 133.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.7$  Hz, Cq), 132.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.7$  Hz,  $\text{C}_{16}$ ), 131.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 33.3$  Hz, Cq), 129.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 129.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 128.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 3.6$  Hz,  $\text{C}_{14}$ ), 128.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 6.6$  Hz,  $\text{C}_4$ ), 127.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 11.3$  Hz,  $\text{C}_3$ ), 125.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 91.2$  Hz, Cq), 124.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 125.9$  Hz, Cq), 123.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 58.3$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 123.1 – 122.9 (m,  $\text{C}_{\text{CF}_3}$ ), 118.69 (s,  $\text{C}_6$ ), 115.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13.8$  Hz,  $\text{C}_8$ ), 78.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 108.4$  Hz,  $\text{C}_{11}$ ).  **$^{19}\text{F}$  NMR** (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -63.1.  **$^{31}\text{P}$  NMR** (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  +24.2. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 9/1) -  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{OF}_6\text{P}$ ):  $m/z$  Theoretical : 565.1151,  $m/z$  Found : 565.1153.



### Compound 57 :

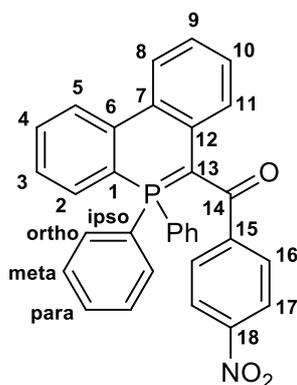
**General method A** is used with **55** (0.350 mg, 0,87 mmol, 1 eq), 2-Bromoacetophenone (191 mg, 0.96 mmol, 1.1 eq), tBuOK (147 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) and  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (58 mg, 0.05 mmol, 0.05 eq) in 5 mL of toluene. After evaporation of the solvent, the crude product is purified through silica gel column chromatography (DCM/AcOEt : 95/5). A yellow-orange powder is obtained. (180 mg,  $\eta = 47$  %).

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.93 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.72 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7.63 – 7.53 (m, 3H,  $\text{H}_2, 15$ ), 7.50 – 7.41 (m, 3H,  $\text{H}_{14, 16}$ ), 7.16 – 7.03 (m, 2H,  $\text{H}_{6,7}$ ), 6.38 (d, 1H,  $\text{H}_8$ ), 2.94 – 2.80 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cy}}$ ), 2.17 – 2.07 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cy}}$ ), 1.88 – 1.76 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Cy}}$ ), 1.74 – 1.66 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cy}}$ ), 1.63 – 1.50 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cy}}$ ), 1.45 – 1.30 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Cy}}$ ), 1.25 – 1.09 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cy}}$ ).  **$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  185.5 (d,  $J = 12.8$  Hz,  $\text{C}_{12}$ ), 141.9 (d,  $J = 20.0$  Hz, Cq), 137.2 (d,  $J = 19.0$  Hz, Cq), 134.0 (s, Cq), 132.5 (d,  $J = 8.6$  Hz, Cq), 131.6 (d,  $J = 2.6$  Hz,  $\text{C}_4$ ), 129.2 (d,  $J = 2.1$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 128.9 (s,  $\text{C}_{16}$ ), 128.7 (s,  $\text{C}_{14}$ ), 128.0 (d,  $J = 5.8$  Hz,  $\text{C}_3$ ), 127.5 (s,  $\text{C}_{15}$ ), 126.4 (d,  $J = 10.4$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 121.2 (d,  $J = 76.0$  Hz, Cq), 116.7 (s,  $\text{C}_7$ ), 114.7 (d,  $J = 11.7$  Hz,  $\text{C}_8$ ), 74.8 (d,  $J = 97.5$  Hz,  $\text{C}_{11}$ ), 33.7 (d,  $J = 48.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 27.3 (d,  $J = 2.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 27.0 (d,  $J = 13.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 26.9 (d,  $J = 13.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 26.4 (s,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 26.4 (s,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 26.2 (d,  $J = 1.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ).  **$^{31}\text{P}$  NMR** (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  +41.6. **HRMS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ : 9/1)  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{OP}$ ):  $m/z$  Theoretical : 441.2342,  $m/z$  Found : 441.2340.

**Compound 62a :**

**General method A** was used with **61** (200 mg, 0.51 mmol, 1 eq), 2-Bromoacetophenone (111 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq), tBuOK (86 mg, 0.56 mmol, 1.5 eq) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (30 mg, 0.03 mmol, 0.05 eq) in 2 mL of toluene. The product was purified through silica gel column chromatography (DCM/Acetone : 9/1). A yellow powder was obtained. (114 mg, η = 49%).

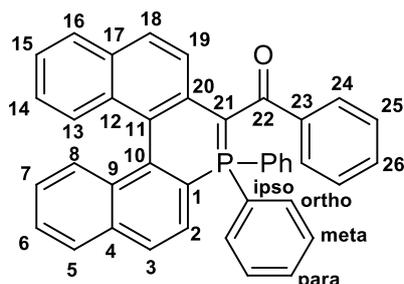
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.21 (dd, J = 8.3, 4.9 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.90 – 7.85 (m, 1H, H<sub>11</sub>), 7.81 – 7.73 (m, 4H, H<sub>ortho</sub>), 7.72 – 7.67 (m, 3H, H<sub>3,17</sub>), 7.58 – 7.50 (m, 2H, H<sub>para</sub>), 7.50 – 7.43 (m, 4H, H<sub>meta</sub>), 7.39 – 7.23 (m, 5H, H<sub>4,5,16,18</sub>), 7.04 – 6.99 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 6.90 – 6.84 (m, 2H, H<sub>9,10</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 186.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 4.9 Hz, C<sub>C=O</sub>), 142.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.4 Hz, C<sub>q</sub>), 141.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 5.1 Hz, C<sub>q</sub>), 136.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.1 Hz, C<sub>q</sub>), 133.0 (s, C<sub>18</sub>), 132.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.8 Hz, C<sub>ortho</sub>), 132.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.3 Hz, C<sub>3</sub>), 131.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.1 Hz, C<sub>para</sub>), 130.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.6 Hz, C<sub>8</sub>), 129.6 (s, C<sub>4or5</sub>), 129.3 (s, C<sub>17</sub>), 128.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.8 Hz, C<sub>meta</sub>), 128.0 (s, C<sub>16</sub>), 127.6 (s, C<sub>9or10</sub>), 127.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 91.9 Hz, C<sub>ipso</sub>), 126.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.4 Hz, C<sub>4or5</sub>), 126.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.3 Hz, C<sub>11</sub>), 125.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.5 Hz, C<sub>2</sub>), 125.3 (s, C<sub>q</sub>), 120.7 (s, C<sub>9or10</sub>), 118.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 87.5 Hz, C<sub>1</sub>), 67.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 106.4 Hz, C<sub>13</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +2.2. HRMS (ESI, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 9/1) - [M+Na]<sup>+</sup> (C<sub>32</sub>H<sub>23</sub>ONaP) : m/z Theoretical : 477.1379, m/z Found : 477.1374.

**Compound 62b :**

**General method A** was used with **61** (80 mg, 0.200 mmol, 1 eq), 4-Nitrophenacyl bromide (55 mg, 0.220 mmol, 1.1 eq), tBuOK (34 mg, 0.306 mmol, 1.5 eq) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (12 mg, 0.010 mmol, 0.05 eq) in 1.5 mL of toluene. The product was purified through silica gel column chromatography (DCM/Acetone : 95/5). A yellow powder was obtained. (60 mg, η = 60 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.21 (dd, J = 8.3, 4.9 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 8.15 – 8.05 (m, 2H, H<sub>17</sub>), 7.92 – 7.80 (m, 3H, H<sub>11,16</sub>), 7.79 – 7.70 (m, 5H, H<sub>ortho,3</sub>), 7.60 – 7.51 (m, 2H, H<sub>para</sub>), 7.51 – 7.41 (m, 4H, H<sub>meta</sub>), 7.41 –

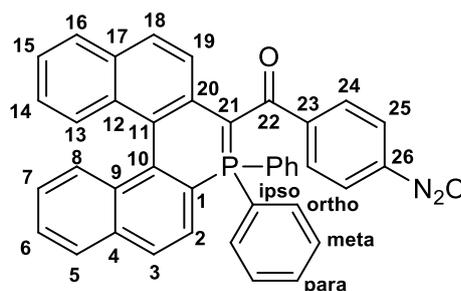
7.31 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.31 – 7.20 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 6.98 – 6.79 (m, 3H, H<sub>8,9,10</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 184.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 5.5 Hz, C<sub>C=O</sub>), 148.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.3 Hz, C<sub>q</sub>), 141.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 5.1 Hz, C<sub>q</sub>), 136.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.6 Hz, C<sub>q</sub>), 133.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.5 Hz, C<sub>5</sub>), 133.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.7 Hz, C<sub>ortho</sub>), 132.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.1 Hz, C<sub>3</sub>), 132.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.1 Hz, C<sub>para</sub>), 130.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.3 Hz, C<sub>8</sub>), 130.8 (s, C<sub>16</sub>), 129.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.9 Hz, C<sub>meta</sub>), 128.4 (s, C<sub>10</sub>), 127.6 (s, C<sub>q</sub>), 127.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.5 Hz, C<sub>4</sub>), 126.7 (s, C<sub>q</sub>), 126.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.5 Hz, C<sub>11</sub>), 126.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.6 Hz, C<sub>q</sub>), 126.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.8 Hz, C<sub>2</sub>), 123.7 (s, C<sub>17</sub>), 122.10 (s, C<sub>9</sub>), 118.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 88.3 Hz, C<sub>q</sub>), 69.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 106.0 Hz, C<sub>13</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +2.6. HRMS (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH : 9/1) - [M+H]<sup>+</sup> (C<sub>32</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>P) : m/z Theoretical : 500.1410, m/z Found : 500.1405.



#### Compound 64a :

**General method A** was used with **63** (200 mg, 0.387 mmol, 1 eq) and 2-Bromoacetophenone (85 mg, 0.426 mmol, 1.1 eq), tBuOK (65 mg, 0.581 mmol, 1.5 eq) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (23 mg, 0.02 mmol, 0.05 eq) in 2 mL of Toluene. The product was purified through silica gel column chromatography (DCM/Acetone : 95/5). An orange powder was obtained (133 mg, η = 62 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.98 – 7.89 (m, 3H), 7.88 – 7.80 (m, 3H), 7.74 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.61 – 7.56 (m, 2H), 7.56 – 7.47 (m, 4H), 7.46 – 7.38 (m, 5H), 7.37 – 7.28 (m, 5H), 7.21 – 7.13 (m, 3H), 7.02 – 6.95 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 185.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 6.5 Hz, C<sub>C=O</sub>), 142.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 10.9 Hz), 141.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 4.7 Hz), 138.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 6.9 Hz), 135.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.2 Hz), 133.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.2 Hz), 133.4 (d), 132.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz), 132.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz), 131.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.4 Hz), 130.5 (s), 130.2 (s), 130.1 (s), 130.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.4 Hz), 129.8, 129.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.4 Hz), 129.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.0 Hz), 128.5, 127.3, 127.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.1 Hz), 127.0 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.8 Hz), 126.3, 126.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 16.6 Hz), 125.4, 123.5, 120.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.5 Hz), 120.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 96.1 Hz), 71.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 107.9 Hz, C<sub>21</sub>). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ +3.8. HRMS (ESI, CH<sub>3</sub>OH /CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 95/5) [M+H]<sup>+</sup> (C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>OP) : m/z Theoretical : 555.1872, m/z Found : 555.1870.



### **Compound 64b :**

**General method A** was used with **63** (190 mg, 0.367 mmol, 1 eq) and 4-Nitrophenacyl bromide (99 mg, 0.404 mmol, 1.1 eq), tBuOK (62 mg, 0.551 mmol, 1.5 eq) and Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub> (23 mg, 0.02 mmol, 0.05 eq) in 2 mL of Toluene. The product was purified through silica gel column chromatography (DCM/Acetone : 95/5). A dark red powder was obtained (155 mg,  $\eta$  = 70 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.14 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.04 – 7.83 (m, 6H), 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.64 – 7.37 (m, 11H), 7.36 – 7.29 (m, 1H), 7.23 – 7.10 (m, 4H), 7.04 – 6.97 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  182.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.3 Hz, C<sub>C=O</sub>), 148.6 (s), 147.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.3 Hz), 140.7 (s), 136.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 6.2 Hz), 134.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.2 Hz), 133.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 11.4 Hz), 132.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 2.7 Hz), 132.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz), 132.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.1 Hz), 130.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.6 Hz), 130.7 (s), 129.8 (s), 129.7 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.0 Hz), 129.6 (s), 129.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.4 Hz), 128.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.1 Hz), 128.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.0 Hz), 127.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 19.5 Hz), 127.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.3 Hz), 127.0 (s), 126.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.0 Hz), 119.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 96.8 Hz). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  +4.06. **HRMS** (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH : 95/5) [M+Na]<sup>+</sup> (C<sub>40</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>3</sub>NaP) : m/z Theoretical : 622.1543, m/z Found : 622.1544.

### **X-ray Crystallographic Study :**

**Crystal structure determination:** Single crystals suitable for X-Ray crystal analysis were obtained by slow diffusion of vapors of pentane into a dichloromethane solution of the derivatives at room temperature. Single crystal data collection were performed at 150 K with anD8 Venture Bruker-AXS diffractometer with Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda$  = 0.71073 Å). The structure was solved by dual-space algorithm using the *SHELXT* program, and then refined with full-matrix least-squares methods based on *F*<sup>2</sup>(*SHELXL*). All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. H atoms were finally included in their calculated positions and treated as riding on their parent atom with constrained thermal parameters.

Table 24: Crystallographic data

Compound	55a	55b	57	62a
Formula	C30 H21 O P	C30 H20 N O3 P	C30 H33 O P	C32 H23 O P
MW	428.44	473.44	440.53	454.47
a (Å)	12.0964(11)	10.8566(16)	12.5560(11)	10.1144(8)
b (Å)	11.0843(13)	15.166(2)	13.9341(10)	14.5902(12)
c (Å)	19.243(2)	17.859(3)	13.9603(12)	17.2815(12)
$\alpha$ (°)	90	79.317(5)	82.137(3)	90.342
$\beta$ (°)	104.733(4)	75.424(5)	86.710(3)	97.270(3)
$\gamma$ (°)	90	70.381(5)	89.314(3)	103.927(3)
V (Å <sup>3</sup> )	2495.3(5)	2664.2(7)	2415.5(3)	2453.6(3)
Z	4	4	4	4
Dc (g.cm <sup>-3</sup> )	1.140	1.180	1.211	1.230
Crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P 21/n	P -1	P -1	P -1
T (K)	150	150	150	150
Wavelength Mo-K $\alpha$ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.128	0.133	0.134	0.134
F (000)	896	984	944	952
$\theta$ limit (°)	2.139 to 27.523	2.371 to 27.666	2.132 to 27.521	2.267 to 27.566
Index ranges <i>hkl</i>	-15 $\leq$ h $\leq$ 15 -14 $\leq$ k $\leq$ 14 -24 $\leq$ l $\leq$ 25	-13 $\leq$ h $\leq$ 14 -19 $\leq$ k $\leq$ 19 0 $\leq$ l $\leq$ 23	-16 $\leq$ h $\leq$ 16 -18 $\leq$ k $\leq$ 15 -18 $\leq$ l $\leq$ 18	-13 $\leq$ h $\leq$ 13 -18 $\leq$ k $\leq$ 18 -21 $\leq$ l $\leq$ 22
Reflections collected	28373	11965	45844	42583
Independent reflections	5671	11965	11020	11188
Reflections [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4139	8631	8858	8699
Data / restraints / parameters	5671 / 0 / 290	11965 / 0 / 632	11020 / 0 / 577	11188 / 0 / 613
Goodness-of-fit on $F^2$	1.025	1.085	0.993	1.030
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0636 wR2 = 0.1646	R1 = 0.0927 wR2 = 0.2478	R1 = 0.0431 wR2 = 0.1064	R1 = 0.0521 wR2 = 0.1182
R indices (all data)	R1 = 0.0902 wR2 = 0.1860	R1 = 0.1283 wR2 = 0.2738	R1 = 0.0588 wR2 = 0.1178	R1 = 0.0723 wR2 = 0.1288
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.590 and -0.544	0.722 and -0.676	0.317 and -0.336	0.363 and -0.387

## VII. Références

- 1) M. Nič, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins and A. McNaught, Eds., in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2.1.0., 2009.
- 2) (a) S. Trippett, *Q. Rev., Chem. Soc.*, 1963, **17**, 406. (b) O. I. Kolodiaznyi, *Russ. Chem. Rev.*, 1997, **66**, 225–254.
- 3) W.-B. Liu, H. He, L.-X. Dai, S.-L. You, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 7376–7379.
- 4) K. Zhang, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 8716–8721.
- 5) X.-T. Ma, Y. Wang, R.-H. Dai, C.-R. Liu, S.-K. Tian, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 11071–11075.
- 6) X. Ma, J. Yu, C. Han, Q. Zhou, M. Ren, L. Li, L. Tang, *Adv. Synth. Catal.*, 2019, **361**, 1023–1027.
- 7) X. Guo, W. Ma, D. Xue, C. Wang, J. Xiao, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 4824–4827.
- 8) J. Barluenga, F. Lopez, F. Palacios, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, **21**, 1574–1575.
- 9) Y. Nishimura, Y. Kawamura, Y. Watanabe, M. Hayashi, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 3875–3877.
- 10) M. Hayashi, Y. Nishimura, Y. Watanabe, *Chem. Lett.*, 2017, **46**, 1732–1735.
- 11) P. Federmann, H. K. Wagner, P. W. Antoni, J.-M. Mörsdorf, J. L. Pérez Lustres, H. Wadepohl, M. Motzkus, J. Ballmann, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 2033–2038.
- 12) G. Märkl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1966, **5**, 846–847.
- 13) E. D. Matveeva, T. A. Podrugina, M. A. Taranova, D. S. Vinogradov, R. Gleiter, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 11691–11697.
- 14) L. Wang, Z. Wang, Q. Wang, Z. Duan, F. Mathey, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 3717–3719.
- 15) C. Jongsma, H. Vermeer, F. Bickelhaupt, W. Schäfer, A. Schweig, *Tetrahedron*, 1975, **31**, 2931–2935.
- 16) L. E. E. Broeckx, W. Delaunay, C. Latouche, M. Lutz, A. Boucekkine, M. Hissler, C. Müller, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 10738–10740. M. Rigo, E. R. M. Habraken, K. Bhattacharyya, M. Weber, A. W. Ehlers, N. Mézailles, J. C. Sootweg, C. Müller, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 8769–8779. P. Floch, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 627–681.
- 17) 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.
- 18) K. Dimroth, W. Städe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, **7**, 881–882.
- 19) G. Pfeifer, F. Chahdoura, M. Papke, M. Weber, R. Szücs, B. Geffroy, D. Tondelier, L. Nyulászi, M. Hissler, C. Müller, *Chem. Eur. J.*, 2020, chem.202000932.
- 20) L. Zhang, F. Yang, G. Tao, L. Qiu, Z. Duan, F. Mathey, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 2355–2362.

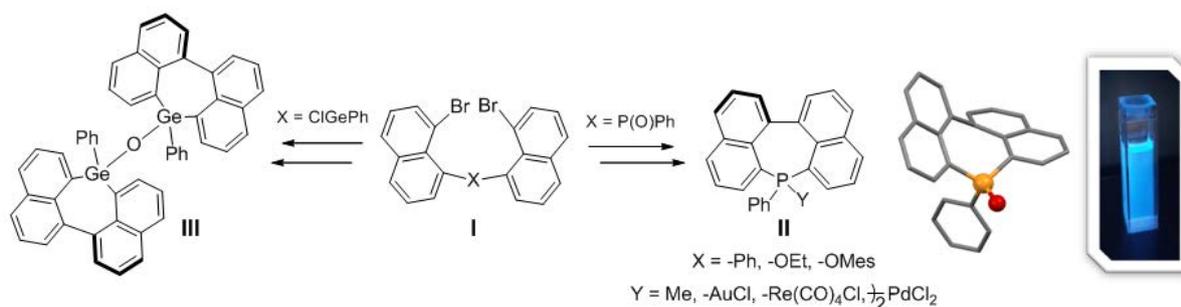
- 21) N. Hashimoto, R. Umamo, Y. Ochi, K. Shimahara, J. Nakamura, S. Mori, H. Ohta, Y. Watanabe, M. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 2046–2049.
- 22) A. Yoshimura, H. Kimura, A. Handa, N. Hashimoto, M. Yano, S. Mori, T. Shirahata, M. Hayashi, Y. Misaki, *Tetrahedron Lett.*, 2020, **61**, 151724.
- 23) S. Xu, H. Huang, Z. Yan, Q. Xiao, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 10018–10022.
- 24) P. A. Byrne, K. Karaghiosoff, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11272–11281.
- 25) K. Karami, *Transition Met. Chem.*, 2008, **33**, 819–823.



## Conclusion générale et perspectives

Ce manuscrit décrit la synthèse et la caractérisation de nouveaux HAPs incorporant des atomes de phosphore, de silicium et de germanium.

Dans le premier chapitre, une famille complète de phosphépines fusionnées à des groupements naphtyles a été synthétisée (**Figure 113**, Composés **II**) à l'aide d'un couplage de Yamamoto réalisé sur les di(bromonaphtyles)phosphines **I**. Cette méthode a permis de réaliser différentes modifications autour de l'atome de phosphore. Les groupements peuvent être préalablement insérés sur les oxydes de di(bromonaphtyles)phosphines. Des modifications ont également pu être effectuées à partir de la phosphépine trivalente ( $\sigma^3\lambda^3$ ) qui conserve sa réactivité permettant ainsi de réaliser une oxydation, une méthylation ou encore de la chimie de coordination. En utilisant une méthode similaire, la digermépine éther **III** a pu être synthétisée à partir du di(bromonaphthyl)germane.

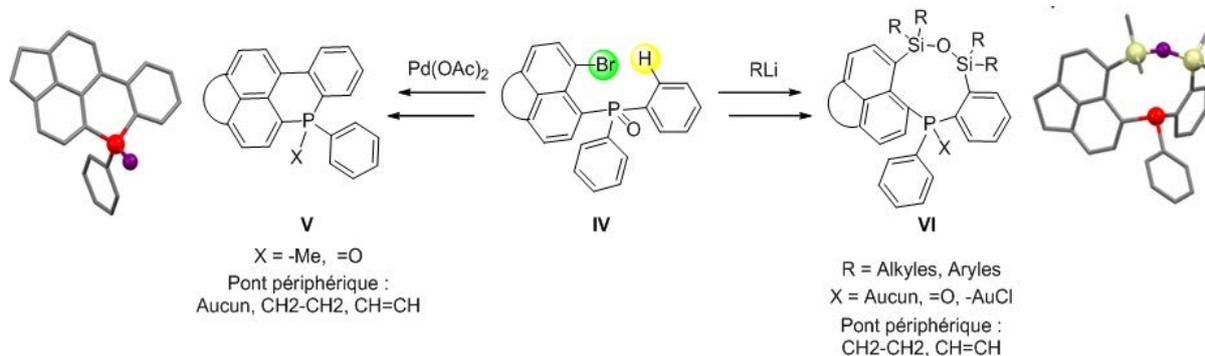


**Figure 113: Synthèse d'HAPs incorporant des hétérophosphines et structure cristallographique de la phosphépine 24**

Ces hétérophosphines sont luminescentes dans le bleu en solution et à l'état solide avec de bons rendements quantiques. De plus, elles possèdent une bonne stabilité thermique ( $\text{TD}_{10} = 338^\circ\text{C}$ ) ce qui a permis une insertion dans une OLED multicouches. Ce dispositif émet dans le bleu avec une émission correspondant à celle de la phosphépine et possède une EQE (External quantum efficiency) de 1,6%. Malgré une efficacité modérée, il s'agit du premier exemple d'insertion d'une phosphépine dans une OLED montrant que ces composés sont adaptés à une insertion dans des dispositifs optoélectroniques.

Dans le second chapitre, deux familles d'hétérocycles à 6 et à 9 chaînons ont été synthétisées en utilisant les mêmes oxydes de (bromoaryle)diphénylphosphines **IV** (**Figure 114**). Les deux méthodes utilisées, une arylation directe palladocatalysée pour les cycles à 6 chaînons **V** et une dilithiation suivie d'une disubstitution pour les cycles à 9 **VI** (Phosphonines) ont permis l'activation en position ortho du phosphore puis la cyclisation. Pour les cycles à 6 chaînons, diverses modifications ont pu être réalisées par l'utilisation de différentes phosphines initiales ou en réalisant des post-fonctionnalisations par arylation directe. Pour les phosphonines, en plus des modifications offertes par l'utilisation de différentes phosphines, ces composés ont pu être modifiés par la diversification des substituants portés par les atomes de phosphore et de silicium. L'isolation d'intermédiaires a permis de proposer un schéma réactionnel expliquant la formation inattendue du cycle à 9 chaînons.

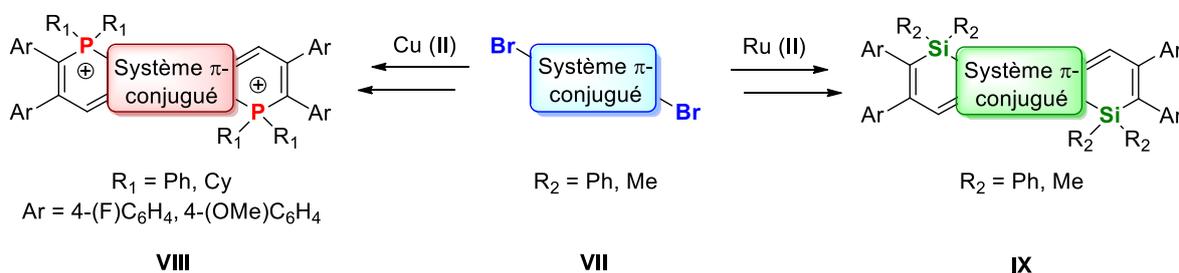
Les phosphonines  $\sigma^3\lambda^3$  obtenues sont stables à l'air et à l'oxygène, mais l'atome de phosphore demeure néanmoins réactif. Il a ainsi pu être oxydé avec  $H_2O_2$  ou coordonné sur Au(I).



**Figure 114:** Cycles à 6 (V) et à 9 (VI) chaînons synthétisés par activation de la position ortho du phosphore et structure cristallographique du cycle à 6 chaînons 32 (gauche) et de la phosphonine 53b<sup>Me</sup> (droite)

Pour les cycles à 6 chaînons, l'élongation du système  $\pi$ -conjugué a un fort impact sur les propriétés optiques. En absorption, un transfert de charge, présent pour tous les composés incorporant un motif acénaphylène, mène à la formation d'une bande fortement déplacée vers le rouge. Les voltampérométries cycliques montrent des réductions réversibles avec de plus faibles potentiels de réduction en valeur absolue. De plus, les structures cristallographiques mettent en évidence la formation d'un empilement intermoléculaire colonnaire adapté à une utilisation dans des dispositifs optoélectroniques. En ce qui concerne les phosphonines, les composés avec un atome de phosphore  $\sigma^3\lambda^3$  sont AIEE. Ils sont donc faiblement émissifs en solution ( $\phi > 1\%$ ) alors qu'ils le sont davantage à l'état solide ( $\phi = 9$  à  $32\%$ ).

Dans le chapitre 3, deux nouvelles familles d'HAPs ont été synthétisées, incorporant deux cycles à 6 chaînons avec un atome de phosphore (Bisphosphoniums **VIII**) ou deux cycles à 6 chaînons avec un atome de silicium (Disilines) (**Figure 115**). Ces composés ont été synthétisés à partir des mêmes précurseurs dibromés. Une méthode au cuivre (II) a amené à la synthèse des bisphosphoniums et une réaction catalytique au ruthénium (II) aux disilines. Les bisphosphoniums comme les silines sont plans excepté pour le pérylène **33**.

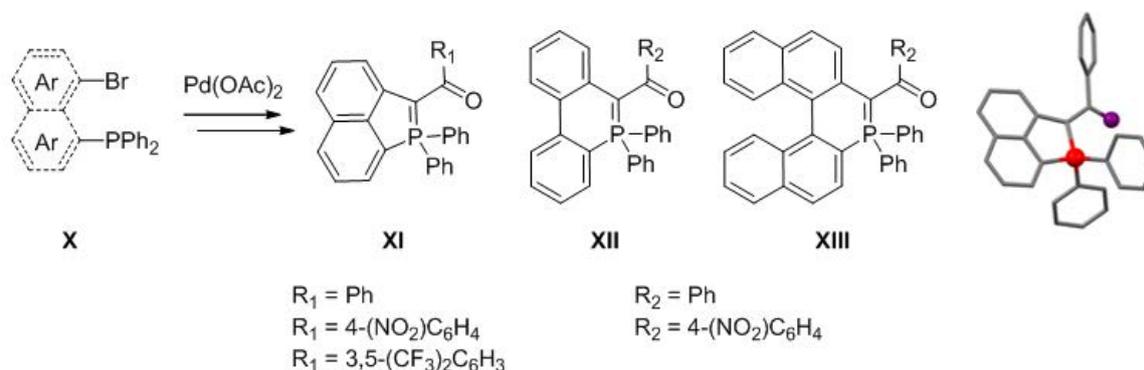


**Figure 115:** Synthèse des bisphosphoniums (VIII) et des disilines (IX)

Les bisphosphoniums se trouvent être intéressants pour leurs propriétés électrochimiques. En effet, tous ces composés possèdent deux vagues réversibles en réduction et avec de faibles potentiels compris entre  $-0,64$  V et  $-1,44$  V vs  $Fc^+/Fc$ . A l'image du MV, ceux-ci possèdent donc 3 états rédox stables. Afin d'avoir une meilleure compréhension de ces systèmes, les spectres RPE (Résonance Paramagnétique Nucléaire) ont été enregistrés et mettent en évidence que les radicaux

formés sont purement organiques et sont délocalisés sur la plateforme dicationique. La spectro-électrochimie de ces composés a également été mesurée. En particulier, la présence d'un radical cation absorbant dans le visible et le proche IR a été observée. La tendance générale est similaire à celle observée pour les MV pour la plupart des bisphosphoniums. De plus ces composés sont émissifs, ce qui offre une propriété modulable supplémentaire par rapport au MV. En fluorescence, la réduction mène à une extinction de l'émission. Ces composés apparaissent donc intéressants pour une future insertion dans un dispositif électro(fluoro)chromique. En ce qui concerne les disilines, ces composés sont intéressants pour leurs propriétés optiques. En effet, elles ont des rendements quantiques en solution compris entre 2% et 25% avec de meilleurs rendements quantiques à l'état solide compris entre 19% et 35%. Cet effet AIEE peut s'expliquer par la présence des groupements phényles en périphérie de la structure. En raison de ses bonnes propriétés optoélectroniques et à sa bonne stabilité thermique ((TD10 = 338°C), la disiline **51** est un bon candidat pour être inséré dans une OLED.

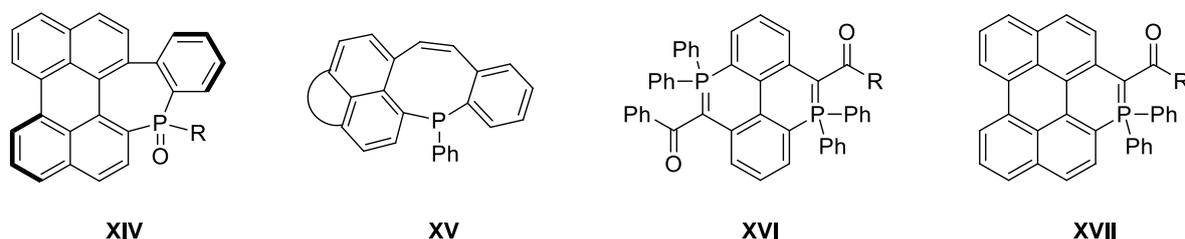
Enfin, dans le dernier chapitre, une famille d'hétérocycles phosphorés incorporant un ylure a été synthétisée grâce à une réaction pallado-catalysée. Ici des (bromoaryle)diphénylphosphines **X** ont été utilisées. Selon les précurseurs, cette réaction a mené à la synthèse de cycles à 5 et à 6 chaînons permettant ainsi d'obtenir les phosphaacénaphtylènes **XI**, les phosphaphénanthrènes **XII** ainsi que les phospha[5]helicènes **XIII**. Une autre voie de diversification a été l'utilisation de différents phénacyles. Ces hétérocycles phosphorés sont plans comme le montrent leurs structures cristallographiques (**Figure 116**).



**Figure 116 : Synthèse des systèmes  $\pi$ -conjugués à 5 (XI) et 6 chaînons (XII et XIII) incorporant un ylure de phosphore et structure cristallographique du phosphaacénaphtylène 57a**

En absorption, un solvatochromisme négatif est observé. Ces composés ne sont pas émissifs en solution et les composés portant un phényle sont émissifs à l'état solide avec des rendements quantiques compris entre 1% et 25%. En électrochimie, les phosphaacénaphtylènes **XI** et les phosphaphénanthrènes **XII** possèdent des vagues irréversibles en oxydation contrairement au phosphahelicènes **XIII** qui possèdent une vague réversible en oxydation. En réduction, seuls les composés avec un fort groupement accepteur (-NO<sub>2</sub>) possèdent des vagues réversibles observables dans le DCM. Des investigations supplémentaires et notamment la réalisation de calculs théoriques seront nécessaires afin de mieux comprendre le comportement de ces composés.

Ce manuscrit décrit donc des méthodes d'incorporation d'hétéroatomes au sein d'HAPs. Ces nouvelles méthodes de synthèse ainsi que les synthons phosphorés obtenus ouvrent la voie à de nombreuses perspectives (**Figure 117**). Ainsi, en ouverture du **chapitre 1**, la phosphépine **XIV** pourrait être synthétisée. Contrairement aux phosphépines présentées dans ce chapitre, les conformations liées à la distorsion du cycle devraient être bloquée, ce qui pourrait permettre de séparer et d'étudier les propriétés redox et chiroptiques des énantiomères. Des travaux sont en cours au sein du laboratoire pour explorer le potentiel de ces composés pour des applications potentielles en optoélectroniques. L'activation de la liaison C-H en ortho du phosphore développé dans le **chapitre 2** pourrait permettre de développer de nouvelles familles de composés incorporant, par exemple, un cycle à 8 chaînons avec un atome de phosphore (Phosphocine **XV**). Cette famille pourrait être synthétisée par le biais d'une diformylation suivie d'un couplage de McMurry. Ce type de cycles à 8 chaînons incorporant un atome de phosphore étant très peu décrit, la réactivité de l'atome de phosphore avec des modifications organiques et organométalliques pourra être testée. Le **chapitre 3** décrit la synthèse des analogues phosphorés du viologène possédant deux vagues réversibles en réduction. Il serait intéressant de synthétiser des composés phosphorés plus riches en électrons (diphosphapyrène **XVI**) possédant deux vagues réversibles en oxydation afin d'en étudier les propriétés électrochromiques. La nouvelle méthode de synthèse développée dans le **chapitre 4** pourrait permettre de synthétiser ce type de composé. Cette méthode offre également des synthons adaptés à la formation d'HAPs plus étendus. Subséquemment, le composé **XVII** pourrait être synthétisé en effectuant une réaction de Scholl sur les phospho[5]héliènes **68a-b** afin d'étudier l'impact de cette fermeture de cycle sur les propriétés optoélectroniques.



**Figure 117 : Perspectives de synthèse**





## Résumé

Ce manuscrit décrit la synthèse et les caractérisations physico-chimiques de nouveaux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) incorporant des atomes de phosphore, de silicium et de germanium. Le premier chapitre est axé sur la synthèse d'une nouvelle famille de HAPs incorporant des hétérocycles à 7 chaînons. L'insertion de ce type de cycle dans un HAP, phosphoré ou germylé, n'avait jamais été décrite auparavant. Les bonnes propriétés optoélectroniques des phosphépines ont permis une insertion dans une diode électroluminescente organique (OLED) bleue. Le second chapitre traite de la synthèse de deux familles d'hétérocycles à 6 et à 9 chaînons à partir des mêmes précurseurs (bromoaryl)diphénylphosphines. Les deux méthodes permettent l'activation de la position en ortho du phosphore. En conséquence, une arylation directe palladocatalysée a mené aux cycles à 6 chaînons (Phosphaphénalènes) et une dilithiation suivie d'une disubstitution a mené aux cycles à 9 (Phosphonines). Dans le chapitre 3, deux familles d'HAPs dihétéroatomiques ont été synthétisées. La première incorpore des cycles à 6 chaînons avec des atomes de phosphore (Bisphosphoniums) et la seconde des atomes de silicium (Disilines). Pour les bisphosphoniums, les différents états d'oxydations ont été étudiés en spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) et en spectro-électrochimie montrant ainsi que ces composés possèdent des propriétés analogues à celles des viologènes. Les silines ont quant à elles des propriétés optoélectroniques adaptées à une insertion dans des OLEDs. Le dernier chapitre concerne la synthèse de composés hétérocycliques à 5 ou 6 chaînons incorporant un ylure de phosphore. Ces hétérocycles phosphorés ont été obtenus à l'aide d'une réaction pallado-catalysée faisant intervenir un ylure de phosphore comme nucléophile. L'étude préliminaire de leurs propriétés optiques et rédox laissent entrevoir un fort potentiel dans le domaine de l'optoélectronique.

Mots-clés : HAP, hétérocycles, phosphore, silicium, germanium, propriétés optoélectroniques, dispositifs optoélectroniques

## Abstract

This manuscript reports the synthesis and the physico-chemical characterization of new Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) including phosphorus, silicon and germanium atoms. The first chapter is focused on the synthesis of a novel family of PAHs incorporating seven membered ring heterocycles. The phosphorus or germanium seven membered ring insertions in PAHs have never been reported. The suitable optoelectronic properties of these phosphepines allowed an insertion in a blue-emitting Organic Light Emitting Diode (OLED). The second chapter deals with the synthesis of two families obtained from the same precursors (bromoaryl)diphenylphosphines. Both methods allow the activation of the phosphorus ortho position. As a result, Pd-catalyzed direct arylation led to the 6 membered ring and a dilithiation followed by a disubstitution led to the 9 membered rings (Phosphonines). In chapter 3, two families of diheteroatomic PAHs were synthesized. The first one includes 6-membered rings incorporating cationic phosphorus atoms (Bisphosphoniums) and the second incorporating silicons (Disilines). The multi-stage redox properties of bisphosphoniums were investigated in Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy and in spectro-electrochemistry highlighting that these compounds behave as viologens. The last chapter is about the synthesis of heterocyclic compounds incorporating phosphorus ylide. These heterocycles were obtained with a Pd-catalyzed cyclization using phosphorus ylide as nucleophilic moiety. Such compounds appeared as suitable  $\pi$ -systems for further incorporation into optoelectronic devices.

Keywords: PAH, heterocycles, phosphorus, silicon, germanium, optoelectronic properties, optoelectronic devices